



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DE MATERIAIS

WILLIANE DA SILVA FREITAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS ANFIFÍLICOS À BASE DE
ACRILAMIDA E ÓLEO DE GIRASSOL DESTINADOS A REMOÇÃO DE
PETRÓLEO

FORTALEZA

2017

WILLIANE DA SILVA FREITAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS ANFIFÍLICOS À BASE DE
ACRILAMIDA E ÓLEO DE GIRASSOL DESTINADOS A REMOÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F938s Freitas, Williane da Silva.
Síntese e caracterização de aerogéis anfífilos à base de acrilamida e óleo de girassol destinados a remoção de petróleo / Williane da Silva Freitas. – 2017.
162 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa.

1. aerogéis anfífilos. 2. remoção de petróleo. 3. acrilamida. 4. óleo de girassol. I. Título.

CDD 620.11

WILLIANE DA SILVA FREITAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGÉIS ANFIFÍLICOS À BASE DE
ACRILAMIDA E ÓLEO DE GIRASSOL DESTINADOS A REMOÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestra em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais.

Aprovada em: 21 / 08 / 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Carlos Alberto Cáceres Coaquira

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Prof. Dr. Francisco Helder Almeida Rodrigues

Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

Aos meus amados pais, Gilberto e Joseneide Freitas, em nome de todo amor e força que me concederam ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Senhor Jesus, que em Seu infinito amor tem me iluminado e dado forças para lutar por todos os meus sonhos.

Agradeço às minhas raízes, meus avós paternos (*in memorian*) que não pude conhecer mas que me deram um pai forte, amigo e sonhador que sempre me ajudou em tudo!... Às minhas avós e ao meu avô maternos (*in memorian*), que me presentearam com uma mãe doce, companheira, protetora e amiga.

A meus amados pais, Gilberto e Joseneide Freitas, pelo amor refletido em cuidados, proteção, renúncias e palavras de encorajamento ao longo de minha vida, contribuindo na transformação da minha realidade. Minha gratidão por me fortalecerem em amor, mesmo quando a distância e/ou as circunstâncias são desafiadoras.

À minha querida irmã Gessica Freitas, por toda força e carinho demonstrados, pelas conversas e brincadeiras que aliviaram minha tensão em momentos tão difíceis... Agradeço por existir em minha vida e regá-la com muita alegria.

Ao meu noivo, Maurício Façanha, por seu amor e generosidade, pelo forte amparo desde o início dessa jornada, pelos diálogos que me encorajaram e ensinaram a perceber a realidade através de possibilidades mais otimistas.

À minha sogra e amiga que aluguei como mãe, Maria Maura, pela acolhida, cuidado e orações que me deram força para seguir sempre em frente!

À minha querida professora e orientadora, Judith Pessoa de Andrade Feitosa, profissional de perspectiva, dedicada e criativa, pelo empenho e atenção com que me conduziu e contribuiu intensamente na realização desse trabalho.

Agradeço também pela compreensão diante dos momentos atribulados em que vivi nos últimos meses. Tomarei como exemplo para minha vida pessoal e profissional suas características que a definem sobretudo como uma grande mulher.

Aos professores Lindberg Gonçalves, Igor Vasconcelos, Cleiton Carvalho, da pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e à professora Regina de Paula, da pós-graduação em Química, pelos conhecimentos partilhados e pela dedicação, que me ajudaram a consolidar todo o aprendizado adquirido nesse período enquanto aluna de mestrado.

Aos professores membros da banca examinadora, Carlos Alberto Cáceres Coaquira e Francisco Helder Almeida Rodrigues, pela disponibilidade e contribuições.

À Maslândia Nogueira, pela acolhida no Labpol, pelo carinho, atenção e auxílio no estágio inicial deste trabalho. Seu companheirismo e dedicação me ajudaram a superar muitos desafios.

Aos colegas da Engenharia e Ciências de Materiais: Marlizia, Ticiane, Marina, Stefane, Eudasio, Gilvane, Janilson, Renê, Paulo e Daut, pela força e companhia nas horas intensas de estudo, que me ajudaram a superar os desafios do semestre 2015.1.

À Rayane Rodrigues, amiga e companheira nos vários momentos que marcaram essa caminhada, sua amizade é um presente de Deus que sempre guardarei com amor.

Aos amigos que as vivências no Labpol me proporcionaram: Aline, Natália, Venícius, Everton, Laís, Marcos, Fabrício, Maria, José, Kayena, Rodrigo, Ana Rosa, Leônia, Fernanda, Mayrla Lima, Carol, Hudson e Wesley (Café).

Agradeço por todo tempo, carinho e atenção concedidos, pelas gentilezas marcadas pelo auxílio nas tarefas, pelas conversas durante os cafés “espertos” que abasteceram muitos dias de trabalho. Agradeço também a companhia no ir e vir à Universidade, até nos fins de semana, na caminhada rumo à IEF, onde encontrei novos amigos e partilhei o amor de Cristo. Acredito na força da fraternidade e sempre os guardarei em meu coração.

À Elis Cristina e Nadia Aline, pela disponibilidade e auxílio na realização das análises por infravermelho.

À Teresa Lima, do laboratório de termoanálise da UFC, por toda contribuição na realização das análises termogravimétricas.

Ao NUTEC, pelas análises físico-químicas do óleo vegetal utilizado neste trabalho.

À Central Analítica da UFC, pela realização das micrografias.

Ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL) da UFC, pelas análises de densidade dos derivados de petróleo.

À Petrobras, especificamente à estação coletora de petróleo de Alto do Rodrigues (RN) pelo petróleo gentilmente cedido para realização dos ensaios de sorção.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

Ao INOMAT/CNPq, pelo suporte financeiro.

“[...] Não podemos esperar construir um mundo melhor sem melhorar o indivíduo. Com este objetivo em mente, cada um de nós deve trabalhar em direção ao seu desenvolvimento máximo, ao mesmo tempo aceitando sua parte na responsabilidade na vida geral da humanidade - nosso dever particular sendo o de ajudar aqueles aos quais sentimos que podemos ser mais úteis. [...]”

Marie Curie

RESUMO

Devido à crescente exploração do petróleo, volumes elevados dessa matéria-prima têm sido transportados frequentemente pelo mar. Em consequência, são relatados inúmeros acidentes envolvendo derramamentos, que agridem significativamente a fauna e flora desse meio, além da atmosfera. Tradicionalmente são utilizados equipamentos e materiais para contenção e remoção mecânica de petróleo, tais como: vertedouros e *skimmers*, de baixa seletividade e eficiência de remoção (de 10 a 15%) e sorventes como mantas e barreiras. A fim de contribuir com uma alternativa ambientalmente menos agressiva, que alie eficiência de remoção e menor custo de produção, é proposta a síntese de aerogéis poliméricos de caráter anfifílico, quimicamente reticulados, derivados da acrilamida (monômero hidrofílico) e óleo de girassol refinado (OG). Aerogéis são materiais que podem derivar de géis, cuja fase contínua é substituída por ar, durante um processo de secagem específico. Dentre as propriedades mais características, destacam-se a baixa densidade e elevada área superficial. Os polímeros anfifílicos são estruturalmente constituídos por segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, que lhes conferem capacidade de interação com meios polares e apolares. Para obtenção dos aerogéis foi adotada a técnica de copolimerização micelar, na qual monômeros de caráter hidrofílico são polimerizados em fase aquosa (contínua), sendo responsáveis pela incorporação das espécies hidrofóbicas contidas no interior das micelas formadas pela ação de um surfactante, resultando na formação de um copolímero. A síntese e otimização dos aerogéis foram baseadas em variações dos teores de: OG, surfactante, reticulante e dos iniciadores. As análises físico-químicas do OG mostraram seu elevado teor de derivados de ácido graxo insaturados, indicando seu potencial como fonte de espécies lipofílicas reativas. Suas características físicas e químicas estão em conformidade com as normas estabelecidas pelos órgãos de regulamentação. As análises por FTIR e CHNS revelam a presença do OG na matriz polimérica dos aerogéis. Os ensaios de sorção em hexano ao longo de 2 h permitiram identificar um melhor desempenho para o aerogel AMOG34-2R:8I-30, sintetizado a partir de 34,4 % m/m de OG, 0,4 mol % de reticulante, 8 vezes a quantidade de partida "I" dos iniciadores e 30 vezes a CMC do SDS. Mediante estudos por UV-Vis foi determinado um teor em torno de 7 % m/m de espécies hidrofóbicas em relação à acrilamida. As imagens obtidas por MEV revelaram uma estrutura macroporosa que influenciou na baixa densidade ($0,032 \text{ g.cm}^{-3}$) obtida para o aerogel. Nos ensaios de sorção em hexano, octano, tolueno, gasolina, querosene e diesel, observou-se desempenhos notáveis com alguns valores superiores aos reportados na literatura para materiais sorventes avançados. A capacidade de sorção (CS) segundo o ensaio de longa duração estabelecido pela ASTM-F726-12, utilizando óleo de bomba usado e petróleo, foi respectivamente de 58 e 115 % superior à da manta comercial de PP. Em água do mar simulada e água destilada, a CS foi inferior à observada em petróleo, no tempo de saturação de 15 min. O aerogel otimizado evidenciou considerável potencial para a aplicação proposta e desempenho superior ao de um dos materiais sorventes 100 % sintético mais utilizados.

Palavras-chave: aerogéis anfifílicos. remoção de petróleo. acrilamida. óleo de girassol.

ABSTRACT

Due to the increasing exploration of oil, high volumes of this raw material have often been transported by sea. Consequently, several accidents involving its spill have been reported, which affects significantly the fauna and flora, besides the atmosphere. Traditionally, equipment and materials for containment and mechanical removal of spilled oil are used, such as: spillways and skimmers, of low selectivity and removal efficiency (from 10 to 15 %), and sorbents such as blankets and barriers. In order to contribute to an environmentally less aggressive alternative that combine removal efficiency and lower cost of production, is proposed the synthesis of chemically crosslinked amphiphilic polymer aerogels derived from acrylamide (hydrophilic monomer) and refined sunflower oil (SO). Aerogels are materials which can be derived from gels, whose continuous phase is replaced by air during a specific drying process. Among the most characteristic properties, the low density and high surface area stand out. The amphiphilic polymers are structurally constituted by hydrophilic and hydrophobic segments, which confers them the ability to interact with polar and nonpolar means. In order to obtain aerogels, the micellar copolymerization technique was adopted, in which hydrophilic monomers are polymerized in the aqueous phase (continuous) which are responsible for the incorporation of the hydrophobic species contained in the micelles formed by the action of a surfactant, resulting in formation of a copolymer. The aerogels synthesis and optimization were based on variations of: SO, surfactant, crosslinker and initiators. The physicochemical analyzes of SO have shown a high content of unsaturated fatty acid derivatives, indicating their potential as a source of reactive lipophilic species. Its physical and chemical characteristics are in compliance with the standards established by regulatory bodies. The FTIR and CHNS analysis reveal the presence of SO in the aerogels polymer matrix. The sorption tests using hexane over 2 h allowed to identify better performance for the aerogel AMOG34-2R:8I-30, synthesized from 34,4 % m/m of SO, 0,4 mol % of crosslinker, 8 times the starting amount "I" of the initiators and 30 times the CMC of SDS. From UV-Vis study was determined the content around 7 % m/m of hydrophobic species related to acrylamide. The images obtained by SEM revealed a macroporous structure that influenced the low density ($0,032 \text{ g.cm}^{-3}$) obtained for the aerogel. In the sorption tests using hexane, octane, toluene, gasoline, kerosene and diesel, were observed remarkable performances with some higher values than those reported in the literature to advanced sorbent materials. The sorption capacity (SC) according to the long-term test established by ASTM-F726-12 using pump oil and petroleum, were about 58 and 115 % higher than that of commercial PP blanket. In simulated sea water and distilled water the SC was lower than that observed in petroleum, to the saturation time of 15 min. The optimized aerogel showed a notable potential for the proposed application and superior performance to one of the most used 100 % synthetic sorbent materials.

Keywords: amphiphilic aerogels. oil removal. acrylamide. sunflower oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Intemperização de petróleo derramado no mar	32
Figura 2 –	Mantas, travesseiros e barreiras absorventes de óleo e outros poluentes	33
Figura 3 –	Materiais para contenção e remoção de petróleo: barreira de contenção conjugada à absorvente (a); barreira de contenção e mantas absorventes (b); travesseiro absorvente com revestimento plástico (c)	34
Figura 4 –	Iniciação via radicais livres a partir da decomposição térmica do $K_2S_2O_8$	36
Figura 5 –	Esquema para mecanismo de poliadicação via radicais livres.....	37
Figura 6 –	Representação da copolimerização micelar: (a) antes da copolimerização; (b) rede anfifílica formada e interação com o surfactante após a síntese	42
Figura 7 –	Distribuição do número de monômeros hidrofóbicos por micela na microestrutura copolímero.....	44
Figura 8 –	Intumescimento da rede polimérica de um hidrogel	45
Figura 9 –	Representação esquemática do processo de criosecação/liofilização de um gel para obtenção de um aerogel.....	48
Figura 10 –	Estrutura molecular da poliacrilamida reticulada com MBA	49
Figura 11 –	Triglicerídeo derivado dos ácidos graxos: linoléico (verde), α -linolênico (vermelho) e oléico (azul).	51
Figura 12 –	Estrutura molecular do (SDS) (a) e modelo de micela esférica (b).....	52
Figura 13 –	Mecanismo de iniciação do sistema persulfato de amônio/TEMED	53
Figura 14 –	Esquema representativo para as etapas de síntese dos aerogéis: AM (Acrilamida); SDS (Surfactante); MH (Monômero Hidrofóbico); MBA (reticulante); KPS +TEMED (iniciadores)	61
Figura 15 –	Gel AMOG34-2R:8I, pós síntese (a) e pós liofilização (b)	61
Figura 16 –	Sistema utilizado nos ensaios de sorção dos aerogéis pelo método do cadinho úmido	66
Figura 17 –	Imagem ilustrando o ensaio de sorção em petróleo, segundo o método ASTM-F726-12 também adotados nos ensaios em óleo de bomba usado, água destilada e água do mar simulada	67
Figura 18 –	Três principais etapas para obtenção do aerogel após a síntese do gel precursor.....	69

Figura 19 – Triglicerídeo derivado do ácido linoléico (a) e (c), e oléico (b), que representam respectivamente, 63 e 27 % m/m do óleo de girassol de marca Salada [®]	76
Figura 20 – Espectros FTIR dos aerogéis do tipo AMOGn-2R:8I-30, do aerogel PAM-1R:1I, do SDS e do óleo de girassol	77
Figura 21 – Gráfico da viscosidade aparente de soluções de poliacrilamida hidrofobicamente modificada em diferentes graus de substituição como função do tensoativo (SDS) utilizado na síntese do copolímero.....	80
Figura 22 – Espectros FTIR dos aerogéis AMOG34-1R:8I-30 e AMOG34-1R:1I-30	81
Figura 23 – Espectros dos aerogéis AMOG34-nR:8I-30, com teor de reticulante que corresponde em mol % à 0,6 (3R); 0,4 (2R); 0,2 (1R)	83
Figura 24 – Espetros FTIR dos aerogéis anfífilicos do tipo AMOG34-2R:8I-n sintetizados a partir de 50, 30 e 10 vezes a CMC do SDS	85
Figura 25 – Espectro FTIR da manta de polipropileno (PP) comercializada como sorvente de petróleo e derivados.....	87
Figura 26 – Estudo da CS em função do teor de iniciadores utilizado na síntese dos aerogéis com 34,40 % (m/m) de OG, 0,2 mol % de reticulante (MBA) e 30 x a CMC do surfactante SDS	91
Figura 27 – Estudo da CS em função do teor de reticulante (MBA) utilizado na síntese dos aerogéis com 34,40 % (m/m) de OG, 8 vezes o teor de partida para os iniciadores e, 30 x a CMC do surfactante SDS	93
Figura 28 – Estudo da CS em função do teor de óleo de girassol (OG) utilizado na síntese dos aerogéis com reticulação de 0, 2 mol % (2R), 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I), 30 x a CMC do surfactante SDS.....	94
Figura 29 – Estudo da CS em função do teor de surfactante (SDS) utilizado nas sínteses dos aerogéis com 34,43 % (m/m) de OG, 2 vezes o teor de reticulante (2R = 0,4 mol %) e 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I).	96
Figura 30 – Estudo da capacidade de sorção em hexano dos aerogéis sintetizados a partir de 34,40 % m/m de OG, reticulação de 0,2 mol % (1R), 30 vezes a CMC do SDS e, variações do teor de iniciadores, em 1 e 8 vezes o teor de partida I	97

Figura 31 –	Estudo da CS em função do teor de reticulante (MBA) utilizado na síntese dos aerogéis com 34,40 % (m/m) de OG, 8 vezes o teor de partida para os iniciadores e, 30 x a CMC do surfactante SDS	98
Figura 32 –	Estudo da CS em função do teor de óleo de girassol (OG) utilizado na síntese dos aerogéis com reticulação de 0,2 mol % (2R), 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I), 30 x a CMC do surfactante SDS	99
Figura 33 –	Estudo da capacidade de sorção em função do teor de SDS utilizado na síntese dos aerogéis obtidos a partir de 34,40 % (m/m) de OG, reticulação de 0,2 mol % (2R) e 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I).....	100
Figura 34 –	Estudo da capacidade de sorção do aerogel AMOG34-2R:8I-30 em derivados do petróleo, ao longo de 72 h	102
Figura 35 –	Capacidade de sorção do AMOG34-2R:8I-30 em derivados do petróleo no tempo de contato correspondente a 72 h	103
Figura 36 –	Capacidade de sorção em óleo de bomba usado do AMOG34-2R:8I-30 e manta comercial de polipropileno (PP)	106
Figura 37 –	Capacidade de sorção em petróleo do aerogel AMOG34-2R:8I-30 e manta comercial de polipropileno (PP)	108
Figura 38 –	Manta de PP (a) e aerogel AMOG34-2R:8I-30 antes e após ensaio de sorção de curta duração (b) e (c) respectivamente	108
Figura 39 –	Capacidade de sorção em água do mar simulada da manta comercial de polipropileno (PP) e do aerogel AMOG34-2R:8I-30	110
Figura 40 –	Capacidade de sorção em água destilada da manta de polipropileno (PP) e do aerogel AMOG34-2R:8I-30	111
Figura 41 –	Capacidade de sorção após 72 h de contato em relação ao tipo e densidade do solvente	112
Figura 42 –	Aerogel de poliacrilamida (PAM-2R:8I-30) utilizado como branco do aerogel com melhor desempenho de sorção	116
Figura 43 –	Aerogel AMOG34-1R:8I-30, sintetizado como teor de partida (1R = 0,2 mol %) para o agente reticulante MBA	117
Figura 44 –	Aerogel AMOG34-2R:8I-30, sintetizado com duas vezes o teor de partida (2R = 0,4 mol %) para o agente reticulante MBA	119
Figura 45 –	Aerogel AMOG34-3R:8I-30, sintetizado com três vezes o teor de partida (3R = 0,6 mol %) para o agente reticulante MBA	120

Figura 46 – Aerogel AMOG21-2R:8I-30, que representa o menor teor de óleo de girassol (21,05 % m/m) utilizado nas sínteses dos aerogéis anfifílicos	122
Figura 47 – Aerogel AMOG57-2R:8I-30, que representa o maior teor de óleo de girassol (56,79 % m/m) utilizado nas sínteses dos aerogéis anfifílicos	123
Figura 48 – Cilindros dos aerogéis PAM-2R:8I-30 (a); AMOG21 (b), AMOG34 (c) e AMOG57 (d) com denominação 2R:8I-30; AMOG34-1R:8I-30 (e); AMOG34-3R:8I-30 (f); AMOG34-2R:8I-10 (g) e AMOG34-2R:8I-30 (h) com base e altura expressas em cm	125
Figura 49 – Flutuabilidade do aerogel AMOG34-2R:8I-30 em sistema hexano/água destilada	129
Figura 50 – Conjunto de imagens que indicam a baixa densidade do aerogel anfifílico AMOG34-2R:8I-30	130
Figura 51 – Proposta da distribuição dos triglicerídeos na estrutura do copolímero	131
Figura 52 – Espectros de absorção no UV-Vis para soluções de óleo de girassol/octano em diferentes concentrações medidas em ppm (v/v), usados para construção da curva de calibração	132
Figura 53 – Curva de calibração obtida a partir da leitura das absorbâncias de oito soluções em duplicata	133
Figura 54 – Espectros de absorção no UV-Vis das soluções resultantes da lavagem em octano, para as amostras 1 (a) e 2 (b) do aerogel AMOG34-2R:8I-30	133
Figura 55 – Liberação de óleo de girassol em função do tempo: médias das concentrações calculadas a partir da análise por UV-Vis	134
Figura 56 – Espectros FTIR das amostras 1 e 2 do aerogel AMOG34-2R:8I-30, lavadas (L) em octano, respectivamente; espectro do referido aerogel não-lavado (NL); espectro do aerogel de poliacrilamida (PAM-1R:1I); espectro do SDS e do óleo de girassol (OG)	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Panorama das operações realizadas por navios petroleiros e da intensidade de risco associadas	25
Tabela 2 –	Quantidades em massa para reagentes sólidos e em volume para reagentes líquidos utilizados nas sínteses dos aerogéis avaliados neste trabalho	62
Tabela 3 –	Teor de sais para o preparo de 1L de água do mar simulada	67
Tabela 4 –	Composição de óleos comerciais de girassol, milho e soja	70
Tabela 5 –	Teores de acrilamida e óleo de girassol utilizados nas sínteses dos aerogéis.	71
Tabela 6 –	Dados obtidos a partir do procedimento de determinação do índice de acidez	72
Tabela 7 –	Dados obtidos a partir do experimento para determinação do índice de iodo.	73
Tabela 8 –	Dados obtidos a partir do experimento para determinação do teor de umidade	73
Tabela 9 –	Composição em ácidos graxos para óleos de girassol refinados	74
Tabela 10 –	Teor de ácidos graxos insaturados em cada porcentagem m/m de OG utilizada nas sínteses dos aerogéis anfílicos e razão molar de insaturações monômero hidrofílico/espécies hidrofóbicas insaturadas	75
Tabela 11 –	Atribuições das bandas para os espectros dos materiais representados na Figura 20	79
Tabela 12 –	Atribuições das bandas para os espectros dos materiais representados nas Figuras 22 e 23	84
Tabela 13 –	Atribuições das bandas nos espectros dos materiais representados na Figura 24	86
Tabela 14 –	Composição elementar de C, H, N e S para uma amostra do AMOG34 e AMOG57	88
Tabela 15 –	Comparação entre os valores teóricos e experimentais referentes às porcentagens de AM, SDS e OG nas amostras de aerogel	90
Tabela 16 –	Valores da capacidade de sorção dos aerogéis do tipo AMOG, sintetizados a partir de 34,40 % m/m de OG, reticulação de 0,2 mol % (1R), 30 vezes a CMC do SDS e, variações do teor de iniciadores, entre 1 e 10 vezes o teor de partida I	91

Tabela 17 –	Capacidade de sorção em hexano após 2 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de reticulante (MBA) sobre a CS	94
Tabela 18 –	Valores da capacidade de sorção dos aerogéis do tipo AMOG, sintetizados com reticulação de 0,2 mol % (2R), sistema de iniciação 8I e 30 x a CMC do SDS, variando-se o teor de óleo em 21, 34, 44 e 57 % m/m	95
Tabela 19 –	Capacidade de sorção em hexano após 2 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de SDS sobre a CS	96
Tabela 20 –	Capacidade de sorção em hexano após 24 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de OG sobre a CS	100
Tabela 21 –	Capacidade de sorção em hexano após 24 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de SDS sobre a CS	101
Tabela 22 –	Capacidade de sorção do aerogel AMOG34-2R:8I-30 em óleos e solventes orgânicos após 72 h de contato e comparativo com a CS máxima de outros tipos de materiais sorventes	103
Tabela 23 –	Densidade a 25 ° C, dos derivados do petróleo utilizados nos ensaios de sorção	113
Tabela 24 –	Valores de densidade obtidos para os aerogéis que representam as variações do teor de reticulante, óleo de girassol e surfactante	127
Tabela 25 –	Absorbâncias em 269 nm e as respectivas concentrações para os sistemas 1 e 2	134
Tabela 26 –	Dados utilizados na quantificação do volume total de solução incluindo o volume de octano sorvido pelas amostras de aerogel	135
Tabela 27 –	Dados utilizados na quantificação de OG liberado a partir das amostras de aerogel 1 e 2	135
Tabela 28 –	Determinação das massas das amostras do aerogel AMOG34-2R:8I-30 antes e após lavagem em octano	136
Tabela 29 –	Dados obtidos pela integração das áreas das bandas $\nu(\text{C-H})$ de grupos CH_3 e CH_2 e bandas $\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$ e do grupo $-\text{OSO}_3$ nos espectros do SDS e das amostras do aerogéis	138
Tabela 30 –	Porcentagem em massa de OG nas amostras de aerogel após lavagem em octano determinadas através de três métodos	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Acrilamida
AMOG	Aerogel anfifílico derivado de acrilamida e óleo de girassol
AMOG21	Aerogel anfifílico sintetizado com 21,05 % m/m de óleo de girassol
AMOG34	Aerogel anfifílico sintetizado com 34,40 % m/m de óleo de girassol
AMOG44	Aerogel anfifílico sintetizado com 44,15 % m/m de óleo de girassol
AMOG57	Aerogel anfifílico sintetizado com 56,79 % m/m de óleo de girassol
AGIs	Ácidos Graxos Insaturados
AGL	Ácidos Graxos Livres
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM-F726-12	<i>American Society for Testing and Materials</i> – Método de teste para desempenho de sorção de materiais sorventes de óleo (petróleo e derivados)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatografia Gasosa
CHNS	Análise Elementar do tipo Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
CMC	Concentração Micelar Crítica
CS	Capacidade de Sorção
DAGI	Derivado de Ácido Graxo Insaturado
DR	Densidade Relativa
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
I	Teor de partida adotado para os iniciadores TEMED e KPS
IA	Índice de Acidez
MBA	N,N'-metilenobisacrilamida
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OG	Óleo de Girassol
PAM	Poliacrilamida
PP	Polipropileno
R	Teor de partida adotado para o reticulante MBA
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível

- 10 10 vezes a concentração micelar crítica do surfactante SDS
- 30 30 vezes a concentração micelar crítica do surfactante SDS
- 50 50 vezes a concentração micelar crítica do surfactante SDS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Transporte marítimo de petróleo e seus derivados	24
2.2	Características do petróleo e seus derivados	27
2.2.1	<i>Composição</i>	27
2.2.2	<i>Propriedades físicas</i>	28
2.2.2.1	<i>Densidade relativa (DR)</i>	28
2.2.2.2	<i>Persistência</i>	28
2.2.2.3	<i>Viscosidade</i>	29
2.2.2.4	<i>Ponto de fulgor</i>	29
2.2.2.5	<i>Tensão superficial</i>	30
2.3	Derramamento de petróleo em ambientes marítimos: modificações através de processos naturais	30
2.4	Métodos de contenção e remoção de petróleo e seus derivados: derramamentos em ambientes aquáticos	32
2.4.1	<i>Materiais sorventes de óleo</i>	33
2.4.1.1	<i>Materiais poliméricos</i>	35
2.4.1.1.1	<i>Síntese de materiais poliméricos: reações de adição via radicais livres</i>	35
2.4.1.1.2	<i>Técnicas de polimerização</i>	37
2.4.1.1.2.1	Polimerização em massa	38
2.4.1.1.2.2	Polimerização em solução	38
2.4.1.1.2.3	Polimerização em suspensão	38
2.4.1.1.2.4	Polimerização em emulsão	39
2.4.1.1.2.5	Polimerização interfacial	40
2.5	Novos materiais destinados à sorção de óleos e substâncias contaminantes	40
2.6	Copolímeros anfífilicos	40
2.6.1	<i>Síntese de copolímeros anfífilicos</i>	41
2.7	Géis poliméricos	44
2.7.1	<i>Intumescimento em redes poliméricas</i>	45
2.8	Aerogéis	46

2.9	Aerogéis anfílicos a base de óleo de girassol e acrilamida obtidos por copolimerização micelar	48
2.9.1	Segmento hidrofílico: acrilamida (AM)	48
2.9.2	Segmento hidrofóbico	50
2.9.3	Surfactante	51
2.9.4	Sistema de iniciação	52
3	OBJETIVOS	54
3.1	Objetivo geral	54
3.2	Objetivos específicos	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	Materiais	55
4.2	Seleção do óleo vegetal para síntese dos aerogéis anfílicos	55
4.3	Técnicas adotadas na caracterização dos materiais de partida e dos aerogéis	55
4.3.1	Análises físico-químicas para óleos vegetais	55
4.3.1.1	Densidade	56
4.3.1.2	Índice de acidez (IA)	56
4.3.1.3	Porcentagem de Ácidos Graxos Livres (% AGL)	57
4.3.1.4	Índice de Iodo pelo método de Wijs	57
4.3.1.5	Teor de umidade	58
4.3.2	Cromatografia Gasosa (CG)	59
4.4	Síntese dos aerogéis	60
4.4.1	Procedimento	60
4.4.2	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	63
4.4.3	Análise elementar do tipo CHNS	63
4.4.3.1	Análise termogravimétrica	63
4.4.4	Análise do teor de óleo livre	64
4.4.4.1	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível (UV – Vis)	64
4.4.4.2	Análise da variação de massa das amostras de aerogel	65
4.4.4.3	Análise por FTIR dos aerogéis antes e após a lavagem em octano	65
4.4.5	Capacidade de sorção (CS) em massa de solvente por massa de aerogel (g/g)	65

4.4.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	68
4.4.7	<i>Densidade dos aerogéis</i>	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Seleção do óleo vegetal	70
5.2	Caracterização físico-química do óleo de girassol	71
5.2.1	<i>Densidade</i>	71
5.2.2	<i>Índice de acidez (IA)</i>	71
5.2.3	<i>Porcentagem de Ácidos Graxos Livres (% AGL)</i>	72
5.2.4	<i>Índice de Iodo</i>	72
5.2.5	<i>Teor de umidade</i>	73
5.3	Análise cromatográfica (CG)	74
5.4	Caracterização dos aerogéis anfífilicos por FTIR	77
5.4.1	<i>Variação do teor de óleo de girassol</i>	77
5.4.2	<i>Variação do teor de iniciadores</i>	81
5.4.3	<i>Variação do teor de reticulante</i>	82
5.4.4	<i>Variação do teor de surfactante</i>	85
5.5	Análise da manta comercial de polipropileno (PP)	87
5.6	Análise elementar (CHNS)	88
5.7	Capacidade de sorção (CS)	90
5.7.1	<i>Estudo inicial da CS para definição da melhor condição de síntese</i>	90
5.7.1.1	<i>Efeito do teor de iniciadores sobre a CS</i>	90
5.7.1.2	<i>Efeito do teor de reticulante sobre a CS</i>	92
5.7.1.3	<i>Efeito do teor de óleo de girassol sobre a CS</i>	94
5.7.1.4	<i>Efeito do teor de surfactante sobre a CS</i>	95
5.8	Ensaio de sorção em hexano segundo o método do cadinho úmido no intervalo de tempo entre 3 e 1440 min	97
5.8.1	<i>Variação do teor de iniciadores</i>	97
5.8.2	<i>Variação do teor de reticulante</i>	98
5.8.3	<i>Variação do teor de OG</i>	98
5.8.4	<i>Variação do teor de surfactante</i>	100
5.9	Ensaio de sorção segundo o método do cadinho úmido em derivados do petróleo: meio homogêneo e estático	102

5.10	Ensaio de sorção em meio homogêneo e estático segundo o método da ASTM F726-12	105
5.10.1	<i>Ensaio de sorção em óleo de bomba usado: curta e longa duração</i>	105
5.10.2	<i>Ensaio de sorção em petróleo: curta e longa duração</i>	107
5.10.3	<i>Ensaio de sorção em água do mar simulada: curta e longa duração</i>	109
5.10.4	<i>Ensaio de sorção em água destilada: curta e longa duração</i>	110
5.10.5	<i>Capacidade de sorção e densidade dos solventes</i>	112
5.10.6	<i>Análise morfológica</i>	113
5.10.7	<i>Densidade dos aerogéis</i>	125
5.10.8	<i>Estudo de liberação de OG a partir da matriz polimérica do aerogel AMOG2-2R:8I-30: espectroscopia de absorção no UV-Vis</i>	132
5.10.8.1	<i>Análise da variação de massa das amostras de aerogel</i>	136
5.10.8.2	<i>Análise por FTIR dos aerogéis antes e após a lavagem em octano</i>	137
6	SUMÁRIO DE RESULTADOS	143
7	CONCLUSÕES	147
	REFERÊNCIAS	148
	APÊNDICE A – CURVAS TG/DTG EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO DE AMOSTRAS DOS AEROGÉIS ANFIFÍLICOS AMOG34 E AMOG57-2R:8I-30, (A) E (B) RESPECTIVAMENTE, UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ÁGUA ABSORVIDOS	162

1 INTRODUÇÃO

O petróleo caracteriza-se como uma fonte de energia que tem movimentado significativamente a economia mundial. No Brasil foi estimado que a participação do segmento de petróleo e gás natural no PIB (Produto Interno Bruto, que mede a soma de riquezas produzidas no país) aumentou de 3 % em 2000 para 12 % em 2010 e chega a 13 % nos dias de hoje (BRASIL, 2016). Trata-se de uma matéria prima para diversos combustíveis e produtos industriais como a gasolina, óleo diesel, querosene de aviação, parafina, nafta petroquímica, tecidos, plásticos, entre outros. Segundo a Lei Federal 9.966 proposta em 28 de abril do ano 2000, o petróleo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos que podem representar mais de 90 % de sua composição e, em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos (BRASIL, 2000; CETESB, 2007; PINTO *et al.*, 2002).

Em nosso país, apenas no final da década de 60, foi descoberto que a maior parte das reservas de petróleo localizavam-se no mar, proporcionando forte impulso à produção de tecnologias para exploração *offshore* (COSTA *et al.*, 2007). No Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, de 2015, consta que, em 2014, a produção nacional apresentou elevação expressiva de 11,4 %, atingindo 822,9 milhões de barris (média de 2,3 milhões de barris/dia diante da produção média de 2 milhões de barris/dia em 2013). O Brasil ficou na 13^a colocação do ranking mundial de produtores de petróleo (BRASIL, 2015).

Como consequência da significativa demanda, os mares brasileiros tornaram-se os ambientes naturais mais expostos aos riscos de contaminação, devido a acidentes por derramamento, pois o modal aquaviário de transporte é o mais utilizado (SILVA, 2004). No período de 1996 à 2002, foram relatados um total de 76 acidentes, ocorridos com os navios da Frota Nacional de Petroleiros (FRONAPE). Entre os mais marcantes, destaca-se o vazamento de 4 milhões de litros de petróleo de um duto na Refinaria Presidente Getúlio Vargas nos anos 2000, que acarretou na contaminação de dois rios no estado do Paraná. Em março de 2001, a explosão e naufrágio da plataforma P-36, na Bacia de Campos, foi responsável pelo derrame de 350 m³ de petróleo no oceano, nas primeiras 24 h (BRASIL, 2001). No período compreendido entre 2008 e 2013, a Petrobras relatou um número de vazamentos que variou de 436 (2008) a 187 (2013) (BRASIL, 2014). Como exemplo desses vazamentos, tem-se o ocorrido em abril de 2013, o qual foi confirmado pela Petrobras Transporte (Transpetro), o derramamento de 3.500 L de óleo combustível, em uma das redes do píer do Terminal Aquaviário Almirante Barroso (Tebar), em São Sebastião (SP).

Diante dos acidentes mencionados é possível inferir que, tanto no processo de extração, quanto de transporte, há uma exposição considerável dos ecossistemas marinhos à situações de riscos, cuja gravidade dos impactos associados varia diante de diversos fatores, entre eles, a natureza do poluente, as características do ambiente poluído e tempo de exposição ao poluente. As alternativas mais comuns para remoção de grandes volumes de óleo em águas costeiras e oceânicas, fazem uso, por exemplo, de *skimmers* (coletores) a disco e vertedouros. Após esta fase de remoção, podem permanecer concentrações de óleo, que geralmente originam manchas menos espessas, mas que oferecem ainda risco toxicológico. Para reduzir ao máximo possível este problema, materiais sorventes, dispersantes químicos e biorremediação podem ser utilizados. Entretanto, essas técnicas são impraticáveis muitas vezes, pois podem apresentar custo elevado e/ou difícil remoção do material sorvente contendo o óleo, que inviabilizam sua aplicação (PAVÍA-SANDERS *et al.*, 2013).

Nos últimos anos, diversos avanços foram relatados no que diz respeito a produção de materiais inovadores para a separação de misturas óleo/água, são exemplos: esponja de grafeno de aspecto tridimensional (GUO *et al.*, 2016); esponja de poliuretana impregnada com carbono ativado (ABDOLMALEKI *et al.*, 2016); polialcoxissilanos reticulados com fenileno e álcoois de diversos comprimentos de cadeia hidrocarbônica (KIZIL *et al.*, 2016); poliisopreno modificado com poli(alquil acrilato) (KONGPARAKU *et al.*, 2016); fibras de polipropileno (LIU *et al.*, 2015), entre outros. Apesar do considerável desempenho obtido, o uso desses materiais em escala industrial pode ser em muitos casos inviável, devido a rotas sintéticas complexas e utilização de reagentes de alto custo, comprometendo, portanto, a relação custo-benefício desses recursos.

Desse modo, torna-se uma demanda que merece destaque, o estudo de materiais sorventes, que aliem eficiência, menor custo de produção e proporcionem o menor impacto ambiental possível ao ambiente poluído. Nesse contexto foi proposta neste trabalho a síntese de aerogéis anfifílicos do tipo sintético/natural, destinados à remoção de petróleo e derivados em ambientes aquáticos. Foram obtidos através da técnica de copolimerização micelar e são constituídos por espécies lipofílicas derivadas do óleo de girassol, uma fonte natural, renovável e de baixo custo e, do monômero acrilamida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Transporte marítimo de petróleo e seus derivados

O transporte de petróleo e seus derivados em território nacional está relacionado a importações e exportações, escoamento dos campos petrolíferos e distribuição de produtos. Para tanto, é feita uma integração dos seguintes meios e instalações: modais rodoviário, ferroviário, dutoviário, aquaviário e os terminais, sendo o transporte marítimo em navios petroleiros, o principal modal diante da grande exploração *offshore* (SILVA, 2004).

As atividades industriais de modo geral envolvem riscos que variam com o local, os equipamentos e/ou transportes para locomover a matéria prima, inerente a atividade. Tais riscos podem ser caracterizados como uma função da natureza do perigo atrelado à atividade desenvolvida, do potencial de exposição, características da população exposta, da probabilidade de ocorrência e sua magnitude (AMARO, 2005).

Segundo o Plano de emergência para derrames de hidrocarbonetos, da Frota Nacional de Petroleiros (FRONAPE), elaborado em 2002, o risco potencial de uma atividade pode ser definido como uma resultante da combinação entre o evento, a probabilidade de ocorrência e as possíveis consequências. O transporte de petróleo e derivados via navegação marítima oferece diversos riscos especialmente ecológicos que geralmente culminam em acidentes com derramamentos. Estes, agridem substancialmente os ambientes costeiros. Os possíveis danos à fauna e flora marinha, bem como à saúde humana, utilização das águas e de suas margens nas atividades industriais e de lazer, determinam quais as consequências dos derrames, pois variam conforme os tipos de agressão ao meio considerado (SILVA, 2004). Na Tabela 1 são apresentadas as principais operações nacionais ligadas à indústria do petróleo, passíveis da ocorrência de acidentes, bem como, uma breve avaliação da consequência e tipo de risco.

Tabela 1 – Panorama das operações realizadas por navios petroleiros e da intensidades de risco associadas.

Operação	Risco	Probabilidade	Consequências	Nível de risco	Observações
Carga de navio de alívio na Baía de Campos	Externo* ¹	Média	Muito reduzidas	Reduzido	Não é confirmado por relatos que as manchas tenham atingido a costa
Descarga ilícita no mar	Externo	Reduzida	Muito reduzidas	Reduzido	A causa consiste na falha de manobra nos tanques do navio durante sua operação
	Interno* ²	Reduzida	Reduzidas à médias	Reduzido à médio	
Colisões entre navios em áreas próximas ao litoral	Externo	Reduzida	Graves a muito graves (ao serem atingidas áreas costeiras)	Médio a elevado	Normalmente existe um intervalo entre o alarme e a chegada da deriva em áreas costeiras.
Colisões entre navios em áreas afastadas da costa	Externo	Reduzida	Graves (ao serem atingidas áreas costeiras)	Médio	
Encalhamento de navio	Externo	Reduzida	Graves a muito graves (dependendo da sensibilidade da costa)	Médio a elevado	Pode ser gerado um rompimento do casco do navio durante o período de encalhamento.
	Interno	Reduzida	Médias a graves	Médio	
Falhas no casco do navio	Externo	Reduzida	Reduzidas a muito graves	Reduzidos à elevado	Não ocorreu esse tipo de acidente com navios da FRONAPE. Falhas no casco podem resultar desde uma pequena fissura até a quebra do navio, partindo-o ao meio (maior gravidade). Não ocorreu esse tipo de acidente com os navios da FRONAPE. A quantidade vazada normalmente é pequena uma vez que os navios se encontram em águas calmas, sendo as fraturas, portanto, pequenas.
	Interno	Reduzida	Reduzidas	Reduzido	
Incêndios ou explosões	Externo	Reduzida	Média, graves a muito graves	Médio a elevado	Encontra-se entre os acidentes de maior impacto ambiental, que podem ocorrer em um terminal, pois, existe a possibilidade de grandes vazamentos e consequente combustão dos hidrocarbonetos do petróleo.
	Interno	Reduzida	Graves a muito graves	Elevado	
Carga ou descarga de navios em terminais	Interno	Média	Médias	Médio	São os casos mais comuns de incidentes em áreas portuárias. Acidentes de maiores probabilidades mas

					normalmente também os de menores consequências.
Operações de abastecimento: - Rompimento de mangote	Interno	Reduzida	Médias	Reduzido	As consequências são reduzidas pois, as vazões de abastecimento são normalmente pequenas.
- Vazamento em uniões	Interno	Reduzida	Reduzidas	Reduzido	Nestas condições, o nível de risco é reduzido.
- Transbordamento	Interno	Reduzida	Reduzidas	Reduzido	
Colisões entre navios	Interno	Reduzida	Reduzidas, médias ou muito graves	Reduzido a médio	A entrada de uma barra e a navegação em canais geram situações de risco considerável, tendo em vista a possibilidade de ocorrência de colisão de dois navios na barra ou no canal de acesso a um terminal ou porto. As consequências são graves ou muito graves se a colisão envolver um navio carregado e a quantidade derramada for elevada. É considerado de nível médio quando próximo a um porto, ou no interior dele, pois as operações de intervenção podem ser muito mais rápidas.
Colisões de navios com estruturas portuárias	Interno	Reduzida	Médias	Médio	Pode ocorrer durante a manobra em áreas restritas, com a possibilidade de erro de manobra ou avaria mecânica, chocar-se contra alguma estrutura portuária, rompendo o casco. Acidente que pode ser considerado frequente. Espera-se que o derrame geralmente não exceda 100 m ³ . Tende a ser eliminado com a gradual substituição da frota por embarcações de costado duplo.

*1 Em zonas exteriores às áreas dos terminais/ portos

*2 Em zonas interiores às áreas dos terminais/ portos

Fonte: adaptado de (FRONAPE, 2002, *apud* SILVA, 2004).

Os dados expostos na tabela acima, apesar de serem reportados em um documento produzido há alguns anos, fornece uma panorama genérico dos riscos envolvidos nas atividades de exploração e transporte de petróleo. Conforme descrito por Silva (2004), as falhas geradoras dos acidentes, encontram-se relacionadas na maioria dos casos, à

componentes como equipamentos, ação humana, excesso de carga, entre outros, sendo a falha humana a de maior reincidência.

2.2 Características do petróleo e seus derivados

O petróleo é constituído por uma mistura predominantemente de hidrocarbonetos que, podem representar mais de 90 % de sua composição e, em menor quantidade, de derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos (PINTO *et al.*, 2002). Trata-se de uma matéria-prima rica e diversificada, cujo número de componentes chega a mais de 40 mil substâncias, o que torna a referida mistura, complexa. Por esta razão, o processamento na indústria de refino, baseia-se em informações físico-químicas, como viscosidade, densidade e curva de destilação (NASCIMENTO *et al.*, 2011).

2.2.1 Composição

Os hidrocarbonetos do petróleo são agrupados em sete classes, conforme a disposição dos átomos de carbono e hidrogênio na estrutura da molécula, são estes: os *n-alcanos*, *alcanos ramificados ou parafinas*, que encontram-se, de maneira geral, em maior quantidade no petróleo; *Alcenos ou olefinas*, de cadeia normal e ramificada que podem estar ausentes ou em pequenas quantidades no petróleo, porém, apresentam-se em teor considerável nos produtos de refino obtidos do craqueamento, como exemplo, na gasolina; *Naftênicos/alcanos cíclicos*, de cadeia cíclica saturada, é considerada a segunda maior fração da maioria dos tipos de petróleo, apresenta toxicidade dependente da estrutura molecular e biodegradação lenta; *Aromáticos*, que embora estejam geralmente presente em pequenas quantidades com relação à outros componentes, é considerada a mais tóxica e de biodegradação lenta associada a efeitos crônicos e carcinogênicos. Os compostos constituídos por dois ou mais anéis aromáticos são denominados Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Estes também, são denominados Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs); Outras classes são os *Compostos sulfurados* e *Compostos nitrogenados*. Podem ser observados em destilados do gásóleo leve, como o diesel; *Compostos oxigenados*, que constituem os éteres e álcoois e, são geralmente adicionados à gasolina para reduzir as emissões automotivas Cada tipo de petróleo, embora seja essencialmente constituído pelos hidrocarbonetos mencionados, apresenta propriedades físicas distintas, pois diferentes teores de seus componentes podem

modificar por exemplo, a cor e odor do petróleo bruto (ANDRADE *et al.*, 2013; CETESB, 2007; VON MÜHLEN *et al.*, 2006).

2.2.2 Propriedades físicas

As características físicas e químicas do petróleo são valiosos indicativos do seu comportamento em um dado meio. Nos casos de derramamento de petróleo, o conhecimento de tais características é primordial para a escolha mais apropriada do método de limpeza e dos equipamentos, visto que o tempo de exposição ao óleo derramado afeta intensamente os ecossistemas envolvidos. As principais características a serem observadas são: densidade relativa, persistência, viscosidade, ponto de fulgor, solubilidade e tensão superficial.

2.2.2.1 Densidade Relativa (DR)

Consiste na comparação da densidade de uma amostra de óleo com a densidade da água pura. Grande parte dos tipos de petróleo e produtos refinados possuem (DR) menor que 1,0, com exceção de alguns tipos de óleos combustíveis (CETESB, 2007). A densidade relativa do petróleo é representada internacionalmente como grau API, escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute (API)*, juntamente com a *National Bureau of Standards* e utilizada para medir a densidade relativa de líquidos (U.S EIA, 2012). Pode ser calculada pela expressão:

$$\text{grau API} = \frac{141,5}{DR} - 131,5 \quad (1)$$

2.2.2.2 Persistência

Definida como o período de tempo em que o óleo vazado resiste à biodegradação entre outras ações do intemperismo. Em outras palavras, consiste no tempo de degradação de 50 % do óleo na superfície do mar. A persistência varia com as propriedades físicas predominantes no petróleo, condições climáticas e oceanográficas. Os óleos são geralmente divididos em não-persistentes e persistentes (POSSOBON, 2012; CETESB, 2007).

O grupo de óleos denominados *não-persistentes* abrange produtos leves de refino que tendem a ser completamente removidos do ambiente afetado por um processo natural.

Pode ser citada como exemplo, a gasolina, óleo leve que volatiliza entre 24 e 48 horas, gerando nuvens de vapores inflamáveis, com risco de incêndio e explosão. Assim, as ações de contenção e recolhimento da mancha formada são consideravelmente difíceis. Enquanto que, óleos *persistentes* são caracterizados por óleos crus e refinados, ou seja, componentes leves-médio-pesados, que não podem ser completamente removidos de um ambiente afetado sem intervenção das operações de limpeza. Tendem a permanecer nos costões, estruturas, sedimentos de praias ou manguezais, de seis a sete dias, até vários anos, dependendo do volume vazado, da agilidade da operação inicial de combate, do grau de energia e hidrodinamismo local (CETESB, 2007).

2.2.2.3 Viscosidade

Esta propriedade é definida como resistência do fluido ao escoamento. A temperatura em que o fluido se encontra, exerce influência direta sobre a viscosidade, pois, quanto maior a temperatura, mais comporta-se como líquido, com o aumento da energia cinética de suas moléculas, portanto, torna-se menos resistente ao movimento. Óleos mais densos apresentam maior viscosidade, o que dificulta seu espalhamento. Existem duas formas usuais para representar a referida propriedade, a primeira, a viscosidade dinâmica ou absoluta, cuja unidade no sistema internacional de unidades (SI) é o Newton.segundo/metro quadrado ($N.s/m^2$), equivalente ao Pascal.segundo (Pa.s) e a segunda, como viscosidade cinemática, na qual a unidade no SI é o milímetro quadrado/segundo (mm^2/s), é frequentemente expressa em Stokes (St) ou centiStokes (cSt), que equivale a mm^2/s (POSSOBON, 2012).

2.2.2.4 Ponto de fulgor

É definido como a temperatura na qual um líquido libera vapores em quantidade suficiente para que a mistura de vapor e ar, posterior à superfície livre, propague uma chama, mediante o contato com uma fonte de ignição. À medida que os componentes leves são dispersados ou se evaporam, o ponto de fulgor eleva-se, tornando o óleo menos perigoso durante as operações de limpeza (CETESB, 2007).

2.2.2.5 *Tensão superficial*

É definida como a força de atração entre as moléculas na superfície de um líquido, tal força e a viscosidade determinam a taxa de espalhamento na superfície da água ou do solo. Desse modo, diante da ocorrência de vazamento de óleos com baixa densidade relativa, à medida que a temperatura ambiente aumenta, também é aumentada a taxa de espalhamento, a tensão superficial tende a diminuir e são viabilizados os processos de degradação natural (CETESB, 2007).

2.3 Derramamento de petróleo em ambientes marítimos: modificações através de processos naturais

A compreensão dos danos causados devido à vazamentos, por exemplo, exige que sejam considerados os fatores que modificam o status do problema/acidente ocorrido, como as condições ambientais locais: correntes e ondas, os ventos, temperatura e intensidade luminosa, devido à sua contribuição para transformações físicas e químicas do petróleo derramado. Segundo informações contidas no manual de orientação para procedimentos de limpeza em ambientes costeiro contaminados por óleo, elaborado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) em 2007, tais fenômenos são definidos como intemperização, cujos processos envolvidos são descritos a seguir.

Espalhamento: a mancha de petróleo se espalha a partir da fonte, no sentido horizontal, na superfície da água, com auxílio da ação dos ventos, marés, ondas e correntezas, deslocando-se para áreas distantes com a possibilidade de atingir regiões sensíveis do mar.

Evaporação: consiste na passagem do estado líquido para o estado de vapor, dos componentes mais voláteis presentes na mancha de óleo. Este processo físico é favorecido em dias mais quentes, pela radiação solar e baixa umidade do ar.

Dissolução: ocorre com a solubilização de uma pequena fração de compostos (entre 2 e 5 % apenas). Em alguns tipos de petróleo, o processo é desfavorecido. Por exemplo, compostos menos persistentes, mais voláteis, tendem a evaporar antes da solubilização. Geralmente, as frações de hidrocarbonetos mais solúveis e com isso biodisponíveis, estão entre as mais tóxicas e, tendem a localizar-se próximos à superfície.

Dispersão natural: ocorre mediante a agitação do mar, do vento e das ondas, com a fragmentação da mancha em gotículas, tornando-se mais pronunciada nas 48 horas

posteriores ao derramamento. O processo é favorecido com a aplicação de dispersantes ou de forças mecânicas.

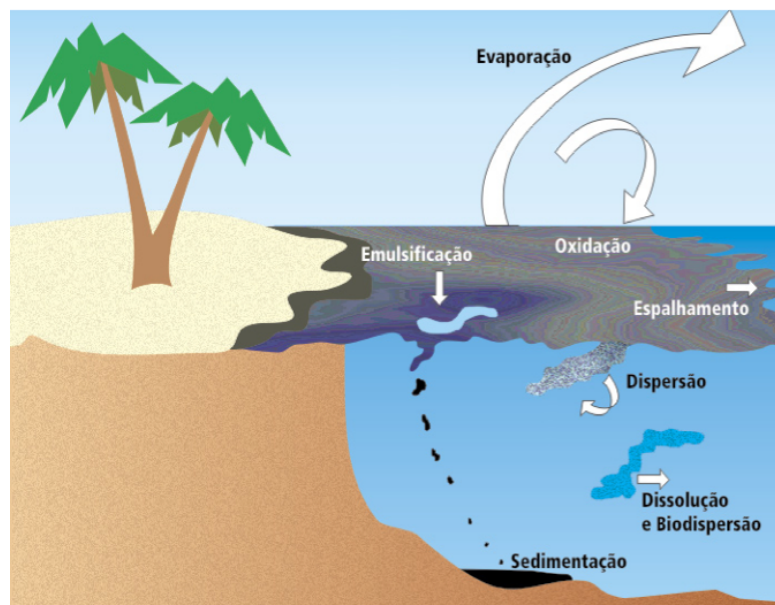
Emulsificação: processo no qual uma das fases da mistura líquida água do mar/petróleo, se dispersa na outra sob a forma de pequenas gotículas, dando origem a uma emulsão, geralmente do tipo água/óleo (A/O), em que a água é a fase dispersa e o óleo a contínua. Tais emulsões apresentam considerável estabilidade, pois a presença dos sais dissolvidos estabiliza as gotículas de água, com o aumento da força iônica, que reduz a atração eletrostática entre as gotículas e, portanto, a possibilidade de coalescência. Esse fenômeno ocorre mais intensamente entre as dez primeiras horas após o derramamento e os sete primeiros dias, e pode prolongar-se por até um ano (SCHEER *et al.*, 2007).

Oxidação ou foto-oxidação: ocorre por meio da ação da luz ultravioleta sobre a mancha de petróleo, aumentando a presença de oxigênio em seus constituintes e, tornando-os mais solúveis. Dessa forma, saem da superfície e passam para a coluna d'água (fluxo de água abaixo da superfície). Este processo inicia na primeira hora de contato e pode durar aproximadamente um mês.

Sedimentação: as frações do petróleo mais densas e de menor solubilidade em água tendem a agregar-se a partículas inorgânicas, ou materiais sólidos flutuantes, sejam eles detritos ou resíduos. Desse modo, tendem a migrar para o fundo do mar. Este processo é mais intenso nas primeiras horas, entretanto, pode durar de meses a um ano.

Biodegradação: as moléculas de hidrocarbonetos sofrem decomposição pela ação de fungos e bactérias presentes na biota marinha. Este processo ocorre na superfície do mar, na coluna d'água, nos sedimentos, costões, praias e manguezais. A Biodegradação é favorecida em ambientes nos quais existe uma certa disponibilidade de oxigênio, nutrientes e a temperatura da água é favorável (acima de 18 ° C) para seres do reino fungi e monera. A Figura 1 resume a ocorrência de todos os eventos naturais que caracterizam o intemperismo.

Figura 1 - Intemperização de petróleo derramado no mar.



Fonte: (CETESB, 2007).

Diante da reincidência e peculiaridades dos acidentes por derramamento foram desenvolvidas diversas tecnologias cuja utilização é consideravelmente difundida, para controle de derramamentos e remoção de petróleo e outros óleos combustíveis, conforme será abordado a seguir.

2.4 Métodos de contenção e remoção de petróleo e seus derivados: derramamentos em ambientes aquáticos

Os procedimentos de remoção do petróleo e seus derivados em ambientes aquáticos podem envolver a utilização de equipamentos e materiais específicos, entre os quais destacam-se: barreiras e cercas de contenção, recolhedores (bombas à vácuo, *skimmers* a disco e vertedouros), materiais absorventes, biorremediadores e agentes dispersantes (CETESB, 2007). A tendência do óleo se espalhar com a ação dos ventos, ondas e correntes, entre outros fenômenos resultantes do intemperismo, comprometem a limpeza eficiente, principalmente quando utilizados os métodos de remoção mecânica citados. Dificilmente a contenção e remoção de óleo em mar aberto alcançam proporção maior que 10 e 15 % do óleo derramado (FERRÃO, 2010). Tendo em vista que os materiais sintetizados neste trabalho são destinados à sorção de petróleo e outros compostos poluentes, a seguir serão brevemente abordados materiais com a referida finalidade.

2.4.1 Materiais sorventes de óleo

Sorventes são definidos como materiais utilizados para “recuperar” líquidos através de mecanismos de absorção, adsorção ou ambos (ASTM, 2012). Sendo a retenção do líquido, geralmente resultante de ambos os fenômenos. Os termos para descrever o fenômeno de sorção de óleos por materiais sorventes têm sido empregadas de modo equivocado em muitas pesquisas reportadas na literatura (BAZARGAN *et al.*, 2012).

Segundo um dos testes, o F716-09, propostos pela *American Society of Testing and Materials* (ASTM), para avaliação do desempenho de materiais sorventes, estes podem ser classificados como:

[...] Absorvente - um material que capta e retém um líquido distribuído através de sua estrutura molecular, causando o inchaço/intumescimento do material sólido (50 % ou mais). O absorvente é no mínimo 70 % insolúvel no excesso do líquido; Adsorvente – um material insolúvel que é recoberto por um líquido na sua superfície incluindo poros e capilaridades sem o inchaço do sólido maior do que 50 % no excesso do líquido [...] (ASTM, 2009, p.1, tradução nossa).

Diante dos aspectos mencionados anteriormente, torna-se aconselhável adotar um termo mais genérico para a interação de retenção no sistema sorvente-líquido, nos casos em que não se dispõe das informações que especificam o mecanismo (BAZARGAN *et al.*, 2012).

Os materiais sorventes podem ser classificados em sintéticos e naturais. Entre os naturais (orgânicos ou inorgânicos) são exemplos a turfa (JUCIKÈ *et al.*, 2015) e argilas como a vermiculita, utilizadas a granel (JIN *et al.*, 2005), bem como fibras vegetais (BONNIN *et al.*, 2003). Os sintéticos são representados principalmente por polímeros como: espumas de poliuretano, polietileno, polipropileno e fibras de náilon, geralmente utilizados sob a forma de mantas, travesseiros e barreiras (Figura 2). A capacidade de sorção é significativamente mais elevada que a observada para os materiais naturais. Entretanto, degradam-se lentamente gerando impactos ambientais negativos (CETESB, 2007).

Figura 2 – Mantas, travesseiros e barreiras absorventes de óleo e outros poluentes.



As barreiras ou cordões, travesseiros e mantas sintéticos podem ser utilizados individualmente ou de modo combinado, assegurando a contenção e absorção das manchas de óleo (exemplos na Figura 3). Esses recursos apresentam eficiência principalmente no recolhimento de manchas mais tênues (prateadas ou iridescentes) localizadas em canais, baías e enseadas. São muito úteis, também, em empoçamentos, pois agregam grande quantidade de óleo e são retirados com facilidade do ambiente. Os materiais absorventes naturais como vermiculita e perlita são eficientes mas, ao serem lançados a granel em grandes quantidades no ambiente podem causar impactos adicionais pelo recobrimento físico de organismos. Dependendo da dimensão dos grãos, podem afundar rapidamente conduzindo o petróleo para o sedimento (CETESB, 2007).

Figura 3 - Materiais para contenção e remoção de petróleo: barreira de contenção conjugada à absorvente (a); barreira de contenção e mantas absorventes (b); travesseiro absorvente com revestimento plástico (c).



Fonte: JBRAZ ENGENHARIA (2016).

Dentre os materiais sorventes mencionados no manual para procedimentos de limpeza em ambientes costeiro contaminados por óleo, proposto pela CETESB (2007) é destacado que:

[...] O uso de absorventes é um método útil, do ponto de vista ecológico, uma vez que aplicados corretamente causam mínimos prejuízos ambientais. A eficiência do método no recolhimento é boa para pequenas quantidades de óleo. Por isso, seu uso é mais adequado para etapas posteriores ao recolhimento mecânico ou eventualmente integrado à elas. [...]

Nos casos de vazamento de petróleo é imprescindível considerar as características dos ecossistemas afetados, os fenômenos naturais, como os previstos pelo intemperismo, além da combinação adequada dos recursos já mencionados. É necessário buscar, portanto, meios alternativos que possam contribuir para remoção dos poluentes, de modo a gerar os mínimos impactos aos ecossistema atingidos.

A partir das considerações anteriormente expostas, pode-se concluir que os absorventes caracterizam-se como alternativas de remoção de petróleo mais seletivas e eficientes em determinados cenários de derramamento, configurando-se como uma interessante vertente para o desenvolvimento de novos materiais dessa classe.

2.4.1.1 Materiais poliméricos

Polímeros podem ser definidos como materiais orgânicos ou inorgânicos cuja massa molar se encontra na ordem de 10^3 ou 10^6 e a estrutura é constituída por pequenas unidades de repetição denominadas meros. Trata-se de uma macromolécula, entretanto, a definição de macromolécula não está atrelada necessariamente à uma molécula grande constituída por tais unidades de repetição (CARNEVAROLO, 2007). Segundo o mesmo autor, a depender da natureza dos monômeros envolvidos, podem ser classificados em homopolímeros, copolímeros e terpolímeros. A seguir são ilustrados alguns exemplos das classes mencionadas.

Os *homopolímeros* apresentam cadeia principal formada por apenas um tipo de mero, pois derivam de um único monômero, diferentemente, nos *copolímeros*, dois monômeros de natureza diversa constituem a cadeia principal, cada um considerado comonômero da copolimerização (síntese que dá origem ao copolímero). A forma como os comonômeros são distribuídos ao longo da cadeia distingue-os em *copolímeros aleatórios*, não havendo sequência definida da disposição dos meros; *copolímeros alternados*, como o próprio nome sugere, a disposição na cadeia ocorre alternadamente e, *copolímeros em blocos*, nos quais grandes sequências de um tipo de mero encontram-se alternadas com grandes sequências de meros de outro tipo; *copolímeros de enxertia* ou *grafitizado* caracterizam-se por sua cadeia homopolimérica na qual são inseridas ramificações com monômeros de natureza diversa, por meio de ligações covalentes. Os *terpolímeros*, são constituídos por três meros diferentes. (CARNEVAROLO, 2007).

2.4.1.1.1 Síntese de materiais poliméricos: reações de adição via radicais livres

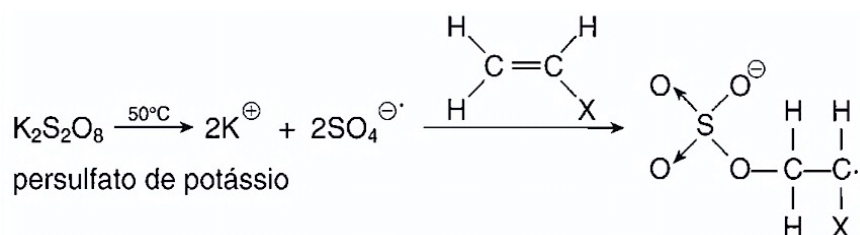
Os polímeros podem ser obtidos, mediante a condição da funcionalidade dos monômeros utilizados na polimerização, definida como o número de pontos reativos por molécula. Desse modo, cada monômero deve apresentar pelo menos bifuncionalidade, para reação e crescimento das cadeias poliméricas. Nas reações de poliadição, os pontos reativos

são ligações duplas, que devido à instabilidade da ligação π são rompidas e os meros adicionados, com a formação de ligações covalentes simples. As poliadições consistem em processos que envolvem três componentes reacionais, a iniciação, a propagação e terminação (ARRIGHI; COWIE, 2007). Vale ressaltar que, no processo de poliadição, uma vez iniciada a cadeia, o crescimento é rápido, o que acarreta em um alto grau de polimerização, mesmo no início da reação (NEUMANN; RODRIGUES, 2003).

Na etapa de iniciação são formadas espécies químicas particularmente reativas, que desencadearão a formação de radicais nos monômeros. Pode ocorrer, por exemplo, por meio da ação de radiações eletromagnéticas (calor, radiação UV, raios gama e corrente elétrica) ou através de agentes químicos. Na iniciação térmica, a decomposição dos monômeros em radicais ocorre por meio de colisões bimoleculares, que originam birradicais. Enquanto, na iniciação por incidência de radiação, os radicais são gerados diretamente numa unidade molecular de monômero (MANO; MENDES, 2004).

São geralmente empregados para a geração de radicais livres, iniciadores químicos como: peróxidos, hidroperóxidos orgânicos, azocompostos e persais como o persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$). Na iniciação por oxirredução, iniciadores do tipo peróxido são mais facilmente decompostos na presença de um agente redutor que permite realizar a reação a temperaturas mais baixas em sistemas emulsionados (MANO; MENDES, 2004). Dentre os iniciadores por decomposição térmica é ilustrado na Figura 4 a formação de radicais derivados do $K_2S_2O_8$.

Figura 4 – Iniciação via radicais livres a partir da decomposição térmica do $K_2S_2O_8$.

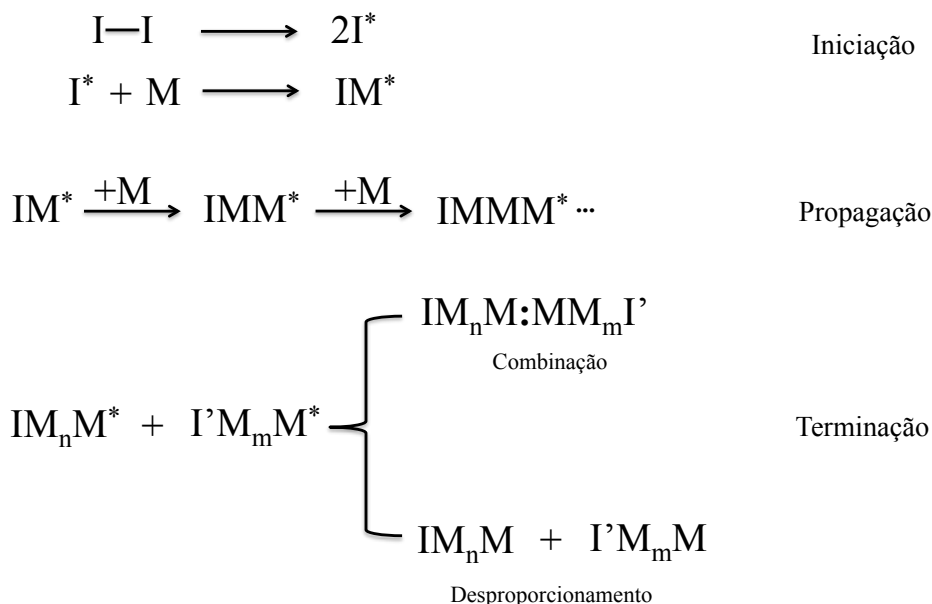


Fonte: (MANO; MENDES, 2004).

Na *propagação*, as espécies ativas formadas inicialmente adicionam-se a moléculas de monômero originando novos núcleos reativos de cadeia maior. É a fase de crescimento da cadeia. O processo de *terminação* é caracterizado pela desativação de uma molécula em crescimento, a exemplo, espécies radicalares. Nos casos em que a interrupção da polimerização é causada pela reação de dois radicais livres, o processo é denominado

combinação. Se a desativação ocorre com a transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e, originando uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, esse processo ocorre por desproporcionamento. Quando há reação com uma molécula inativa, com transferência do centro ativo para essa molécula, o processo é denominado transferência de cadeia. Se a transferência é feita para uma molécula de polímero inativa, o radical livre pode ser gerando em qualquer ponto da macromolécula, possibilitando a formação de uma ramificação. Na Figura 5 são representadas as três etapas da reação via radicais livres, em que são exemplificadas duas entre as possíveis formas de terminação.

Figura 5 – Esquema para mecanismo de poliadicação via radicais livres.



Fonte: Adaptado de Mano; Mendes (2004).

2.4.1.1.2 Técnicas de polimerização

Reações de polimerização em cadeia podem ser descritas essencialmente com base em cinco técnicas. Aquelas que ocorrem em meio homogêneo (em uma só fase) podem ser do tipo *polimerização em solução* ou *em massa*; se ocorrem em meio heterogêneo com duas ou mais fases, podem ser do tipo *polimerização em suspensão*, *em emulsão* ou *interfacial* (MANO; MENDES, 2004; NEUMANN; RODRIGUES, 2003).

2.4.1.1.2.1 Polimerização em massa

Na técnica de polimerização em massa, os monômeros são o próprio solvente e, a depender do mecanismo de iniciação, pode ser ou não necessária a adição de iniciadores, pois, nos casos em que a iniciação é térmica ou por meio da utilização de radiação, o sistema é composto apenas por monômero. Geralmente consiste em um processo exotérmico com intensa variação da viscosidade do meio, o que torna mais difícil controlar a temperatura, inviabilizando a uniformidade das condições reacionais. A remoção dos resíduos de iniciadores também é dificultada (MANO; MENDES, 2004).

2.4.1.1.2.2 Polimerização em solução

Técnica na qual os iniciadores e monômeros são solubilizados num dado solvente que, pode ser ou não, solvente do polímero formado. A ação do solvente permite maior transferência de calor. Portanto, sua distribuição é mais uniforme e o polímero pode ser obtido em solução. O solvente empregado também pode retardar o processo ou ser de difícil remoção, sendo uma desvantagem a sua aplicação (MANO; MENDES, 2004).

2.4.1.1.2.3 Polimerização em suspensão

O processo de síntese em suspensão é caracterizado pela presença de monômeros insolúveis numa fase contínua (meio) dispersos nesta fase através do uso combinado de agentes de suspensão e vigorosa agitação da mistura. A polimerização ocorre apenas quando é inserido um iniciador solúvel na fase monomérica. A reação se processa geralmente por iniciação via radicais livres ou iônica e as partículas poliméricas no produto final apresentam dimensões no intervalo 1 μ m – 10 μ m. A técnica apresenta como vantagem a facilidade de separação do solvente do produto final, controle de temperatura, devido ao uso de uma fase contínua. Como desvantagem, tem-se a dificuldade de controle da distribuição de tamanho de partícula e o aumento da massa molecular média, que é geralmente baixa através dessa técnica (LENZI *et al*, 2004).

2.4.1.1.2.4 Polimerização em emulsão

Sistemas de síntese em emulsão caracterizam-se por apresentarem uma fase contínua, (geralmente água) na qual os monômeros encontram-se emulsionados pela ação de um tensoativo. Normalmente usa-se um iniciador solúvel na fase contínua, diferentemente dos sistemas em suspensão (HIROTA, *et al.*, 2004).

A reação pode ser melhor compreendida ao considerar-se três estágios ou intervalos. O primeiro consiste na nucleação micelar das partículas poliméricas, a partir do momento em que os radicais formados na fase aquosa entram nos agregados micelares originados pelo surfactante (diâmetro 5 - 10 nm). Estes, inchados por monômeros de solubilidade oposta à da fase contínua. O sistema apresenta geralmente $10^8 \sim 10^9$ micelas/cm³ e $10^{10} - 10^{11}$ gotículas de monômero/cm³. No segundo estágio, a reação prossegue nas gotículas de surfactante inchadas com monômero. O terceiro estágio é iniciado quando as gotas de monômero desaparecem. A polimerização ocorre tanto nas gotículas de monômero, quanto no interior das micelas (nucleação micelar) ou na fase contínua (nucleação homogênea) quando o monômero é pelo menos ligeiramente solúvel (KIPARISSIDES, 1996).

Nesse tipo de polimerização três fases podem estar simultaneamente presentes: a fase aquosa/contínua, gotas de monômero dispersas na fase aquosa e partículas contendo polímero e monômero, sendo estas duas últimas fases estabilizadas pelo emulsificante (GILBERT, 1995).

Geralmente são inseridos no sistema reacional outros agentes químicos conforme o caso: tamponadores de pH, reguladores de tensão superficial e de polimerização (modificadores), ativadores (agentes de redução) entre outros (MANO; MENDES, 2004). A adição de reguladores de tensão superficial está associada à presença de monômeros dissolvidos na fase contínua, a depender de sua solubilidade (SADICOFF *et al.*, 2011).

As vantagens da técnica são: possibilidade de obter elevadas massas moleculares e taxas de reações simultaneamente, devido à natureza compartimentalizada destes sistemas e a facilidade de transferência de calor, devido à natureza heterogênea do meio (LENZI, *et al.*, 2004). Como desvantagem é apontada a dificuldade de completa remoção do emulsificante, restringindo as aplicações do material (MANO; MENDES, 2004).

2.4.1.1.2.5 Polimerização interfacial

Geralmente aplicada a reações de policondensação, é conduzida na interface de dois solventes, cada um contendo um dado monômero. Esta técnica é aplicável nos casos em que a reação se processa rapidamente. A interface é renovada por remoção lenta e contínua do polímero precipitado entre as duas fases ou por meio de agitação (MANO; MENDES, 2004).

2.5 Novos materiais destinados à sorção de óleos e substâncias contaminantes

Como alternativa para amenizar os impactos ambientais relativos ao derramamento de óleo ou de determinadas substâncias contaminantes, novos materiais sorventes de propriedades variadas têm sido estudados e sintetizados. São reportados na literatura, materiais que demonstraram experimentalmente excelente desempenho. Os exemplos, assim como os meios para o estudo de sorção, são expostos a seguir: superabsorventes derivados de géis polieletrólitos lipofílicos contendo sal de amônio quaternário, avaliados em tolueno, tetrahydrofurano (THF), 1,2-dicloroetano e 2-butanona (CHEN *et al.*, 2014); nanopartículas de polímeros híbridos magnéticos, avaliados em petróleo (PAVIA-SANDERENS *et al.*, 2013); terpolímero grafítizado de estireno, 1-octeno e p-divinilbenzeno, cujos meios de estudo foram: gasolina, petróleo, diesel, tolueno, hexano, benzeno e ciclohexano (CHUNG *et al.*, 2012); aerogel de nanofibrilas de celulose avaliado em metanol, tolueno, hexano, dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO) (DENG *et al.*, 2016); aerogel de nanofibras de carbono, cujo desempenho de sorção foi avaliado em gasolina, óleo diesel, óleo de soja, etanol, bromobenzeno, clorofórmio, THF e acetona (CHEN, J. F. *et al.*, 2014); material altamente poroso derivado de estireno para separação óleo-água avaliado em tolueno (LIU, *et al.*, 2015); aerogéis híbridos de poliestireno sindiotático e sílica para sorção seletiva de óleo com seu desempenho avaliado em petróleo (JANA; WANG, 2013).

2.6 Copolímeros anfífilicos

Os copolímeros anfífilicos são compostos por segmentos hidrofílicos ligados covalentemente a segmentos hidrofóbicos. Podem ser definidos, ainda, como polímeros hidrossolúveis, modificados hidrofobicamente (SADICOFF *et al.*, 2011). Polímeros dessa natureza têm sido consideravelmente estudados e sintetizados (BIGGS *et al.*, 1992) tais como:

derivados de polivinilpirrolidona (PVP) e polidimetilsiloxano (PDMS), apresentam potencial aplicação na liberação de fármacos e uso como matéria-prima para lentes de contato (HE *et al.*, 2016), copolímeros em bloco derivados de poli(etileno-glicóis) (PEG) e dimetil-5-hidroxi isoftalato, foram propostos como agentes tensoativos (MAJUMDER *et al.*, 2016) e copolímeros em bloco à base de poli(etileno glicol) (PEG) e cadeias de poliéster para a liberação controlada de compostos anticancerígenos (COLOMBO *et al.*, 2016).

Em particular, copolímeros de poliacrilamida com diversas funcionalidades hidrofóbicas têm apresentado grande número de aplicações, entre as quais inclui a microencapsulação, tratamento de águas e catálise, embora a área de interesse principal continue sendo a utilização como agentes espessantes (modificadores da viscosidade de soluções) para recuperação avançada de petróleo em reservatórios naturais (BIGGS *et al.*, 1992; LIMA, 2010; SADICOFF *et al.*, 2011; WEVER, 2013).

2.6.1 Síntese de copolímeros anfífilicos

A síntese de homopolímeros hidrossolúveis como a poliacrilamida (PAM) pode ser realizada por polimerização direta dos monômeros via radical livre, em meio aquoso. A obtenção de copolímeros exige entretanto, rotas sintéticas mais específicas, tendo em vista as diferenças de solubilidade dos comonômeros envolvidos.

Em seu estudo abordando a modificação de poliacrilamida por meio da funcionalização hidrofóbica, Biggs *et al.*, (1992) destacaram algumas técnicas já utilizadas: (a) uso de uma mistura de solventes em que ambos os monômeros são solúveis; (b) solubilização do comonômero hidrofóbico em micelas dispersas em meio aquoso contínuo; (c) uso de uma suspensão fina do comonômero hidrofóbico. A rota de copolimerização micelar foi considerada vantajosa pelos autores, pois viabiliza maior incorporação de comonômero hidrofóbico e gera produtos com massa molecular elevada. A economia de reagentes e menor complexidade do processo são observadas ao considerar que:

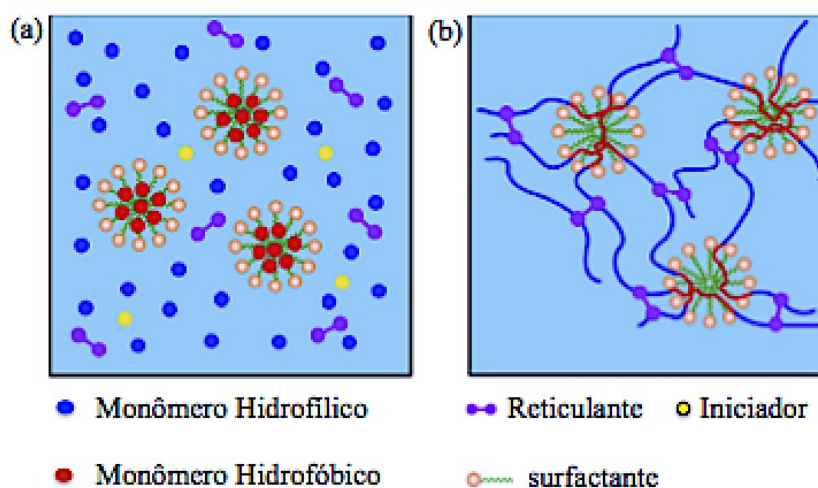
[...] Ao contrário das polimerizações em emulsão ou microemulsão, a técnica de polimerização micelar não necessita de hidrocarboneto ou óleo (para dissolver o monômero hidrófobo) nem de um co-surfatante e o produto de reação é totalmente livre de partículas de monômero hidrófobo [...] (SADICOFF *et al.*, p. 42, 2011).

Na referida técnica, faz-se uso de um tensoativo capaz de solubilizar o monômero hidrofóbico, formando uma dispersão transparente em meio aquoso, a rigor, um sistema heterogêneo. Um dos tensoativos mais utilizados é o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) (HILL

et al., 1993). Após dissolver o tensoativo na água, formam-se micelas, no interior das quais os comonômeros hidrofóbicos serão solubilizados.

Embora ainda existam limitações em relação ao mecanismo¹ da copolimerização micelar, admite-se que o monômero hidrofóbico localizado no interior das micelas se distribui em microblocos de maneira aleatória, ou seja, os microblocos encontram-se estatisticamente distribuídos na cadeia principal do polímero (DU *et al.*, 2015; HILL *et al.*, 1993; SADICOFF *et al.*, 2011). A Figura 6 ilustra a copolimerização dos comonômeros hidrofóbicos e hidrofílicos em presença de reticulante para formação de uma rede copolimérica anfifílica.

Figura 6 - Representação da copolimerização micelar: (a) antes da copolimerização; (b) rede anfifílica formada e interação com o surfactante após a síntese.



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2015).

Na copolimerização micelar, uma vez que a maior parte das espécies monoméricas encontra-se solubilizadas na fase aquosa contínua, os monômeros hidrofóbicos localizados dentro das micelas representam apenas uma fração muito pequena do total. Pode-se considerar que, os dois monômeros são separados em duas fases distintas, diante da diferença de solubilidade. Tal situação afeta o mecanismo da copolimerização, que ocorre tanto na fase contínua, quanto na fase dispersa (BIGSS *et al.*, 1992).

Segundo Hill *et al.* (1993), embora este processo seja denominado "polimerização micelar", envolve na realidade uma combinação de uma polimerização em solução e uma polimerização micelar, pois esta ocorre exclusivamente na micela com o monômero

¹ Nesse contexto, considera-se mecanismo, a forma como os monômeros hidrofóbicos são incorporados às cadeias do copolímero.

hidrofóbico. Os mesmos autores também propõem que a separação inicial da micro-fase constituída pelos monômeros surfactados é o principal fator que controla sua distribuição e sequência.

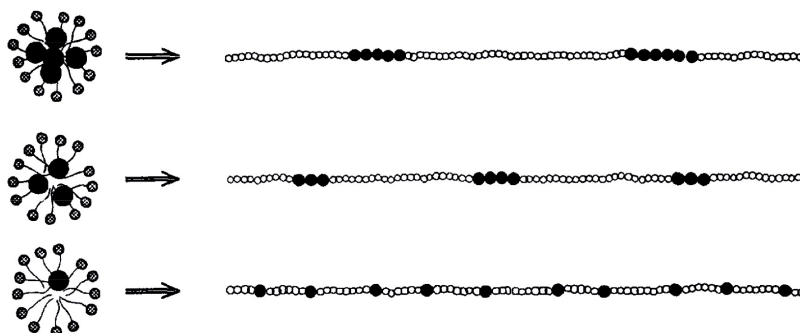
As micelas se comportam como micro-domínios com uma concentração de hidrófobo muito maior do que a presente na fase contínua, nos casos em que o monômero é ligeiramente hidrossolúvel. Dessa forma, a distribuição aleatória de monômeros pode ser descrita com base nas seguintes considerações: (a) os radicais livres hidrossolúveis não devem entrar em contato com as micelas; (b) as reações de copolimerização não ocorrem exclusivamente na fase contínua aquosa; (c) a incorporação do monômero hidrofóbico resulta da sua migração progressiva das micelas para a fase aquosa e, devido à grande área interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa, há uma probabilidade elevada do grupo de cabeça radicalar em crescimento no meio aquoso difundir-se até a camada interfacial das micelas, onde estão presentes os monômeros hidrofóbicos (DU *et al.*, 2015).

Utilizando-se esta técnica, é possível obter diferentes arranjos para as cadeias principais do copolímero, com a variação do número de monômeros hidrofóbicos por micela (N_H). O efeito do conteúdo de SDS e/ou de monômero hidrofóbico sobre o N_H pode ser estudado com base na expressão a seguir (CANDAU *et al.*, 1996; CANDAU *et al.*, 1998; DU *et al.*, 2015):

$$N_H = \frac{M_H}{([SDS] - CMC) / N_{agg}} \quad (2)$$

onde, M_H representa a concentração molar de monômero hidrofóbico, $[SDS]$ é a concentração molar do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), CMC corresponde à Concentração Micelar Crítica do surfactante a uma dada temperatura e N_{agg} , seu número de agregação. A partir da equação, podemos inferir que, aumentando-se $[SDS]$ ou diminuindo-se M_H o comprimento dos microblocos serão menores. Por outro lado, aumentando M_H ou diminuindo-se $[SDS]$, pode-se obter microblocos maiores. Alguns possíveis arranjos estruturais da cadeia principal do copolímero para diferentes valores de N_H são representados na Figura 7.

Figura 7 - Distribuição do número de monômeros hidrofóbicos por micela na microestrutura do copolímero.



Fonte: CANDAU *et al.* (1994).

A influência do N_H sobre as propriedades associativas de copolímeros anfífilicos foi analisada mediante estudo indireto, a partir de uma propriedade. Conforme descrito por Candau *et al.* (1994) o estudo da viscosidade de soluções do copolímero anfílico *N*-4-etil fenil acrilamida permitiu observar que, para valores de N_H em torno de 10, a viscosidade da solução era consideravelmente maior que a observada para N_H em torno de 2,6. Esta observação foi compreendida ao ser considerado que, várias unidades hidrofóbicas adjacentes constituem uma grande região hidrofóbica favorável às interações, quanto maior for a sequência, mais pronunciadas serão tais interações.

2.7 Géis poliméricos

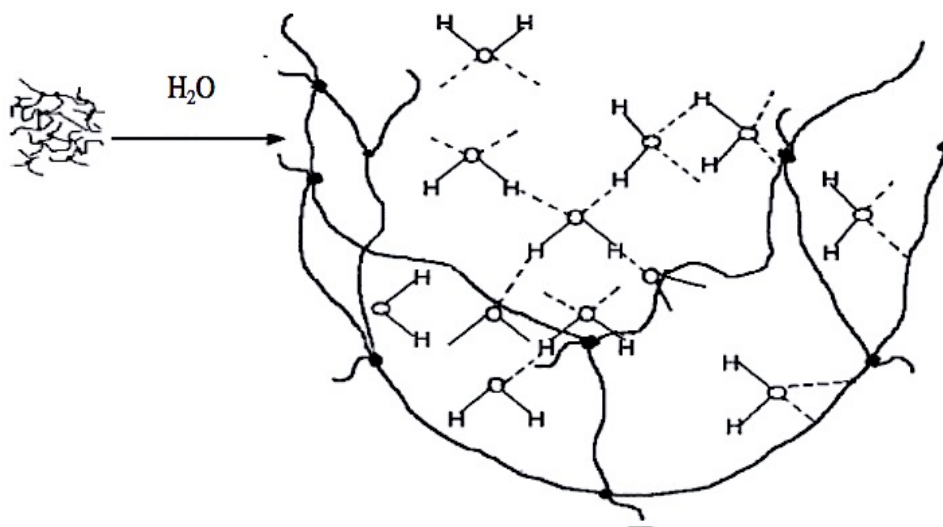
Segundo Flory (1978), um gel pode ser formado por uma rede polimérica unida por ligações covalentes e intumescida devido à presença de um solvente. A gelificação ocorre mediante a interação de longas cadeias lineares (reticulação). Tais interações podem ser de natureza física e, portanto, mais facilmente reversíveis, ou covalente como mencionado, sendo este tipo de reticulação, mais forte (CARVALHO, 2000; HIRATSUKA, 1995).

Os géis, de maneira geral, caracterizam-se como uma classe de materiais que tem apresentado considerável aplicabilidade, como por exemplo: sistemas de liberação de fármacos (FACCHINATTO, 2016); absorventes de água e corantes (KARADAG & KUNDAKCI, 2012); remoção de herbicida em meio aquoso (KICA & RONKA, 2014); géis polieletrólitos lipofílicos superabsorventes (CHEN *et al.*, 2014); materiais condutores (SHI *et al.*, 2015), entre outras.

2.7.1 Intumescimento em redes poliméricas

Materiais poliméricos de domínios hidrofílicos e/ou hidrofóbicos que encontram-se interconectados (reticulados) constituindo uma rede porosa, ao entrar em contato com um meio líquido no qual apresentem afinidade, aumentam o diâmetro dos poros, mediante a expansão da rede (Figura 8). Esse fenômeno pode ser compreendido em razão do intumescimento, definido como ação de forças físicas e químicas que favorecem a permeação do solvente até a matriz polimérica, por capilaridade e difusão. Ao ser atingido o máximo de permeação e retenção, considera-se o estado de equilíbrio de intumescimento do material. No referido estado, as forças são balanceadas pela resposta elástica das cadeias poliméricas, que atuam no sentido contrário ao intumescimento. Em determinados materiais, como hidrogéis, o intumescimento pode ser controlado pela variação da composição da matriz, pelo teor de reticulação, pH do meio, temperatura e presença de sais (FLORY, 1953, *apud* RODRIGUES *et al.*, 2013).

Figura 8 - Intumescimento da rede polimérica de um hidrogel.



Fonte: (RUDZINSKI *et al.*, 2002, *apud* MAGALHÃES, 2009).

2.8 Aerogéis

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define aerogel como um gel compreendendo um material sólido microporoso em que a fase dispersa é um gás (MCNAUGHT & WILKINSON, 1997, *apud* DU *et al.*, 2013). Outra definição semelhante considera esses materiais como géis em que a fase líquida foi substituída por ar com pouca alteração da rede sólida (AEGERTER *et al.*, 2011). Vale ressaltar que, apesar dessas definições mencionarem um gel como o material precursor de um aerogel, segundo Du *et al.* (2013), tem sido progressivamente reconhecido na literatura como um material com características e estrutura especiais, negligenciando muitas vezes, a obtenção e o método de secagem e indicando que, aerogéis não necessariamente derivam de géis, mas apresentam estrutura semelhante a estes.

Segundo Du *et al.* (2013), o critério mais aceitável para classificar aerogéis é distingui-los pela sua composição. Esse material pode ser dividido em duas categorias: aerogéis de componente único e compósitos. São exemplos de aerogéis de componente único aqueles à base de óxidos, como os de sílica; aerogéis orgânicos, polímeros à base de Resorcionol-Formaldeído (RF) e aerogéis de celulose; aerogéis de carbono, materiais carbonizados, à base de grafeno e de nanotubos de carbono; aerogéis derivados de materiais calcogenídeos, entre outros. Os aerogéis compósitos incluem os multi-compostos, os de gradiente (de densidade e composição) e os micro/nano aerogéis.

Dentre as propriedades que caracterizam os aerogéis, destacam-se: baixa condutividade térmica, baixo índice de refração, baixa constante dielétrica, alta área superficial, elevada porosidade e baixa densidade (DU *et al.*, 2013).

Em termos de suas estruturas, de acordo com a largura média dos poros (*average width* - w) podem ser classificados em: microporosos ($w < 2$ nm), mesoporosos (2 nm $< w < 50$ nm) e macroporosos ($w > 50$ nm) (IUPAC, 1972, *apud* TAO *et al.*, 2008). A distribuição de tamanhos, formas e volumes dos espaços vazios em materiais porosos está diretamente relacionada com a sua capacidade de realizar a função desejada para uma aplicação particular (DAVIS, 2002).

Aerogéis apresentam variadas aplicações, alguns exemplos recentes são mencionados a seguir: aerogéis nanocompósitos de pasta de carbono modificado com (Pt-Ru) como eletrodo para oxidação de metanol (COTET *et al.*, 2016); compósito orgânico-inorgânico de carbono-sílica para dessalinização da água (GUPTA *et al.*, 2016); esponja de melamina para recuperação de petróleo (CHEN *et al.*, 2016); compósito de grafeno e celulose

para possível aplicação como condutores térmicos de elevada estabilidade (YANG *et al.*, 2016); aerogel de ZnPd/ZnO para aplicação como material catalítico (ARMBRÜSTER *et al.*, 2016).

Os aerogéis orgânicos têm algumas propriedades comuns, apesar das diferenças estruturais provenientes dos tipos de precursores utilizados durante sua síntese, ou seja, em geral apresentam poros com diâmetros pequenos (≤ 50 nm), elevada superfície específica (400-1000 m²/g), são constituídos por uma matriz sólida conectada por partículas coloidais ou cadeias poliméricas cujos poros geralmente apresentam cerca de 10 nm de diâmetro (MAVER *et al.*, 2016).

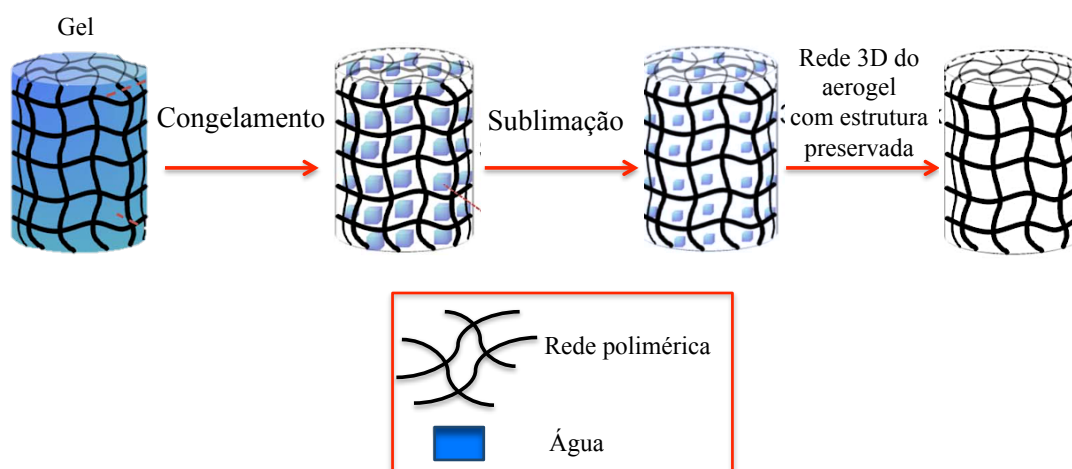
A microestrutura de um aerogel está diretamente associada ao seu método de preparação. Um dos métodos mais utilizados na obtenção de aerogéis à base de óxidos metálicos, consiste no processo sol-gel, caracterizado por três etapas:

- (i) Transição solução-sol: partículas sol em nano escala são formadas na solução precursora espontaneamente ou pela ação de catalisadores através de reações de hidrólise e condensação. (ii) Transição sol-gel (gelificação): as partículas sol são reticuladas e hierarquicamente estruturadas constituindo um gel úmido de rede coerente. (iii) Transição gel-aerogel (secagem): o solvente no interior do gel úmido é substituído por ar sem danos graves na microestrutura (DU *et al.*, 2013, tradução nossa).

Dentre os métodos para obtenção de aerogéis poliméricos orgânicos, é reportada na literatura a polimerização de inversão de fase física (BAUMAN *et al.*, 2012). Nesse processo, o sistema reacional é caracterizado por uma dispersão do tipo água em óleo (ELBERT, 2011), sendo exemplo, a obtenção de aerogel de Resorcinol-Formaldeído sintetizado por reação de policondensação com Na₂CO₃ como catalisador, água como solvente (fase dispersa) e óleo de amendoim como fase contínua (LIU *et al.*, 2006). Outro método, consiste na polimerização de espécies polifuncionais via reações de adição ou condensação, que permite obter uma rede formada pela reticulação de cadeias lineares do polímero (BAUMAN *et al.*, 2012).

A secagem do material precursor do aerogel pode ser realizada essencialmente de três formas. Os géis orgânicos são normalmente secos por secagem supercrítica, após trocas de solvente (água por acetona ou etanol e depois por CO₂). Os géis são secos sob condições supercríticas. Em princípio, as tensões superficiais são eliminadas e não ocorre encolhimento da estrutura. Os materiais mantêm grande parte da textura original do gel (JOB *et al.*, 2005). Nos aerogéis obtidos por criosecagem/liofilização, também denominados criogéis, o solvente é removido por sublimação sob baixa pressão, conforme esquematizado na Figura 9.

Figura 9 – Representação esquemática do processo de criosecação/liofilização de um gel para obtenção de um aerogel.



Fonte: Adaptado de Tao *et al.* (2013).

A liofilização é considerada uma alternativa de secagem que tem demonstrado eficiência na preparação de materiais orgânicos porosos, cujas estruturas apresentam cavidades heterogêneas em tamanho, que permitem a difusão de solutos como nano e micropartículas, com um baixo impedimento (GEORGIEV *et al.*, 2011; JOB *et al.*, 2005).

Outro método, que pode ser considerado o mais simples para a secagem de um material poroso e obtenção de um aerogel, especificamente denominado de xerogel, consiste na remoção lenta do solvente incorporado à matriz do gel precursor, a uma pressão e temperatura ambiente. É gerada, entretanto, uma maior contração da estrutura por ação das forças capilares devidas à remoção do solvente, diminuindo conseqüentemente o tamanho dos poros, ou seja, a estrutura inicial do material é pouco preservada (MARTINS *et al.*, 2011).

2.9 Aerogéis anfífilicos a base de óleo de girassol e acrilamida obtidos por copolimerização micelar

2.9.1 Segmento hidrofílico: acrilamida (AM)

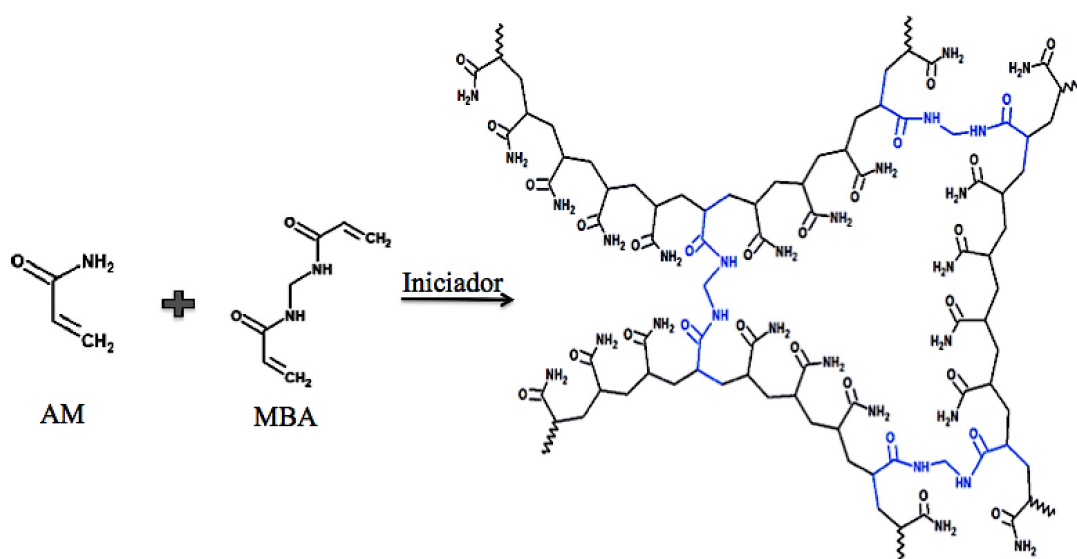
A acrilamida (AM) caracteriza-se como uma amida derivada do ácido acrílico, cujo nome pela IUPAC é propen-2-enamida com fórmula química C_3H_5NO , massa molar 71,07 g/mol, densidade 1,13 g/cm³ e solubilidade em água 204 g/100 mL à 25 °C. É um monômero de considerável versatilidade para obtenção de materiais poliméricos com diversas aplicações, tais como: processos de tratamento de água com a remoção de metais pesados

(OLEKHNOVICH *et al.*, 2015); recuperação avançada de petróleo (LIMA, 2010; WEVER, 2013); hidrogéis compósitos superabsorventes com mineral, destinados à sustentabilidade de água (MAGALHÃES *et al.*, 2013); compósitos para redução potencial de sedimentos, nutrientes e microrganismos de animais em efluentes de instalações de produção agrícola (SOJKA *et al.*, 2006); remoção por adsorção em meio aquoso de corantes aniônicos e catiônicos a partir de hidrogéis homo e copolímeros derivados da poli(acrilamida) (GAZI *et al.*, 2014; YI *et al.*, 2008), entre outras.

A Figura 10 ilustra a estrutura da poli(acrilamida) (PAM) reticulada com N,N'-metilenobis(acrilamida) (MBA), que viabiliza a formação de poros através de interconexões entre cadeias poliméricas lineares, sejam estas derivadas de um homo ou copolímero. O reticulante MBA é solúvel em água e bastante utilizado na síntese de hidrogéis superabsorventes (MAGALHÃES, 2009).

A diversidade de aplicações dos materiais derivados da poli(acrilamida) (PAM) é atribuída à possibilidade do polímero ser neutro, catiônico ou aniônico; facilidade de modificação da cadeia polimérica com grupos hidrofóbicos; obtenção de massas molares de diferentes ordens de grandeza; obtenção de soluções viscosas; formação de ligações de hidrogênio com partículas minerais e fácil obtenção por polimerização radicalar (BIGGS, 1992; PEFFERKORN, 1999).

Figura 10 - Estrutura molecular da poli(acrilamida) reticulada com MBA.



Fonte: BIOMODEL (2016).

Apesar de a acrilamida (monômero) apresentar elevada toxicidade, pois é causadora de efeitos genotóxicos e carcinogênicos (ARISSETO *et al.*, 2008), a poliacrilamida (PAM) “[...] não é tóxica a nenhum tipo de organismo. Entretanto é suscetível a diversos processos degradativos dependendo da natureza do polímero, impurezas presentes e condições a que ele é exposto [...]” (GIROTO, 2007).

Conforme reportado na literatura, estudos de degradabilidade demonstraram, também, que duas bactérias encontradas no solo, *Enterobacter agglomerans* e *Azomonas macrocytogenes* degradam o referido polímero (NAKAMIYA & KINOSHITA, 1995). O comportamento de poliacrilamidas diante de tratamentos térmicos, irradiações fluorescentes e ultravioleta (UV) foi estudado e indicou que polímeros lineares de PAM se mantiveram estáveis à temperatura ambiente após exposição à luz fluorescente e, baixos níveis de acrilamida foram detectados pós tratamento térmico à 95 ° C. O tratamento realizado utilizando radiação UV demonstrou que apenas 50 ppm de monômero acrilamida por unidade de repetição foi detectado, indicando uma pequena degradação da PAM (CAULFIELD *et al.*, 2003a; CAULFIELD *et al.*, 2003b).

2.9.2 Segmento hidrofóbico

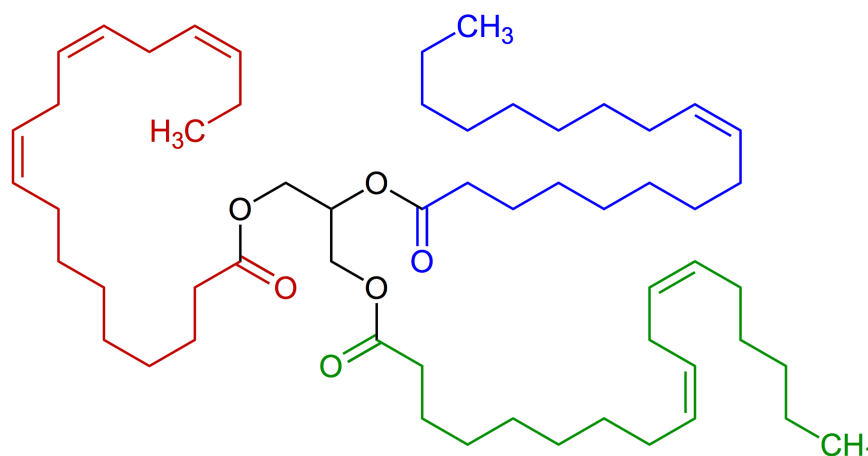
Dentre as espécies químicas utilizadas como segmento hidrofóbico em materiais poliméricos de carácter anfifílico, aplicados à sorção de óleo e/ou solventes orgânicos é possível destacar, com base na literatura, alguns monômeros como: 1-octeno e divinilbenzeno (CHUNG *et al.*, 2012) estireno (PAVÍIA-SANDERS *et al.*, 2013); feniletilamina (DU *et al.*, 2015); acrilato de octadecila (CHEN *et al.*, 2014); quitosana (ALVES, 2013) e metacrilato de 3,5,5-trimetil hexano (LIMA, 2010).

Como consequência do esgotamento das reservas fósseis e das questões ambientais, o uso de matérias-primas renováveis é importante para o desenvolvimento sustentável. Entre os materiais de origem natural utilizados, pode-se destacar óleos vegetais brutos e polissacáridos, que são quimicamente modificados para o síntese de polímeros, copolímeros anfifílicos, compósitos, blendas, plastificantes, revestimentos, entre outros (BORSALI *et al.*, 2013).

Óleos vegetais podem atuar como fonte de espécies lipofílicas reativas pois apresentam em sua composição, uma mistura de compostos entre os quais são mais expressivos os triglicerídeos, formados pela esterificação completa do glicerol com ácidos graxos. Nos óleos brutos os triglicerídeos representam de 95 a 97 % do total, em óleos

refinados podem corresponder a 99% da composição (GIOIELLI, 1996). Podem apresentar em sua estrutura, combinações de ésteres de ácido graxo saturados, mono ou poliinsaturados. Como principais fontes de ácidos graxos poliinsaturados em óleos vegetais destacam-se: o óleo de girassol, milho e soja (MOURA *et al.*, 2012). Na Figura 11 é ilustrada a estrutura de uma molécula de triglicerídeo constituída de três ésteres distintos, derivados de ácidos graxos.

Figura 11 - Triglicerídeo derivado dos ácidos graxos: linoléico (verde), α -linolênico (vermelho) e oléico (azul).



Fonte: WIKIPÉDIA (2016).

O óleo de girassol (*Helianthus Annus L.*) refinado, por exemplo, apresenta consideráveis teores de ácidos graxos insaturados, com destaque para o ácido linoléico que pode representar quase 70 % dos constituintes, seguido pelo ácido oléico e, em menor teor, ácido linolênico (JORGE *et al.*, 2005).

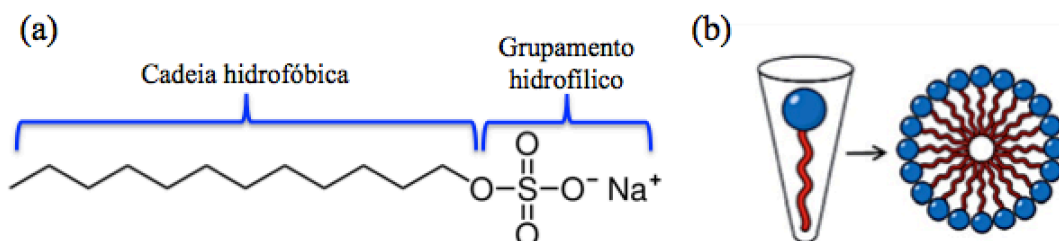
2.9.3 Surfactante

O surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) é consideravelmente aplicado em copolimerizações micelares, descritas na literatura, como já exposto anteriormente. Sendo aniônico, evita as possíveis interações eletrostáticas dos radicais persulfato com os agregados micelares, às vezes observadas quando utilizados surfactantes catiônicos, que dificultam a conversão dos comonômeros (BIGGS *et al.*, 1992).

Os possíveis arranjos de tensoativos na presença de água variam desde soluções molecularmente dispersas até fases cristalinas altamente ordenadas. A natureza dos arranjos depende da estrutura química do tensoativo, composição total da fase contínua e da composição do meio (pH, temperatura, presença de co-solutos, etc.) (PIRES, 2002). O SDS,

por exemplo, em solução aquosa pode formar micelas esféricas (Figura 12), micelas mistas esféricas e não-esféricas, vesículas e vesículas mistas (BAI *et al*, 2016).

Figura 12 - Estrutura molecular do (SDS) (a) e modelo de micela esférica (b).



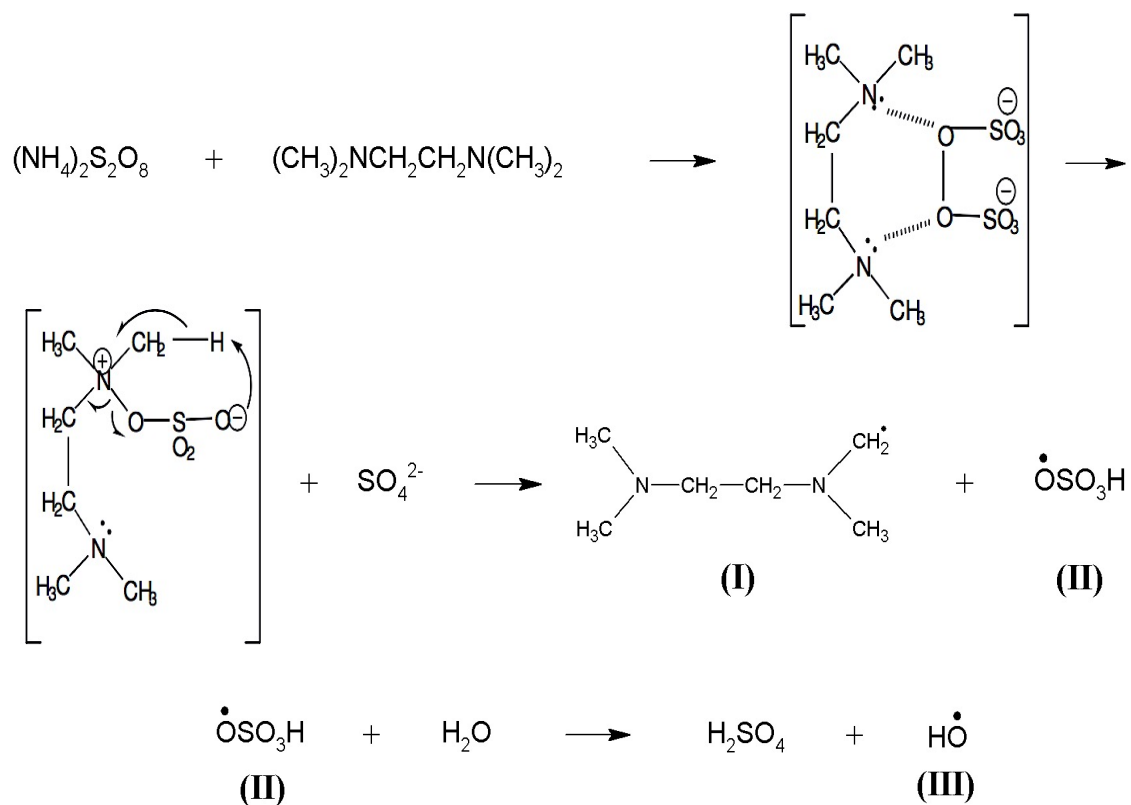
Fonte: Adaptado de LABOME (2016).

O SDS apresenta fórmula molecular $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, massa molar de 288,38 g mol^{-1} , densidade 1,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (20 °C), solubilidade em água de 150 g/L a 20 °C, número de agregação (número de moléculas de surfactante por micela) equivalente a 62 e Concentração Micelar Crítica - CMC (concentração mínima de tensoativo em que são observadas micelas, em uma temperatura definida) de $8,3 \times 10^{-3}$ mol a 25 °C (ALI *et al*, 2013; LABOME, 2016).

2.9.4 Sistema de iniciação

Os iniciadores por decomposição térmica são bastante utilizados em reações de poliadção, entre eles o persulfato de potássio (KPS) (MANO & MENDES, 2004). Este, também pode ser ativado através da decomposição por oxirredução, com a N, N, N', N' – tetrametiletilenodiamina (TEMED) que acelera a formação de radicais em meio aquoso. (MAGALHÃES, 2009). Segundo Gupta *et al*. (1981), a iniciação utilizando o sistema persulfato e TEMED é induzida somente pelo radical livre sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). Estudos realizados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), para identificar a formação dos possíveis intermediários ativos no sistema reacional persulfato de amônio/TEMED permitiram comprovar, entretanto, que o radical livre alquilaminometil (I), Figura 13, derivado do TEMED, pode também iniciar a polimerização vinílica (GUO *et al*., 1987, *apud* MAGALHÃES, 2009).

Figura 13 - Mecanismo de iniciação do sistema persulfato de amônio/TEMED.



Fonte: (GUO *et al.*, 1987, *apud* MAGALHÃES, 2009).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Síntese, caracterização e estudo da capacidade de sorção de aerogéis poliméricos anfífilicos, à base de acrilamida (monômero hidrofílico) e espécie lipofílica natural derivada de óleo vegetal (óleo de girassol) destinados à potencial aplicação na remoção de petróleo e derivados em ambientes aquáticos.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades do óleo vegetal selecionado por meio das seguintes análises: índice de acidez (IA), porcentagem de ácidos graxos livres (% AGL), índice de iodo, teor de umidade; densidade; Cromatografia Gasosa (CG) e Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR);
- Sintetizar aerogéis anfífilicos reticulados com N,N' – metilenobisacrilamida (MBA), por meio da técnica de copolimerização micelar, cujo domínio hidrofílico comum às tipologias de aerogéis, consiste na acrilamida (AM) e o domínio hidrofóbico e/ou lipofílico, derivado de óleo natural (óleo de girassol);
- Realizar as seguintes variações de síntese: teor de monômero hidrofóbico, de reticulante, de surfactante e do sistema de iniciação adotado;
- Caracterizar os aerogéis anfífilicos por: FTIR; Espectroscopia de absorção no Ultravioleta e Visível (UV-Vis); Análise Elementar do tipo CHNS; Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, determinar a densidade dos referidos materiais;
- Realizar estudos da capacidade de sorção dos materiais sintetizados em hexano (meio apolar adotado para análises preliminares) segundo o método do cadinho úmido e, identificar o material de melhor desempenho;
- Avaliar a capacidade de sorção do aerogel que apresentar melhor desempenho em hexano, nos seguintes meios: octano, tolueno, gasolina, óleo diesel, óleo de bomba usado, petróleo, água destilada e água do mar simulada;
- Comparar o desempenho de sorção em petróleo do aerogel de melhor desempenho obtido nos ensaios preliminares em hexano, com o de uma manta de polipropileno comercializada para remoção de petróleo e derivados em ambientes aquáticos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Acrilamida (AM), N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamino (TEMED), persulfato de potássio (KPS), sulfato de sódio (Na₂SO₄), octano e tolueno, todos estes da Sigma-Aldrich; hexano, cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio (CaCl₂) da Vetec; cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl₂) da Dinâmica. Todos os reagentes citados, apresentam 99% de pureza; Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) da Vetec (90%); Gasolina comum e óleo diesel S-10 da Shell[®]; Querosene comercial Ideia[®]; Petróleo bruto, fornecido pela Petrobras (Estação coletora de Alto do Rodrigues - RN); Manta comercial de polipropileno (PP). Os reagentes foram utilizados sem purificação adicional e a água destilada usada apresentava condutividade de 2,50 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

4.2 Seleção do óleo vegetal para síntese dos aerogéis anfífilicos

Ao serem considerados óleos vegetais como fonte de espécies hidrofóbicas reativas, um recurso renovável e de baixo custo, foi realizada inicialmente uma análise do potencial de três tipos de óleo vegetal refinado: óleo de milho e girassol de marca Salada[®] e, óleo de soja da marca Soya[®], para ser utilizado nas sínteses dos aerogéis anfífilicos. Realizou-se uma avaliação da tabela nutricional contida nos rótulos dos óleos vegetais e, a partir do critério de um maior porcentagem em massa de espécies insaturadas, visto que o mecanismo de polimerização é via radicais livres, foi selecionado o óleo de girassol a ser utilizado nos experimentos.

4.3 Técnicas adotadas na caracterização dos materiais de partida e dos aerogéis

4.3.1 Análises físico-químicas para óleos vegetais

A caracterização de óleos envolve a expressão de suas propriedades físicas e químicas que são geralmente realizadas em termos de alguns índices. O óleo de girassol de marca Salada[®] foi caracterizado físico-quimicamente, determinando-se: índice de acidez, porcentagem de ácidos graxos livres e índice de iodo conforme as normas padronizadas pelo

Instituto Adolf Lutz (2008). A densidade e umidade foram determinadas com auxílio de procedimentos descritos a seguir.

4.3.1.1 Densidade

A densidade do óleo de girassol Salada[®], obtido em comércio local, foi determinada a uma temperatura de 20 ° C, em densímetro modelo MDA 4500 da Anton Paar. As medidas foram realizadas em duplicata. Foram injetados com seringa plástica, cerca de 5 mL da amostra no capilar de vidro do equipamento com entrada lateral, transcorridos cerca de 15 min para estabilização da temperatura em 20 ° C, os valores de densidade e temperatura foram registrados no painel do equipamento.

4.3.1.2 Índice de acidez (IA)

A determinação da acidez consiste numa das análises mais relevantes para avaliação do estado de conservação de óleos, visto que processos de decomposição, por hidrólise, oxidação ou fermentação, por exemplo, podem alterar a concentração dos íons hidrogênio. Ao ser submetido ao aquecimento ou incidência luminosa, a decomposição dos glicerídeos é acelerada, gerando rancidez, quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são freqüentemente expressos em termos de índice de acidez, definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra, a acidez pode ser expressa em g do componente ácido principal, geralmente o ácido oléico.

O índice de acidez do óleo de girassol Salada[®] foi determinado por titulometria, segundo o método descrito por Lutz (2008), aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Consiste em titular o material, com soluções de um álcali-padrão.

Foi realizado o seguinte procedimento: aproximadamente 2 g da amostra foi pesada em erlenmeyer de 125 mL, com auxílio de balança analítica. Posteriormente, adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool etílico (2:1) neutra. Em seguida, duas gotas da solução indicadora de fenolftaleína 0,1 %, foram acrescentadas ao erlenmeyer, para posterior titulação. Utilizou-se bureta de 10 mL, e como titulante uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. O ponto de viragem do indicador foi considerado a partir da obtenção da cor rósea com persistência de pelo menos 30 segundos. As medidas foram

realizadas em triplicata e os valores para o índice de acidez, obtidos com base nas expressões abaixo:

$$I_{acidez} = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad (3)$$

em que,

V = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação;

f = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

5,61 = Fator de correção

4.3.1.3 Porcentagem de Ácidos Graxos Livres (% AGL)

O valor da % AGL pode ser obtido com base numa conversão proposta por Moretto e Fett (1998), na qual é suposto que, a massa molecular média dos ácidos graxos constituintes do óleo sejam equivalente à do ácido oleico (282 g/mol):

$$\% \text{ AGL} = I_{acidez} \times 0,503 \quad (4)$$

Vale ressaltar que 1 unidade do índice de acidez (mg da base/grama de amostra) corresponde a 0,503 % de AGL (BELLAYER *et al.*, 2004).

4.3.1.4 Índice de Iodo pelo método de Wijs

A determinação do índice de iodo de um óleo ou gordura consiste na medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A incorporação do iodo ocorre nas ligações duplas dos ácidos graxos. Utiliza-se geralmente o método de Wijs, que envolve essencialmente um procedimento titulométrico. O valor para o índice de iodo pode ser obtido conforme a equação abaixo (LUTZ, 2008):

$$I_{iodo} = \frac{(V_B - V_A) \times M \times 12,69}{P} \quad (5)$$

VB = mL gasto na titulação do branco

VA = mL gasto na titulação da amostra

M = molaridade da solução do tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃)

P = massa da amostra em grama

12,69 = Fator de correção

O procedimento experimental consistiu na pesagem de uma massa entre 0,25 e 0,27 g do óleo de girassol em erlenmeyer de 250 mL, seguida da adição de 15 mL de clorofórmio e 25 mL do reativo de Wijs. Posteriormente, o erlenmeyer foi fechado e agitado para homogeneização da mistura e deixado em repouso por 1 h na ausência de luz. Transcorrido este tempo foram adicionados 10 mL de uma solução de iodeto de potássio (15 %) e 100 mL de água destilada. A mistura é então titulada com uma solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) de concentração 0,1 mol/L até a obtenção de uma solução de coloração amarela com precipitado castanho. Feita esta observação é adicionada uma suspensão de amido, que torna a solução azulada. A titulação é prosseguida até que se obtenha uma solução incolor com precipitado rosa. As análises foram realizadas em triplicata.

4.3.1.5 Teor de umidade

O teor de umidade do OG foi determinado por titulação coulométrica tipo Karl Fischer (KF), utilizando-se Coulômetro KF da Metrohm modelo 756, cuja capacidade de detecção da umidade é da ordem de ppm com precisão de $\pm 0,03\%$. Esta análise mede o teor de água/umidade em óleos de acordo com a Equação 5 (MACHADO, 2014):



Com o auxílio de uma seringa, uma quantidade de óleo de girassol (aproximadamente 0,5 mL) foi coletada e pesada em balança analítica. Em seguida, algumas gotas de OG foram injetadas diretamente em uma solução de Hydranal coulomat AG (solução anódica) contendo excesso de iodeto, e a seringa foi pesada novamente para a determinação da massa da amostra, por diferença. Mediante a passagem de corrente elétrica, o iodeto presente na solução anódica é oxidado a iodo (I₂), que posteriormente reage com a água

presente nas amostras de OG. O ponto final da titulação foi determinado pelo eletrodo indicador duplo de platina por meio da detecção de excesso de iodo presente no meio. Após um período de tempo determinado pelo aparelho, o teor de umidade foi fornecido pelo software do equipamento em partes por milhão (ppm). As análises foram realizadas em duplicata.

4.3.2 Cromatografia Gasosa (CG)

A CG permite determinar o percentual de cada tipo de ácido graxo presente no óleo vegetal a ser analisado (LUTZ, 2008). Desse modo, torna-se possível identificar os tipos e teores de espécies reativas disponíveis para a polimerização. A técnica consiste na separação dos componentes da amostra através da sua distribuição entre duas fases: a fase estacionária, que é percolada por um fluido, e a fase móvel. Tais fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra se distribuam entre elas de forma distinta. Os analitos fortemente retidos pela fase estacionária movem-se mais lentamente na fase móvel e, conseqüentemente, são eluídos após os componentes com baixa interação com a fase estacionária. Assim, ocorre uma retenção seletiva dos componentes da amostra devido às diferentes velocidades de migração dos compostos de interesse, permitindo portanto, sua separação (PENTEADO *et al.*, 2008).

O óleo de girassol foi transesterificado para possibilitar a análise. Procedimento: 30 mL de óleo foi misturado com metanol na proporção molar 1:9 (óleo:metanol) e hidróxido de sódio (1% m/m). A mistura foi deixada para reagir por 60 min em banho de ultrassom (Unique modelo UCS25) operando a 25 °C, 25 kHz e densidade de potência de 50 W/L. Após a reação, o produto formado foi separado em um funil de separação e lavado com água para remoção de hidróxido, glicerina e sabão. O produto resultante foi desumidificado em uma placa de aquecimento a 105 °C por 15 min.

A análise foi realizada em um cromatógrafo a gás (Thermos modelo Ultra) usando a coluna OV-1 (30 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm) (100 % dimetilpolisiloxano). A temperatura do injetor foi fixada em 230 °C e a do detector FID foi de 250 °C. A programação do forno foi de 50 a 150 °C com taxa de 15 °C/min, mantida a 150 °C por 5 min e após este tempo foi iniciada a rampa até 250 °C a 20 °C/min, mantida a 250 °C por 7 min.

Utilizou-se hélio (He) 4.5 FID como gás de arraste. Foram injetados 1 µL de uma mistura de 50 µL de ésteres metílicos em 1500 µL de hexano. A determinação foi realizada com base em uma mistura padrão de ésteres metílicos fornecida pela Sigma-Aldrich.

O número de mols de derivados de ácido graxo insaturado presentes nos volumes de OG utilizados nas sínteses foi calculado a partir do valor de densidade determinada e da porcentagem (m/m) dos ácidos graxos insaturados obtidos por CG, para determinação da razão molar de insaturações AM/ DAGI.

4.4 Síntese dos aerogéis

A seguir será descrito o procedimento para síntese de um aerogel derivado da acrilamida (AM) e óleo de girassol (OG), cujos teores de todos os reagentes utilizados consistem nas quantidades de partida adotadas. O teor de OG equivale a 34,40 % m/m em relação ao total em massa de AM e OG, o aerogel foi então denominado AMOG34, em que OG34 indica a porcentagem em massa de óleo.

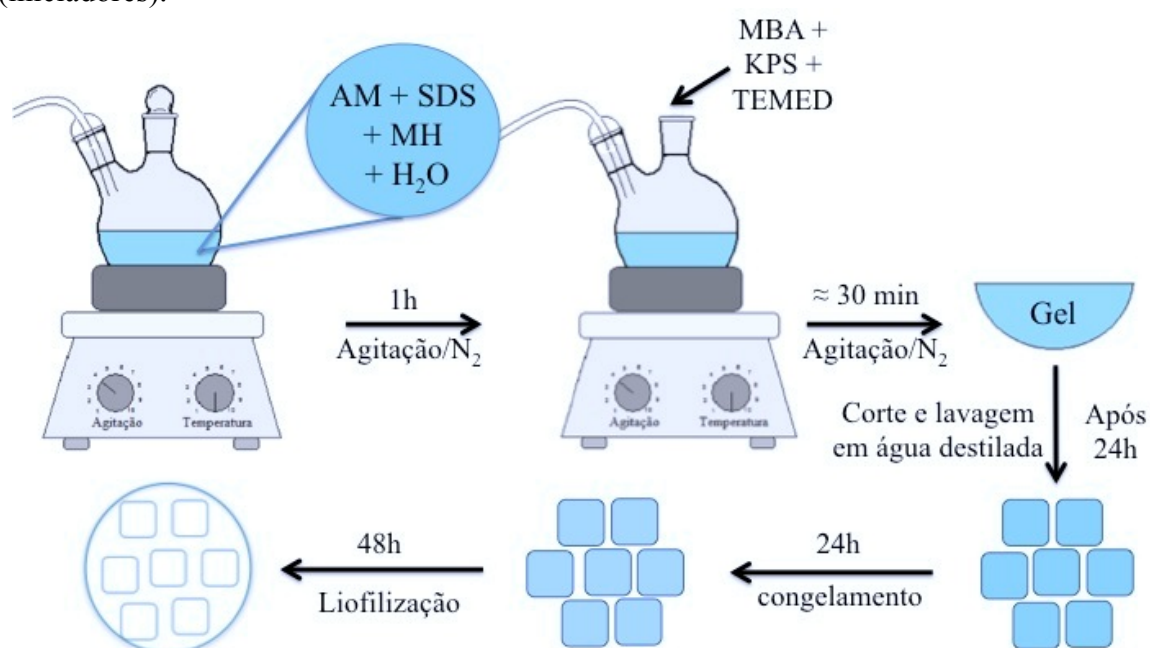
4.4.1 Procedimento

Em reator de fundo redondo à temperatura ambiente, sob agitação magnética e atmosfera de gás N₂ (alta pureza) foram adicionados inicialmente 25 mL de água destilada (solvente) e 1,05 g (0,015 mol) de AM. Após 10 min, adicionou-se 2,16 g (30 x CMC) do surfactante SDS. Transcorridos mais 10 min, adicionou-se 0,6 mL de OG. Após 1h, acrescentou-se 4,5 mg (3×10^{-5} mol) do reticulante MBA, que confere reticulação de 0,2 mol % ao gel, considerando-se como 100 % o número de mols de acrilamida. Passados mais 10 min, foram adicionados 16 mg do iniciador KPS. Após 10 min, adicionou-se 50 µL da solução aquosa do acelerador TEMED na concentração de 0,57 mol/L. Os reagentes sólidos MBA e KPS foram previamente solubilizados em 1 mL de solvente. Os recipientes utilizados nas pesagens dos reagentes sólidos AM, MBA e KPS, foram lavados com 1 mL de água destilada, volume este, inserido na mistura reacional, totalizando 30 mL.

O sistema foi mantido fechado, sob agitação e fluxo de N₂ até a formação de um gel firme, evidenciada pela redução do movimento da barra magnética. O tempo médio de geleificação é em torno de 30 min após adição do TEMED. Transcorrida esta etapa, o sistema é deixado em repouso por 24 h para completa reação. O gel resultante é retirado do sistema, cortado com tesoura em pedaços com lados de $\approx 2,0$ cm, imersos em 3 L de água destilada para a remoção de resíduos solúveis. A cada 1 h, os pedaços de gel são separados da água de lavagem, que é analisada em condutivímetro (modelo CG 1800 da GEHAKA) e inseridos numa nova água com mesmo volume. Este procedimento é repetido até a observação da

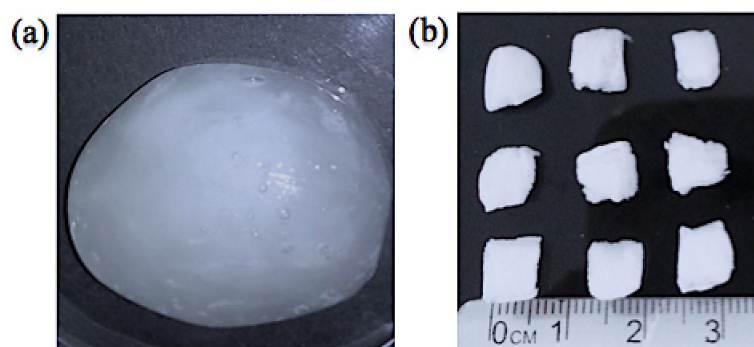
condutividade para a água de lavagem $\leq 20,0 \mu\text{S}/\text{cm}$. O material obtido pós lavagem é submetido ao congelamento em freezer por no mínimo 24 h e finalmente seco por 48 h em liofilizador, como mostra a Figura 14. O material obtido posteriormente foi cortado com auxílio de tesoura e navalha cirúrgica em pequenos pedaços com lados de $\approx 0,5 \text{ cm}$ e condicionado em tubos plásticos. Na Figura 15, está representado o gel após a síntese e o material final.

Figura 14 - Esquema representativo para as etapas de síntese dos aerogéis: AM (Acrilamida); SDS (Surfactante); MH (Monômero Hidrofóbico); MBA (reticulante); KPS +TEMED (iniciadores).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 15 – Gel AMOG34-2R:8I, pós síntese (a) e pós liofilização (b).



Fonte: Elaborado pela autora.

Aerogéis homopoliméricos derivados da poliacrilamida (PAM) foram sintetizados na ausência e presença de surfactante (SDS), para utilização como “branco” na análise das variações reacionais realizadas na síntese dos aerogéis anfífilos. A obtenção desses aerogéis é baseada no mesmo procedimento descrito anteriormente para os materiais anfífilos. Nas sínteses dos aerogéis PAM e dos anfífilos, foram mantidos constantes o volume total de água destilada (30 mL) e a massa de acrilamida (1,05g = 0,015 mol). As quantidades em massa dos aerogéis descritos neste trabalho são reportadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidades em massa para reagentes sólidos e em volume para os reagentes líquidos utilizados nas sínteses dos aerogéis avaliados neste trabalho.

Aerogel ¹	Reagente					
	AM (g)	OG (g)	MBA (g)	SDS (g)	KPS (g)	TEMED Volume (μL)
PAM – 1R:1I	1,0500	-	0,0045	-	0,0160	50
PAM – 2R:8I-30	1,0500	-	0,0045	2,1600	0,1280	400
AMOG34 – 1R:1I-30	1,0500	0,5514	0,0045	2,1600	0,0160	50
AMOG34 – 1R:4I-30	1,0500	0,5514	0,0045	2,1600	0,0640	200
AMOG34 – 1R:6I-30	1,0500	0,5514	0,0045	2,1600	0,096	300
AMOG34 – 1R:8I-30	1,0500	0,5514	0,0045	2,1600	0,1280	400
AMOG34 – 1R:10I-30	1,0500	0,5514	0,0045	2,1600	0,1600	500
AMOG21 – 2R:8I-30	1,0500	0,2800	0,0090	2,1600	0,1280	400
AMOG34 – 2R:8I-30	1,0500	0,5514	0,0090	2,1600	0,1280	400
AMOG44 – 2R:8I-30	1,0500	0,8300	0,0090	2,1600	0,1280	400
AMOG57 – 2R:8I-30	1,0500	1,3787	0,0090	2,1600	0,1280	400
AMOG34 – 3R:8I-30	1,0500	0,5514	0,0135	2,1600	0,1280	400
AMOG34 – 2R:8I-10	1,0500	0,5514	0,0090	0,7200	0,1280	400
AMOG34 – 2R:8I-50	1,0500	0,5514	0,0090	3,6000	0,1280	400

Obs.1: O aerogel AMOG34 – 1R:1I foi sintetizado com as quantidades de partida adotadas para os iniciadores e agente reticulante.

A nomenclatura para variações do sistema de iniciação (KPS + TEMED) é representada por n x I, em que “n”, é o número de vezes em relação ao padrão “I” (16 mg para o KPS e 50 μL para o TEMED). O teor de reticulante é indicado como n x R, sendo “n”, o

número de vezes da quantidade de partida “R” (4,5 mg). De modo semelhante, variações do teor de OG são indicadas por OG x n. Assim, o aerogel com 34 % m/m de óleo (0,6 mL), por exemplo, é definido como AMOG34. As variações do teor de SDS são indicadas pelo número de vezes equivalente a sua Concentração Micelar Crítica (CMC), que são respectivamente, 10, 30 e 50 vezes.

4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises por FTIR de amostras sólidas do SDS, aerogel de poliacrilamida e aerogéis anfífilos. Apenas uma amostra líquida foi analisada, o óleo de girassol. Todos esses materiais foram analisados preparando-se pastilhas de KBr. As amostras de aerogel utilizadas no preparo das pastilhas foram obtidas macerando-se pequenos cubos dos materiais em nitrogênio líquido e, em seguida condicionando-as em estufa a cerca de 65 °C por 10 min, para remoção de água em função da umidade. As pastilhas foram preparadas misturando-se aproximadamente 2 mg da amostra em 200 mg de KBr e prensando-se a mistura para obtenção de um disco. Uma alíquota do óleo de girassol foi prensada entre placas de referido sal para posterior análise. Os espectros foram obtidos em equipamento FTIR-8500 (Shimadzu), operando na faixa vibracional de 400 - 4000 cm⁻¹.

4.4.3 Análise elementar do tipo CHNS

A análise elementar para quantificação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nas amostras dos aerogéis AMOG34 e AMOG57-2R:8I-30 foi realizada utilizando microanalisador modelo 2400 Series II CHNS/O *Analyser*, da PerkinElmer. As amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento descrito para as amostras analisadas por FTIR.

4.4.3.1 Análise Termogravimétrica

As curvas TGA/DTG das amostras de aerogel AMOG34 e AMOG57-2R:8I-30 foram obtidas no equipamento TGA-Q50 (TA *Instruments*), em atmosfera de N₂ e com fluxo de 50 cm³/min, utilizando a taxa de aquecimento de 10 °C/min. O preparo das amostras foi o mesmo adotado para a realização das análises por FTIR. Essa análise foi realizada para

determinar o teor de água absorvidos pelas amostra, que por sua vez, foi contabilizado nos cálculos de determinação da porcentagem dos reagentes OG e AM além do surfactante SDS, tendo em vista a influência do teor de água sobre os resultado da análise elementar.

4.4.4 Análise do teor de óleo livre

4.4.4.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV – Vis)

O aerogel AMOG34-2R:8I-30 foi submetido à um estudo de liberação de OG livre, utilizando a espectroscopia de absorção no UV-Vis, visto que esta técnica pode ser utilizada para observar a presença de insaturações em compostos orgânicos como óleos vegetais, pois as ligações duplas carbono-carbono, isoladas, absorvem próximo de 200 nm (GLAZER, 1990).

As análises de UV-Vis foram realizadas em espectrofotômetro de UV-1800 da Shimadzu, em cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Utilizou-se o módulo varredura, operando na região de 200 - 800 nm com um incremento de 0,5 nm.

A determinação da concentração de OG liberado foi realizada construindo-se uma curva de calibração cujas concentrações foram representadas em ppm (v/v). O solvente utilizado foi o octano da Sigma-Aldrich, com pureza $\geq 99\%$, considerada a pureza e melhor solubilização do óleo neste solvente.

A concentração da solução de partida foi de 1000 ppm (200 μ L de OG / 0,2 L de octano). As concentrações adotadas para construção da curva foram de: 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000 ppm e, as leituras para cada um destas foram feitas em duplicata.

A banda de absorção adotada como referência para construção da curva foi a de 269 nm, por ser a segunda mais pronunciada, visto que foi observado um espalhamento na região próxima à primeira banda, em 232 nm.

A quantificação do teor de óleo liberado do aerogel após sua lavagem em octano foi realizada em duplicata. Pesou-se 100,1 mg do aerogel cujo gel precursor não foi submetido a lavagem em água. Posteriormente, as amostras foram imersas em 20 mL de octano, sob agitação magnética. Alíquotas de 3000 μ L de solução foram retiradas para análise nos seguintes intervalos: 1, 2, 12, 24 e 48 h.

Finalizadas as medidas, a massa de aerogel em cada sistema foi separada do líquido por filtração simples e posta para secar a temperatura ambiente. O volume da solução nos sistemas 1 e 2 foram quantificados. Este procedimento foi realizado, tendo em vista a

volatilização do solvente observada ao longo das medidas, com a necessária abertura do sistema e demais condições experimentais, como a variação da temperatura do interior da capela e a sucção de vapores.

4.4.4.2 Análise da variação de massa das amostras de aerogel

Foram determinadas em balança analítica a massa das amostras 1 e 2 de aerogel após 24, 48 h da volatilização do solvente, para determinar a perda de massa possivelmente associada a saída de óleo de girassol.

4.4.4.3 Análise por FTIR dos aerogéis antes e após a lavagem em octano

Amostras do aerogel não-lavado e do aerogel lavado em octano por 48 h foram posteriormente submetidas à análises por FTIR para avaliar a presença de possíveis grupos funcionais característicos do óleo de girassol e ainda, avaliar a contribuição do referido óleo nas bandas referentes às absorções por grupos CH_2 e/ou CH_3 no material. A preparação da amostra foi a mesma descrita para os demais aerogéis analisados.

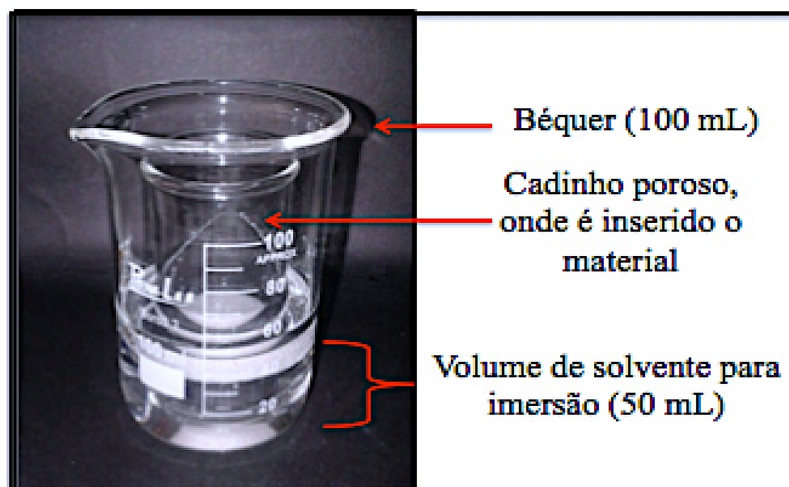
4.4.5 Capacidade de sorção (CS) em massa de solvente por massa de aerogel (g/g)

A capacidade de sorção dos materiais foi avaliada inicialmente em hexano (meio para análise preliminar da CS em meios apolares), a partir de medidas realizadas com base no método de imersão (MAGALHÃES, 2009), cujo procedimento é descrito a seguir: pesar o cadinho filtrante de 30 mL (porosidade n° 0) umedecido previamente por imersão em béquer de 100 mL, contendo 50 mL do solvente. Posteriormente, 100 mg de aerogel seco são transferidos para o cadinho, por sua vez, imerso em hexano (50 mL). O sistema é coberto até ser atingindo o tempo para realização das medidas. O conjunto cadinho/gel é retirado a cada intervalo pré-estabelecido, após a imersão, para realização das pesagens.

Ao retirar o cadinho do béquer, o excesso de solvente é removido com auxílio de papel descartável e conduzido em dessecador até a balança na qual são realizadas as medidas em duplicata. A Figura 16 ilustra o sistema utilizado.

Os primeiros intervalos de tempo adotados inicialmente foram de 30 a 120 min e, posteriormente, para uma melhor caracterização dos materiais estes intervalos foram variados entre 3 min e 72 h.

Figura 16 – Sistema utilizado nos ensaios de sorção dos aerogéis pelo método do cadinho úmido.



Fonte: MAGALHÃES (2009).

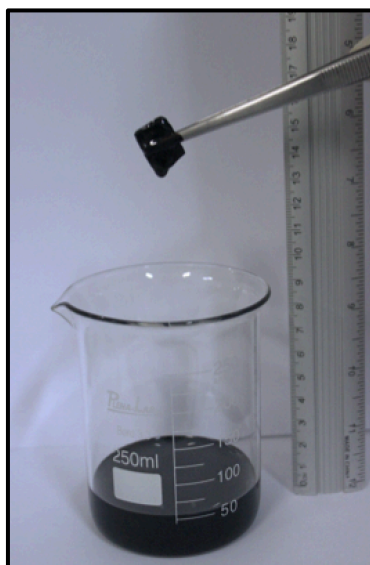
A partir da Equação 7, é calculado o ganho de massa de solvente por massa de aerogel seco, onde m_t , corresponde à massa do material intumescido no tempo t , e m_0 a massa do material seco.

$$CS_{g/g} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (7)$$

Considerada a viscosidade do óleo de bomba e petróleo para a realização das medidas segundo o método do cadinho úmido, os ensaios de sorção nesses meios foram realizados seguindo a norma F726-12 de curta e longa duração da ASTM. Este método de análise abrange ensaios laboratoriais que descrevem o desempenho de sorventes na remoção de óleos não emulsionados e outros líquidos flutuantes insolúveis, da superfície da água (ASTM, 2012).

O procedimento experimental consiste em pesar 100 mg do material cortado em pequenos blocos cujas dimensões são de aproximadamente 1,0 cm x 1,5 cm x 0,4 cm, em seguida, o bloco de aerogel é imerso em cerca de 50 mL do líquido, contido num béquer de 250 mL para que possa flutuar livremente, por 15 min (ensaio de curta duração) ou por 24 h (ensaio de longa duração). Transcorrido o intervalo de tempo para análise, os blocos de aerogel são retirados do béquer contendo o líquido (óleo), mantido por 30 s em posição vertical permitindo o óleo escorrer, e então pesado novamente. A capacidade de sorção segundo a Norma F726-12, também pode ser determinada com base na Equação 7 e, o um exemplo do procedimento está ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Imagem ilustrando o ensaio de sorção em petróleo, segundo o método ASTM-F726-12 também adotado nos ensaios em óleo de bomba usado, água destilada e água do mar simulada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os ensaios em meios polares foram realizados seguindo o referido procedimento utilizando água destilada e solução salina que simula a água do mar. Esta foi preparada a partir do protocolo descrito no procedimento operacional padronizado para avaliação do nível de absorventes de óleo em a água (CENPES, 2001), cujas quantidades para cada tipo de sal, são descritas na Tabela 3. A condutividade da água do mar simulada foi de 12 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tabela 3 – Teor de sais para o preparo de 1L de água do mar simulada.

Água do mar simulada	
Sais constituintes	Concentração (g/L)
Na_2SO_4	2,8266
CaCl_2	0,8374
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,4714
KCl	0,4870
NaCl	17,1450

A densidade em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a 25 ° C da gasolina, óleo diesel e querosene foi determinada através de um viscosímetro modelo SVM 3000 da Anton Paar. A finalidade das medidas consistiu em avaliar o comportamento da CS do aerogel com melhor desempenho de

sorção em hexano, nos demais derivados petróleo, que apresentam densidades variadas. O valor de densidade para hexano, octano e tolueno foi obtido a partir da literatura.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras dos aerogéis obtidos a partir de variações do teor de iniciadores, reticulante, surfactante e óleo de girassol, bem como, o aerogel de poliacrilamida foram submetidas à análise morfológica, por MEV. O preparo das amostras incluiu o corte do aerogel, com auxílio de navalha, em cubos com dimensões de aproximadamente 0,5 cm x 0,6 cm x 0,4 cm, que foram posteriormente fixados em fita adesiva de carbono em suporte metálico (stub) e recobertas com uma fina camada de ouro, permitindo que a superfície se tornasse eletricamente condutora. As análises foram realizadas utilizando MEV de emissão de campo, o Quanta-FEG FEI com tensão de aceleração de 7 kV.

4.4.7 Densidade dos aerogéis

A densidade de aerogéis obtidos a partir dos três principais tipos de variações de síntese adotadas (teor de iniciadores, de reticulante, de OG e surfactante) foi determinada adaptando o procedimento convencional para obtenção dos aerogéis em formato cilíndrico, afim de determinar-se o volume dos materiais.

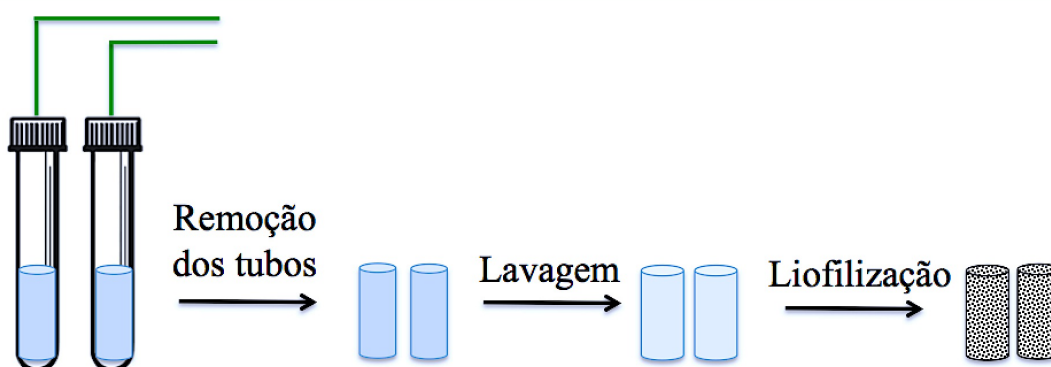
O procedimento experimental consistiu em reduzir, para cada tipologia de aerogel a ser obtido, as quantidades dos reagentes envolvidos à dois terços, viabilizando a síntese em tubo de ensaio (15 cm de altura e 2 cm de diâmetro). A sequência e a forma de adição dos reagentes foram as mesmas descritas no procedimento convencional de síntese dos aerogéis. Foi utilizado o mesmo sistema de fluxo de gás.

Para cada tipo de aerogel foi realizada uma síntese em duplicata. O gel obtido foi deixado em repouso por 24 h, afim de obter-se uma completa reticulação, transcorrido este tempo, o tubo de ensaio foi quebrado para remoção do gel. As extremidades do material foram cortadas e posteriormente, o cilindro resultante foi dividido em 3 cilindros de aproximadamente 3 cm de altura.

A lavagem dos géis em formato cilíndrico foi feita utilizando 6 L de água destilada e, ao longo de 49 h. Os materiais foram inicialmente imersos em água destilada por 48 h e posteriormente retirados, a condutividade da água de lavagem foi analisada e o material imerso em mais 3 L de água por 1 h, totalizando 49 h de lavagem. Foi observado para todos

os géis sintetizados, condutividade inferior a $20 \mu\text{S}/\text{cm}$. O valor da condutividade geralmente observado foi inferior a $5 \mu\text{S}/\text{cm}$, após as duas etapas de lavagem. Os géis foram então inseridos em tubos plásticos de 2,5 cm de diâmetro para manter o formato, congelados por 24 h e posteriormente liofilizados por 48 h a temperatura de aproximadamente -55°C e pressão de (0,012 atm). A Figura 18 esquematiza de maneira simples as etapas de obtenção dos aerogéis para análise de densidade.

Figura 18 – Três principais etapas para obtenção do aerogel após a síntese do gel precursor.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os cilindros de aerogel obtidos tiveram seu volume determinado, utilizando como instrumento para medida de suas dimensões um paquímetro. A altura e o diâmetro de cada cilindro de aerogel foram determinados com base na média de dez medidas. Posteriormente o volume de cada cilindro foi calculado e, por determinação da massa, obtidos os valores da densidade. Cada tipo de aerogel teve sua densidade calculada a partir da média da densidade dos cilindros das duas sínteses.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seleção do óleo vegetal

A partir dos dados contidos na Tabela 4, foram calculados as porcentagens m/m de gorduras saturadas e insaturadas (mono e poliinsaturadas), contidas nos óleos vegetais mencionados no item 4.2 deste trabalho. O óleo de girassol indicou menor percentual de gorduras saturadas, 11,7 % em relação aos 15,0 % no óleo de milho e 16,7 % no óleo de soja. O teor de gorduras insaturadas foi, respectivamente, de: 88,3; 85,0 e 83,3 %.

Tabela 4 - Composição de óleos comerciais de girassol, milho e soja.

Constituintes	Óleo de Girassol Salada [®]	Óleo de Milho Salada [®]	Óleo de Soja Soya [®]
	Quantidade ¹ (g)		
Gorduras saturadas	1,4	1,8	2,0
Gorduras trans	-	-	-
Gorduras monoinsaturadas	4,0	4,4	3,5
Gorduras poliinsaturadas	6,6	5,8	6,5
	Custo do recipiente contendo 900 mL de óleo (valor em real) ²		
	5,95	5,95	4,75

Obs. 1: Quantidade referente à uma porção de 13 mL = 12g do óleo;

Obs. 2: Os custos dos óleos foram obtidos por consulta de preços na internet e em supermercados locais.

Fonte: Tabelas nutricionais contidas nas embalagens dos produtos.

A partir da análise das informações obtidas, observou-se portanto, que o óleo de girassol apresentou características mais apreciáveis para sua utilização como fonte de espécies lipofílicas reativas, em função do baixo teor de gorduras saturadas (não reativas por mecanismos de iniciação radicalar) em adição ao maior percentual de insaturadas.

5.2 Caracterização físico-química do óleo de girassol

5.2.1 Densidade

Segundo o estipulado pela Resolução RDC n. 482 da ANVISA, à 20 °C, o óleo de girassol deve apresentar densidade entre 0,918 e 0,923 g/cm³. A densidade do óleo de girassol (OG) Salada[®] encontra-se em conformidade com a referida resolução, uma vez que o valor obtido foi de 0,91912 ± 0,00001 g/cm³ à 20,03 °C.

A partir do valor de densidade obtido, as quantidades em volume de óleo utilizadas nas sínteses foram expressas em massa e feita a porcentagem (m/m) de óleo em relação a acrilamida, conforme reportado na Tabela 5.

Tabela 5 – Teores de acrilamida e óleo de girassol utilizados na síntese dos aerogéis.

Tipologia de aerogel	AM	OG	
	% (m/m)	(mL)	% (m/m) ¹
AMOG21	79,0	0,3	21,05
AMOG34	65,6	0,6	34,40
AMOG44	55,85	0,9	44,15
AMOG57	43,21	1,5	56,79

Obs. 1: com relação ao total AM + OG.

5.2.2 Índice de acidez (IA)

A partir do procedimento para determinação do IA foram obtidos os dados expostos na Tabela 6. Tais valores foram substituídos na Equação 3, e obteve-se um IA de 0,15 ± 0,026 mg de KOH/g. Segundo a instrução normativa de n.49, de 22 de dezembro de 2006, elaborada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para regulamentação técnica da qualidade e identidade de óleos vegetais refinados, o IA que define o OG equivale a 0,20 mg de KOH/g. Ferrari *et al.* (2009) obtiveram um índice de acidez correspondente a 0,07 mg KOH/g para amostras de óleo de girassol refinado.

Observa-se, portanto, que o OG analisado apresenta um valor de IA ligeiramente inferior ao proposto pela referida norma. Isto pode sugerir uma maior estabilidade química do

óleo, visto que a acidez indica processos degradativos, possivelmente favorecidos pelas condições de armazenamento. Alterações químicas podem ser aceleradas, pelo calor, luz (foto-oxidação), ionização, traços de metais ou catalisadores (THODE FILHO *et al.*, 2014).

Tabela 6 – Dados obtidos a partir do procedimento de determinação do índice de acidez.

Erlenmeyer	Massa de óleo de girassol (g)	Volume de titulante (NaOH) consumido (mL)
1	2,01	0,07
2	2,01	0,05
3	2,04	0,05

5.2.3 Porcentagem de Ácidos Graxos Livres (% AGL)

O valor obtido para o índice de acidez foi convertido em % AGL, segundo a equação proposta por MORETTO & FETT (1998). Obteve-se, deste modo, uma porcentagem de AGL correspondente a $0,080\% \pm 0,013$. Dados reportados da literatura indicaram valores equivalentes a 0,13 e 0,018 % para amostras de óleo de girassol refinado com alto teor de ácido oléico (JORGE *et al.*, 1998), mesma característica observada para o OG de marca Salada[®], devido ao seu alto grau de insaturações observados na determinação do índice de iodo.

Observa-se desse modo, que o OG analisado neste trabalho apresenta teor de AGL compreendido entre valores reportados da literatura, sendo esta uma característica positiva, pois, revela a estabilidade química do OG diante das condições de armazenamento na qual este foi submetido no período em que foi utilizado nas sínteses e, analisado fisicoquimicamente.

5.2.4 Índice de Iodo

A partir dos dados indicados na Tabela 7, aplicados à equação para determinar o índice de iodo, obteve-se um valor médio de $83,15 \pm 0,81$ (g I₂/100 g). Segundo a instrução normativa de n.49, de 22 de dezembro de 2006, elaborada pelo MAPA é considerado como característico de um óleo de girassol de alto conteúdo de ácido oléico (C18:1) um óleo que

exibe Índice de iodo pelo método de Wijs equivalente a 78 (g I₂/100 g). Foi obtido por FERRARI *et al.* (2009) valor superior de 132,6 (g I₂/100 g).

O valor obtido para o OG de marca Salada[®] indica, portanto, um alto grau de insaturações, o que viabiliza sua utilização como fonte de espécies lipofílicas reativas. Vale ressaltar que a quantificação é relacionada ao ácido oléico por este apresentar apenas uma insaturação na cadeia hidrocarbônica. Entretanto, a contribuição das insaturações no OG é majoritária do ácido linoléico (C18:2).

Tabela 7 – Dados obtidos a partir do experimento para determinação do índice de iodo.

Erlenmeyer	Massa de óleo de girassol (g)	Volume de titulante (Na ₂ S ₂ O ₃) consumido (mL)
(análise do branco)	-	28,5
1	0,2598	11,7
2	0,2542	11,8
3	0,2559	11,3

5.2.5 Teor de umidade

Através da análise em duplicata realizada em equipamento Karl-Fischer coulométrico, foram obtidos os valores representados na Tabela 8. Silva *et al.* (2012) obtiveram um valor de 700 ppm para amostras de óleo submetidas a secagem à pressão de 100 mmHg e temperaturas variando entre 60 e 80 ° C. Os mesmos autores destacam que a saturação do óleo pela água atinge a 25 ° C teor de umidade equivalente a 1000 ppm.

Tabela 8 – Dados obtidos a partir do experimento para determinação do teor de umidade.

Análise	Massa de óleo de girassol (g)	Teor de água em ppm
1	0,3219	203,0
2	0,3737	205,8
Valor médio	-	204,4 ± 1,4

É evidenciado portanto, que o OG Salada[®] encontra-se menos suscetível a reações de hidrólise, que por sua vez, favorecem a rancidez (aumento no teor de AGL) e redução da estabilidade do óleo (MACHADO, 2014).

5.3 Análise cromatográfica (CG)

Os resultados do perfil de ácidos graxos presentes no óleo de girassol Salada[®], obtidos por CG, foram confrontados com dados reportados na literatura e estão apresentados na Tabela 9. O óleo de girassol Salada[®] apresentou um perfil cromatográfico que indica elevados percentuais de ácidos graxos insaturados, principalmente do ácido graxo linoléico. O teor de derivados de AGs insaturados, calculado a partir dos dados fornecidos no rótulo da embalagem (88,3 %), foi ligeiramente menor que o obtido por CG (90,3%), com uma diferença de 2 % a menos, em relação ao verificado no perfil cromatográfico.

O ácido graxo linoléico foi observado como único constituinte poliinsaturado. As variações para os tipos de AGs no óleo de girassol Salada[®] e nos demais reportados na literatura, bem como, as quantidades observadas, podem ser consideradas efeitos de diversos fatores, ligados por exemplo, ao cultivo do girassol, tais como: local de produção, clima e uso de fertilizantes (BORTOLINI *et al.*, 2012).

Tabela 9 – Composição em ácidos graxos para óleos de girassol refinados.

Ácidos graxos	Óleo de Girassol refinado % (m/m)		
	Salada [®]	(JORGE <i>et al.</i> , 2005)	(RACT <i>et al.</i> , 2008)
Palmítico (C16:0) ¹	6,50	6,66	7,9
Estéarico (C18:0)	3,1	4,32	4,2
Oléico (C18:1)	27,2	21,09	20,1
Linoléico (C18:2)	63,1	67,78	66,9
Linolênico (C18:3)	-	0,15	0,1
Araquídico (C20:0)	-	-	0,3
Behênico (C22:0)	-	-	0,5
Σ AG ² saturados	9,6	10,98	12,9
Σ AG insaturados	90,3	89,02	87,1

Obs.1: AG – ácidos graxos;

Obs. 2: radical (CX:Y), em que C representa carbono, X é o n° de átomos de carbono e Y, o n° de insaturações.

A partir da porcentagem em massa de cada tipo de ácido graxo insaturado (AGI) presente no óleo de girassol, calculou-se a quantidade em mols desses ácidos graxos (sob a forma de ésteres nos triglicerídeos) disponíveis nos volumes de óleo utilizados nas sínteses dos aerogéis anfífilos. Mediante estes dados foi obtida a razão de insaturação da acrilamida por insaturações nos derivados de ácido graxo presentes no OG, conforme exposto na Tabela 10.

Tabela 10 – Teor de ácidos graxos insaturados em cada porcentagem m/m de OG utilizada nas sínteses dos aerogéis anfífilos e razão molar de insaturações monômero hidrofílico/espécies hidrofóbicas insaturadas.

% (m/m) de OG	Mols de Ácidos Graxos Insaturados (AGIs)		Total em mols de insaturações	Razão de insaturações (AM/DAGI) ¹
	Oléico (C18:1)	Linoléico (C18:2)		
21,05	$2,66 \times 10^{-4}$	$6,20 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-3}$	10:1
34,40	$5,31 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$3,00 \times 10^{-3}$	5:1
44,15	$7,97 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^{-3}$	3:1
56,79	$1,35 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	$7,60 \times 10^{-3}$	2:1

Obs.1: DAGI – Derivado de Ácido Graxo Insaturado.

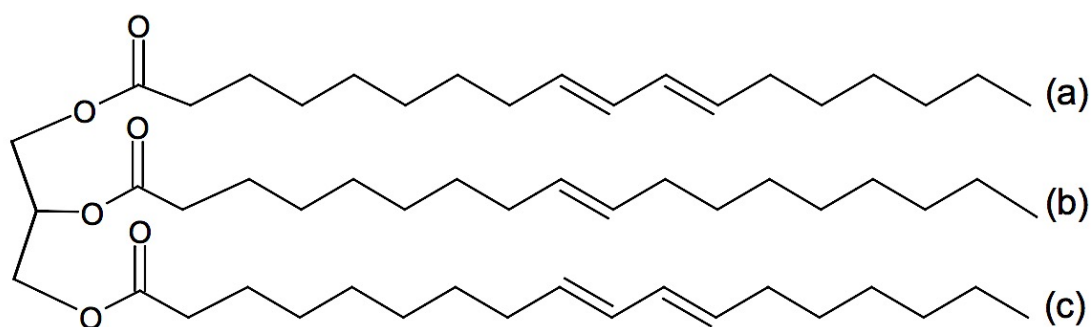
A razão em termos de insaturações das espécies monoméricas hidrofílicas e hidrofóbicas é uma informação que oferece indicativos do componente reativo mais abundante no sistema reacional podendo refletir, ainda, na distribuição das moléculas na microestrutura do material.

É possível observar que os aerogéis nos quais são utilizados 21,05 e 34,40 % m/m de óleo possivelmente apresentam matrizes poliméricas mais hidrofílicas pois, para cada insaturação da cadeia hidrocarbônica dos derivados de ácido graxo existem 10 e 5 vezes mais, respectivamente, moléculas de AM que competem para reagir. Diferentemente, aqueles aerogéis sintetizados a partir de 44,15 e 56,79 % m/m podem apresentar um carácter anfílico mais acentuado, visto que a quantidade de espécies hidrofílicas é mais equiparável às hidrofóbicas.

Para que um triglicerídeo seja incorporado à cadeia de poli(acrilamida) é necessário que disponha de pelo menos uma dupla ligação. Por outro lado, quanto maior o número de duplas ligações em sua estrutura, mais provável sua incorporação por radicais

crecentes de PAM, como já discutido à respeito do mecanismo de copolimerização micelar. É relevante destacar que, apesar de a maior quantidade de insaturações nos triglicerídeos reagentes influenciar na microestrutura do aerogel, o caráter hidrofóbico da rede anfifílica não está estritamente relacionado à esta característica. A própria estrutura carbônica como um todo, pode favorecer as interações hidrofóbicas. Na figura 19 é mostrada uma aproximação da estrutura dos triglicerídeos cujos ácidos graxos são abundantes no óleo de girassol de marca Salada[®], utilizado na síntese dos aerogéis anfifílicos descritos neste trabalho.

Figura 19 – Triglicerídeo derivado do ácido linoléico (a) e (c) e oléico (b), que representam respectivamente, 63 e 27 % m/m do óleo de girassol de marca Salada[®].

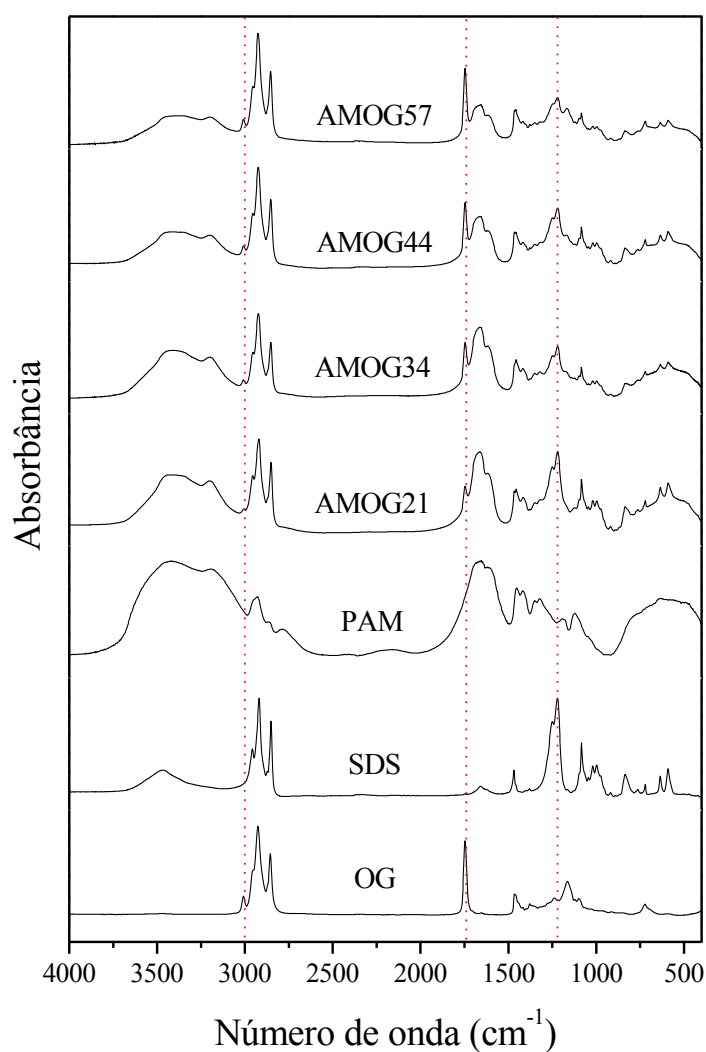


5.4 Caracterização dos aerogéis anfífilos por FTIR

5.4.1 Variação do teor de óleo de girassol

A Figura 20 mostra os espectros referentes ao óleo de girassol (OG), surfactante (SDS) e aos aerogéis AMOG, estes, sintetizados com teor de reticulante de 0,4 mol % (2R), 30 vezes a CMC do SDS e teor de iniciadores igual a 8 vezes a quantidade de partida I. O teor de óleo nos aerogéis foi variado entre 21 e 57 % m/m (AMOG21 e AMOG57). Além dos aerogéis copolímericos, foi realizada a análise do aerogel derivado da acrilamida (PAM), obtido com teor de reticulante e de iniciadores nas condições de partida (1R e 1I) em ausência do SDS. Na Tabela 11 são mostradas as atribuições de todos os materiais mencionados.

Figura 20 - Espectros FTIR dos aerogéis do tipo AMOGn-2R:8I-30, do aerogel PAM-1R:1I, do SDS e do óleo de girassol.



No espectro do óleo de girassol, observa-se para a região compreendida entre $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, a existência de três bandas que, são provenientes da junção de vários modos vibracionais correspondentes a porções distintas das moléculas constituintes do óleo, dentre os quais destacam-se: estiramento assimétrico e simétrico da ligação C–H de grupos metílicos em 2922 e 2853 cm^{-1} respectivamente, além do estiramento simétrico da ligação C–H em 3001 cm^{-1} , este último, possivelmente associado aos derivados de ácidos graxos que apresentam insaturação (BOCK *et al.*, 2014; CASTILHO-ALMEIDA *et al.*, 2012).

A análise da região espectral $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ mostra uma banda intensa em 1745 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C=O de ésteres. A região delimitada de $1500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ evidencia em 1459 cm^{-1} modos de deformação angular assimétrica e simétrica, que podem corresponder à grupo metila terminal ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) ou metileno ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) de ésteres derivados do ácido linoléico (C18:2).

A banda em 1238 cm^{-1} pode representar a deformação angular de grupo metílico ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$). É observado ainda, nesta região, as bandas em 1162 cm^{-1} e 1098 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-O de éster derivado de ácido graxo. Na região com número de onda $< 1000 \text{ cm}^{-1}$, de baixa frequência, considera-se essencialmente a deformação angular fora do plano $\gamma(\text{C-H})$ referente a $(\text{CH}_2)_n$ em 720 cm^{-1} (BARBOSA, 2007).

No espectro do surfactante SDS, são observadas na região entre $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ bandas de estiramento assimétrico de grupo metila (CH_3) em 2955 cm^{-1} , e de metileno (CH_2) em 2921 cm^{-1} , seguido da banda em 2849 cm^{-1} de estiramento simétrico (CH_2). Na região espectral ($2000 - 500 \text{ cm}^{-1}$) merecem destaque: a banda de absorção em 1248 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico SO_2 , especificamente das ligações (S=O) e 1219 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico de SO_2 para as ligações (S-O) (MACHIDA *et al.*, 2006; VIANA, 2008), além das bandas de estiramento simétrico do grupo $-\text{OSO}_3$ compreendidas entre 960 a 1100 cm^{-1} , que são representadas pelas bandas em 1083 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} e 997 cm^{-1} (BAI *et al.*, 2004; HUG *et al.*, 1997; LENG *et al.*, 2014; PIMENTEL *et al.*, 2012).

Observa-se no espectro do aerogel de poliacrilamida (PAM), bandas características do homopolímero, tais como: o estiramento (C=O) em 1665 cm^{-1} , referente à carbonila de amida I; a deformação da ligação N-H em 1615 cm^{-1} (banda de amida II) e o estiramento C-N em 1416 cm^{-1} correspondente a banda de amida III, conforme esperado (BARBOSA, 2007; BEZERRA, 2015).

Nos espectros dos aerogéis anfífilicos, são observadas bandas de absorção que indicam a presença da acrilamida, na forma de mero (unidades de repetição). Dentre elas

destacam-se bandas: de amida I ($\approx 1665 \text{ cm}^{-1}$), de amida II ($\approx 1615 \text{ cm}^{-1}$) e de amida III ($\approx 1416 \text{ cm}^{-1}$). Conforme esperado, também foram identificadas bandas provenientes do óleo de girassol, em torno de: 3000 , 1745 e 720 cm^{-1} . Comparando os espectros dos aerogéis anfílicos AMOG21, AMOG34, AMOG44 e AMOG57, observa-se que essas bandas tornam-se mais intensas a medida que é aumentado o teor de OG. Também foram observadas nos referidos aerogéis, bandas que indicam a presença do surfactante na matriz polimérica, não removido durante a etapa de lavagem, com destaque para as bandas em aproximadamente: 1248 , 1219 e 1083 cm^{-1} . As atribuições para os espectros mencionados anteriormente, são expostas na Tabela 11.

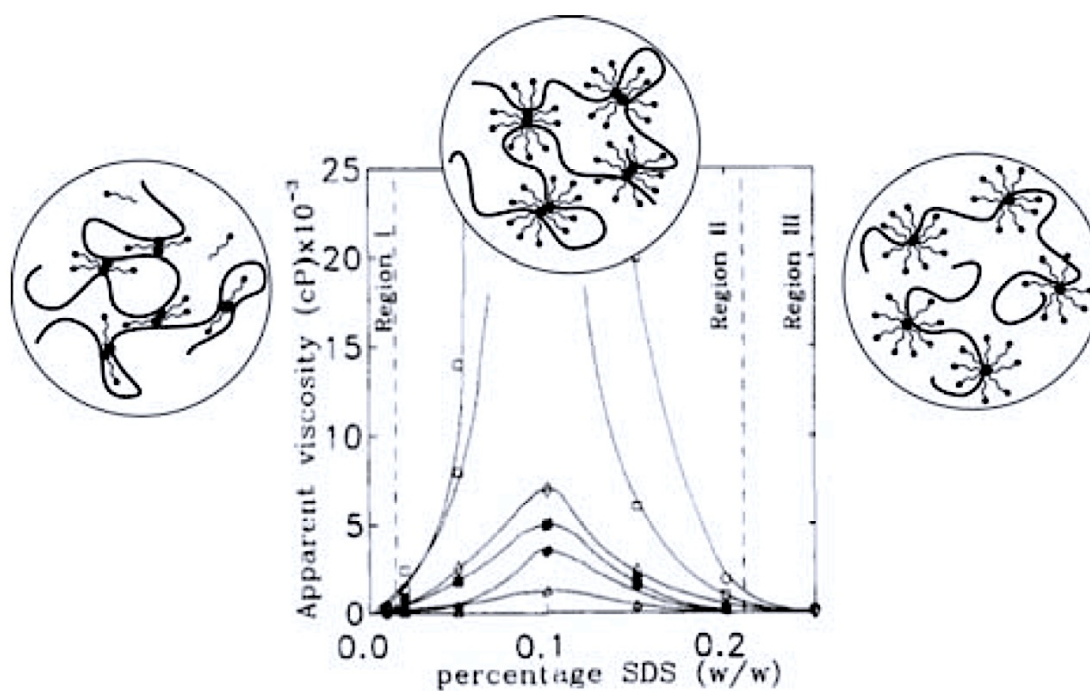
Tabela 11 - Atribuições das bandas para os espectros dos materiais representados na Figura 20.

OG	SDS	Número de onda (cm^{-1})					Atribuição ²
		PAM ¹ 1R:1I	AMOG21 2R:8I	AMOG34 2R:8I	AMOG44 2R: 8I	AMOG57 2R:8I	
-	-	3419	3405	3422	3406	3405	$\nu_s(\text{NH}_2)$
-	-	3193	3198	3200	3198	3200	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3001	-	-	3002	3007	3007	3007	$\nu_s(\text{C-H}) = \text{C-H}$
2952	2955	-	2956	2954	2955	2948	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2922	2921	2924	2920	2913	2923	2929	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2853	2849	-	2850	2852	2849	2858	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1745	-	-	1745	1745	1752	1746	$\nu(\text{C=O})$ éster
-	-	1665	1668	1660	1661	1673	$\nu(\text{C=O})$ amida I
-	-	1615	1615	1612	1617	1620	$\delta(\text{NH}_2)$ amida II
1459	1469	1451	1469	1461	1467	1458	$\delta(\text{CH}_2)$
-	-	1416	1418	1420	1417	1420	$\nu(\text{C-N})$ amida III
-	-	1350	1348	1365	1350	1350	$\delta_s(\text{CH}_2)$
-	-	1320	1319	1320	1318	1319	$\delta(\text{CH}_2)$
-	1248	-	1251	1242	1250	1246	$\nu_s(\text{SO}_2) / \text{S=O}$
1238	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{C-O})$
-	1219	-	1220	1221	1220	1223	$\nu_{as}(\text{SO}_2) / \text{S-O}$
-	-	1191	-	-	-	-	$\delta(\text{NH}_2)$
1162	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{C-O})$
-	-	1126	1122	1130	1130	1130	$\nu_{as}(\text{C-C})$
1098	-	-	1097	1097	1097	1097	$\nu(\text{C-O})$
-	1083	-	1080	1085	1084	1090	$\nu_s(-\text{OSO}_3)$
-	1020	-	1021	1016	1019	1019	$\nu_s(-\text{OSO}_3)$
-	997	-	997	997	997	997	$\nu_s(-\text{OSO}_3)$
720	-	-	722	733	720	722	$\gamma(\text{C-H})$

Obs. 1: O Aerogel PAM foi sintetizado na ausência de surfactante; Obs. 2: ν (deformação axial/estiramento); δ (deformação angular no plano); γ (deformação angular fora do plano).

Estudos teóricos e experimentais mostraram que polímeros derivados de poli(acrilamida) hidrofobicamente modificada (HAPAM), obtidos através da técnica de copolimerização micelar, tendem a associar-se fisicamente, por meio dos seus domínios hidrofóbicos, à cadeia alquílica do surfactante utilizado, geralmente o SDS (CANDAL *et al.*, 1999; DAL-BÓ, 2007; KUNATANED *et al.*, 2008). Embora não seja o estudo da viscosidade de soluções de copolímeros anfifílicos, o escopo dessa discussão, o exemplo a seguir, exposto na Figura 21, pode contribuir para a compreensão de como o SDS interage com um copolímero anfifílico, dificultando assim, sua interação com meios apolares, por exemplo.

Figura 21 - Gráfico da viscosidade aparente de soluções de poli(acrilamida) hidrofobicamente modificada em diferentes graus de substituição como função do tensoativo (SDS) utilizado na síntese do copolímero.



Fonte: KUNATANED *et al.* (2008).

Na região I do gráfico, para baixos teores de surfactante as regiões hidrofóbicas encontram-se mais disponíveis para interagirem preferencialmente entre si, tornando a estrutura mais colapsada e portanto, menos viscosa a solução. Para um teor de SDS em torno de 0,1 % (m/m), são aumentadas a quantidade de interações SDS-polímero (especificamente com os domínios hidrófobos), proporcionando uma expansão das cadeias poliméricas, ainda reticuladas, devido a maior repulsão entre os grupos polares do SDS, aumentando a viscosidade da solução.

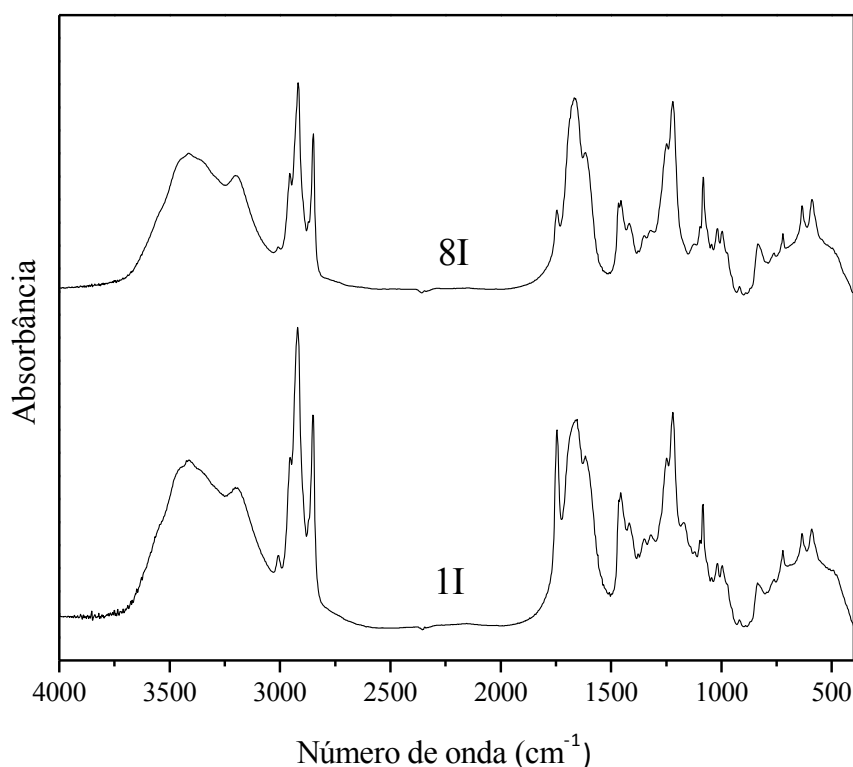
Diferentemente, para quantidades expressivas de SDS a reticulação física entre as cadeias é reduzida, o que torna o sistema mais fluido, evidenciado pela redução brusca da viscosidade. No entanto, as interações tensoativo-polímero permanecem.

As interações intermoleculares (polímero-polímero) em copolímeros anfífilos podem ser influenciadas pelo teor de surfactante. Tanto estas, quanto as tensoativo-polímero, são possivelmente caracterizadas por forças de dispersão de London, que justificam desse modo, a presença do SDS nos aerogéis AMOG, mesmo após a lavagem em água.

5.4.2 Variação do teor de iniciadores

A Figura 22 mostra os espectros dos aerogéis AMOG obtidos com teor de OG em 34,40 % m/m, SDS (30 x CMC) e de MBA correspondente a 0,2 mol % (1R), variando o teor de iniciadores em 1 e 8 vezes as quantidades de partida, 1I e 8I, respectivamente. As atribuições para os referidos espectros estão contidas na Tabela 12.

Figura 22 - Espectros FTIR Espectros FTIR dos aerogéis AMOG34-1R:8I-30 e AMOG34-1R:1I-30.



Observa-se nos espectros dos aerogéis anfífilicos, Figura 22, bandas de amida I em torno de 1665 cm^{-1} , de amida II em 1615 cm^{-1} e de amida III em 1416 cm^{-1} , provenientes da acrilamida. A presença de espécies lipofílicas, derivadas do óleo de girassol, é confirmada em ambos os espectros dos aerogéis, pela observação das seguintes bandas: 3000 , 1745 e 720 cm^{-1} . Foram também observadas, bandas provenientes do SDS em torno de 1248 , 1219 e 1083 cm^{-1} .

O trabalho descrito por Biggs *et al.* (1992) sugere que a incorporação das espécies hidrofóbicas à estrutura dos copolímeros, ocorre de forma aleatória, quando os radicais formados na fase contínua (radicais de acrilamida) têm acesso ao interior das micelas contendo as espécies presentes no OG (abundantemente triglicerídeos, cujos ésteres são mono e poliinsaturados).

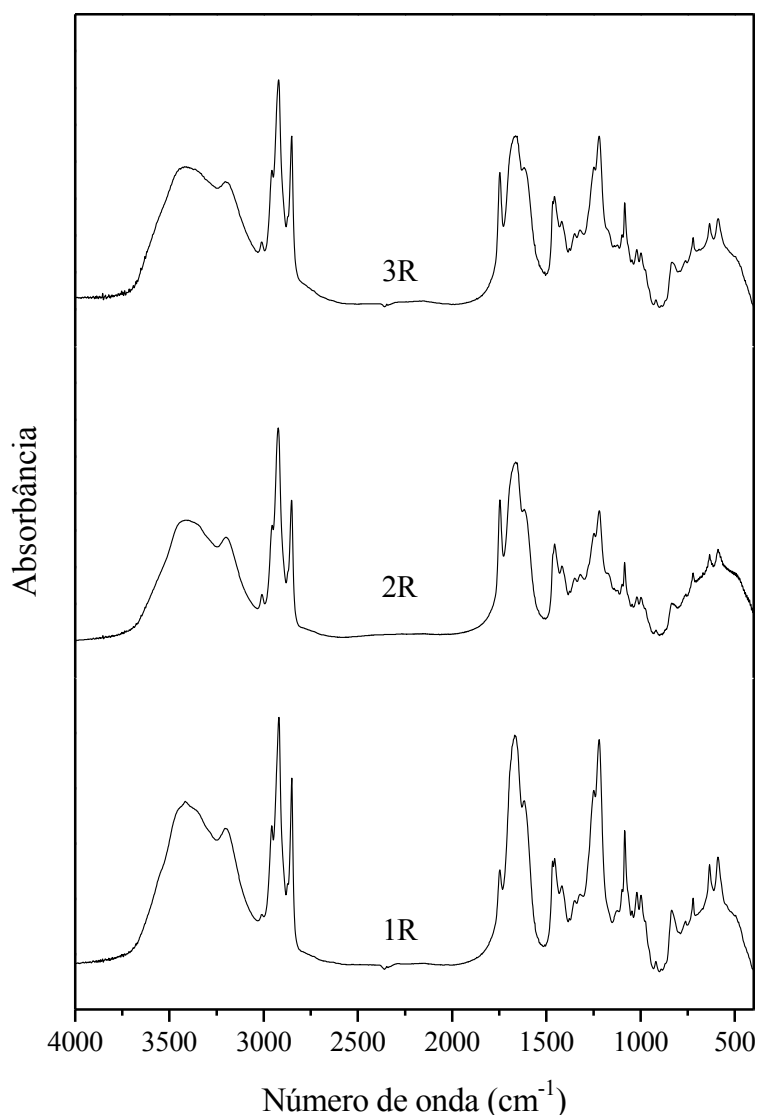
Com base na estrutura dos triglicerídeos, pode-se considerar um impedimento estérico causado por estas moléculas, o que dificultaria a colisão do radical hidrofílico com suas insaturações (pontos reativos). A fim de obter-se uma incorporação mais efetiva das espécies lipofílicas do OG, na cadeia do copolímero, foi aumentado o teor de iniciadores, para a formação de um maior número de radicais de AM e MBA. Vale ressaltar entretanto, que esse aumento tanto poderia favorecer maior incorporação das moléculas de triglicerídeo, quanto, intensificar a homopolimerização da acrilamida.

É possível observar, a partir dos espectros dos aerogéis anfífilicos, que o aumento do teor de iniciadores, possivelmente não favoreceu uma maior incorporação dos triglicerídeos derivados do OG, pois, no aerogel anfílico sintetizado com maior quantidade de iniciadores (8I) foi observada uma redução na intensidade das bandas de absorção em 3000 e 1745 cm^{-1} , por exemplo, que caracterizam a presença dos triglicerídeos.

5.4.3 Variação do teor de reticulante

A Figura 23 ilustra os espectros dos aerogéis AMOG34, sintetizados a partir de $30 \times \text{CMC}$ do surfactante e teor de iniciadores correspondente à 8I, variando-se o teor de reticulante em 1R, 2R e 3R, que corresponde à 1, 2 e 3 vezes a quantidade de partida ($0,2\text{ mol } \%$). Na Tabela 12, são expostas as atribuições para os espectros dos aerogéis mencionados.

Figura 23 - Espectros dos aerogéis AMOG34-nR:8I-30, com teor de reticulante que corresponde em mol % à 0,6 (3R); 0,4 (2R); 0,2 (1R).



No espectro dos aerogéis anfílicos do tipo AMOG34-nR:8I-30, podem ser observadas as seguintes bandas: de amida I em 1670 cm^{-1} , amida II em 1618 cm^{-1} e amida III em 1418 cm^{-1} , bem como as bandas referentes a presença de OG, em torno de 3000 e 1745 cm^{-1} . Bandas de SDS também foram observadas em torno de 1248 , 1219 e 1083 cm^{-1} .

Ao comparar os espectros da Figura 23, é possível observar que o aumento da reticulação favoreceu a incorporação das espécies hidrofóbicas polimerizáveis presentes no OG na matriz do copolímero, o que pode ser observado pela maior intensidade das duas bandas em torno de 3000 e de 1745 cm^{-1} , ao comparar especialmente os espectros dos aerogéis com reticulação de 1R e 2R.

Embora o reticulante seja hidrossolúvel e tenha uma maior afinidade de interação com a acrilamida, sua maior quantidade na fase contínua, poderia favorecer a incorporação mais efetiva dos derivados de ácido graxo insaturados, na cadeia do copolímero, uma vez que o MBA é uma molécula polifuncional e, portanto, apresenta mais pontos reativos que facilitariam a reação das cadeias de PAM com os triglicerídeos.

Tabela 12 - Atribuições das bandas para os espectros dos materiais representados nas Figuras 22 e 23.

Número de onda (cm ⁻¹)				Atribuição ²
AMOG34 1R:1I	AMOG34 1R:8I	AMOG34 2R:8I	AMOG34 3R:8I	
3416	3414	3422	3421	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3195	3200	3200	3195	$\nu_s(\text{NH}_2)$
3007	3008	3007	3010	$\nu_s(\text{C-H})=\text{C-H}$
2953	2954	2954	2954	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
2922	2917	2913	2922	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
2854	2849	2852	2852	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1748	1745	1745	1752	$\nu(\text{C=O})$ éster
1657	1667	1660	1670	$\nu(\text{C=O})$ amida I
1617	1616	1612	1618	$\delta(\text{NH}_2)$ amida II
1456	1455	1461	1456	$\delta(\text{CH}_2)$
1417	1417	1420	1418	$\nu(\text{C-N})$ amida III
1350	1350	1365	1348	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1321	1321	1320	1321	$\delta(\text{CH}_2)$
1248	1248	1242	1248	$\nu_s(\text{SO}_2) / \text{S=O}$
1220	1220	1221	1220	$\nu_{as}(\text{SO}_2) / \text{S-O}$
1170	-	-	-	$\nu(\text{C-O})$
1120	1122	1130	1121	$\nu_{as}(\text{C-C})$
1097	1097	1097	1097	$\nu(\text{C-O})$
1083	1083	1085	1085	$\nu_s(-\text{OSO}_3)$
1018	1020	1016	1018	$\nu_s(-\text{OSO}_3)$
997	996	997	996	$\nu_s(-\text{OSO}_3)$
722	720	733	725	$\gamma(\text{C-H})$

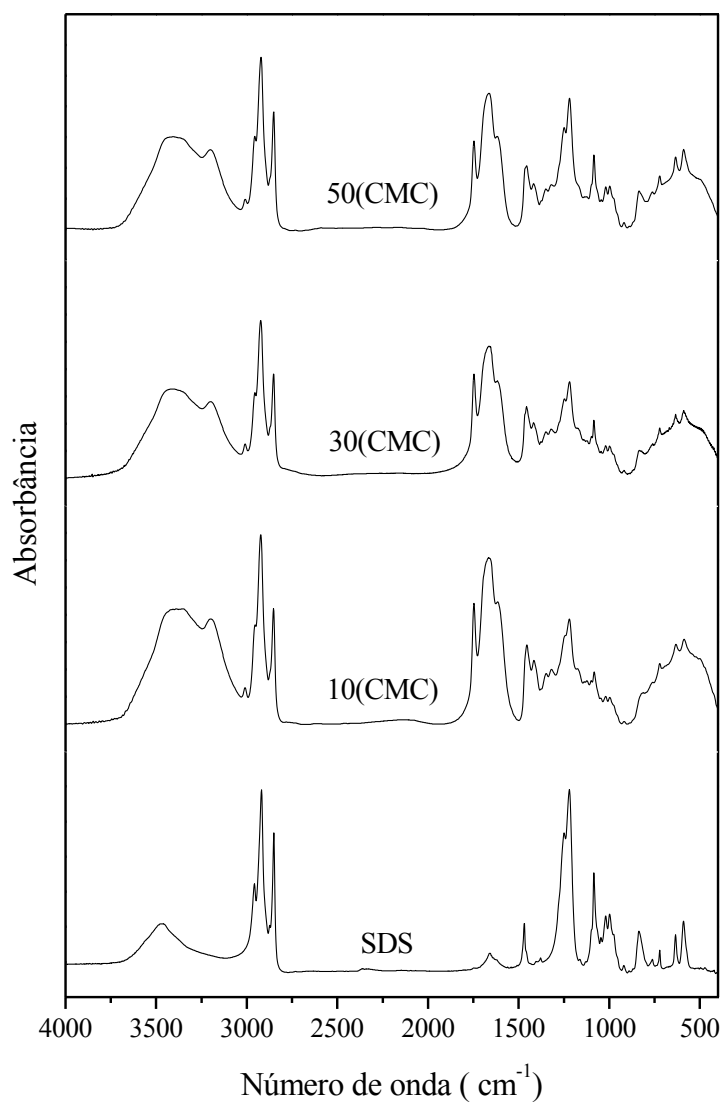
Obs. 1: O Aerogel PAM foi sintetizado na ausência de surfactante;

Obs. 2: ν (deformação axial/estiramento); δ (deformação angular no plano); γ (deformação angular fora do plano).

5.4.4 Variação do teor de surfactante

Na figura 24 são representados os espectros dos aerogéis anfílicos cujo teor de SDS utilizado na síntese foi variado em 10, 30 e 50 vezes sua CMC.

Figura 24 – Espectros FTIR dos aerogéis anfílicos do tipo AMOG34-2R:8I-n sintetizados a partir de 50, 30 e 10 vezes a CMC do SDS.



Comparando-se os espectros dos aerogéis anfílicos, cujas atribuições características estão contidas na Tabela 13, foi observado o aumento gradativo na intensidade das bandas que indicam a presença do SDS na matriz polimérica dos aerogéis, quando aumentado o teor de SDS. Especificamente da banda em torno de 1248 cm⁻¹, referente ao estiramento simétrico das ligações S=O e, da banda em 1219 cm⁻¹, que caracteriza o

estiramento assimétrico das ligações S-O do grupo sulfato. Tais observações indicam que mesmo após a lavagem em água destilada, existe uma tendência para o teor de SDS residual, ou seja, quanto maior o conteúdo utilizado na síntese, maior a quantidade de SDS remanescente.

As observações descritas anteriormente também podem ser um indicativo da interação do SDS com a estrutura do copolímero como um todo, de modo que as interações do surfactante não ocorrem unicamente com os domínios lipofílicos, mais com toda a cadeia hidrocarbônica.

Tabela 13 - Atribuições das bandas nos espectros dos materiais representados na Figura 24.

Número de onda (cm ⁻¹)			Atribuição ²
AMOG34 2R:8I-10	AMOG34 2R:8I-30	AMOG34 2R:8I-50	
3378	3422	3406	v_s (NH ₂)
3202	3200	3199	v_s (NH ₂)
3007	3007	3009	v_s (C-H) =C-H
2954	2954	2957	v_{as} (CH ₃)
2922	2913	2921	v_{as} (CH ₂)
2852	2852	2851	v_s (CH ₂)
1747	1745	1743	v (C=O) éster
1662	1660	1665	v (C=O) amida I
1615	1612	1615	δ (NH ₂) amida II
1454	1461	1454	δ (CH ₂)
1418	1420	1415	v (C-N) amida III
1349	1365	1351	δ_s (CH ₂)
1319	1320	1322	δ (CH ₂)
1245	1242	1250	v_s (SO ₂) / S=O
1220	1221	1220	v_{as} (SO ₂) / S-O
1120	1130	1120	v_{as} (C-C)
1098	1097	1097	v (C-O)
1082	1085	1083	v_s (-OSO ₃)
1019	1016	1018	v_s (-OSO ₃)
996	997	997	v_s (-OSO ₃)
723	733	720	γ (C-H)

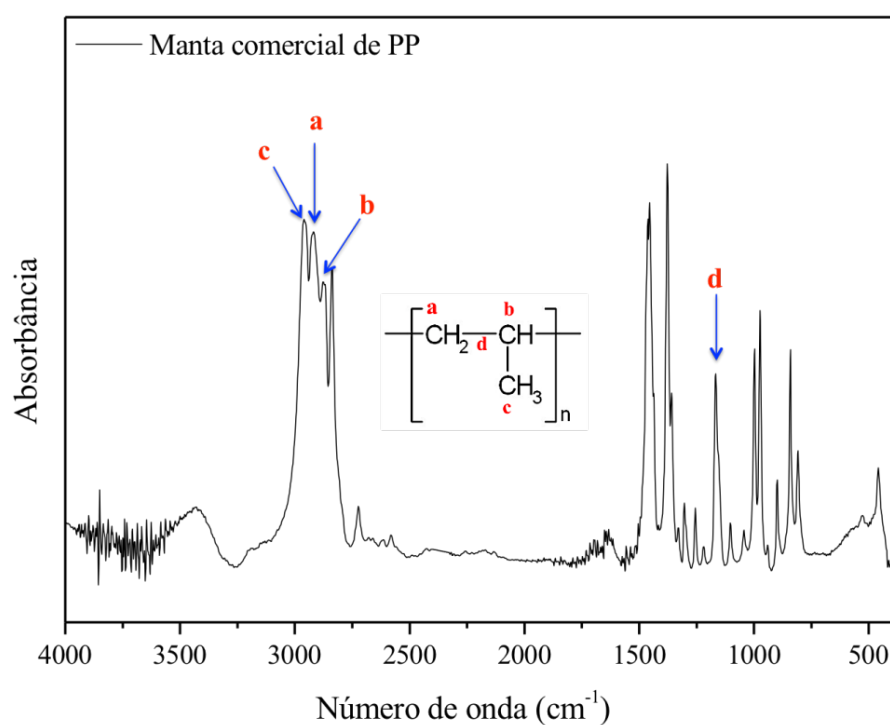
Obs. 1: O Aerogel PAM foi sintetizado na ausência de surfactante;

Obs. 2: **v** (deformação axial/estiramento); **δ** (deformação angular no plano); **γ** (deformação angular fora do plano).

5.5 Análise da manta comercial de polipropileno (PP)

A Figura 25 ilustra o espectro FTIR da manta de PP utilizada como comparativo para o desempenho de sorção do aerogel AMOG2-2R:8I-30 em óleo de bomba usado e petróleo. O referido espectro indica bandas de absorção típicas de ligações C-H presentes no polipropileno. O estiramento de grupos CH/CH₂/CH₃ entre 2980 e 2840 cm⁻¹, deformação angular de grupos CH₂ em 1463 cm⁻¹ e de CH₃ em 1455 e 1377 cm⁻¹. Também são observados os estiramentos de C-C em 1167 e de C-H em 840 cm⁻¹ (CARVALHO *et al.* 2007).

Figura 25 – Espectro FTIR da manta de polipropileno (PP) comercializada como sorvente de petróleo e derivados.



5.6 Análise elementar (CHNS)

As porcentagens de carbono, hidrogênio nitrogênio e enxofre nas amostras do aerogel AMOG34 e AMOG57 com reticulação 2R e sintetizados com teor de 8I para os iniciadores radicalares, são expostas na Tabela 14. Os géis precursores dos aerogéis mencionados foram lavados convencionalmente em água destilada. Os valores percentuais dos elementos foram obtidos a partir da média de análises em duplicata.

Tabela 14 – Composição elementar de C, H, N e S para uma amostra do AMOG34 e AMOG57.

Composição elementar (%)				
Amostras	Média da análise em duplicata			
	C	H	N	S
AMOG34	51,70 ± 0,09	8,80 ± 0,01	8,93 ± 0,01	3,29 ± 0,135
AMOG57	59,29 ± 0,26	9,825 ± 0,06	6,37 ± 0,07	3,70 ± 0,015

A determinação da porcentagem m/m de AM foi realizada a partir de relações entre sua massa molar e a massa em grama do átomo de nitrogênio, cuja porcentagem foi obtida pela análise elementar. Através do mesmo princípio, determinou-se a porcentagem de SDS e posteriormente, o teor de OG, considerando a porcentagem em massa de água absorvida pelas amostras, cujos valores foram obtidos mediante a análise térmica em atmosfera de nitrogênio. As curvas TG/DTG serão exibidas em apêndice e, os cálculos realizados para expressar a porcentagem em massa de AM, OG e SDS, em relação ao total em massa desses três componentes, são expostos abaixo.

- Para o aerogel AMOG34: determinação da % de AM

MM da acrilamida = 71,08 g/mol

$$\begin{array}{r}
 71,08 \text{ g de AM} \text{ -----} 14,007 \text{ g de N} \\
 x \text{ -----} 8,93 \\
 x = 45,31 \% \text{ m/m de AM}
 \end{array}$$

- Para o aerogel AMOG34: determinação da % de SDS

MM do SDS = 288,37 g/mol

$$\begin{array}{r} 288,37 \text{ g de SDS} \text{ ----- } 32,066 \text{ g de S} \\ x \text{ ----- } 3,29 \\ x = 29,6 \% \text{ m/m de SDS} \end{array}$$

Considerando 100 % de amostra e subtraindo-se a porcentagem em massa equivalente a água absorvida, que foi de 9,31 %, conforme determinado a partir da curva TG no Apêndice A, item (a), tem-se uma porcentagem em massa de aerogel correspondente a 90,69 %. Subtraindo-se deste valor, a soma das porcentagens para a AM e SDS é obtido um teor de OG equivalente a 15,83 % (m/m).

- Para o aerogel AMOG57: determinação da % de AM

MM da acrilamida = 71,08 g/mol

$$\begin{array}{r} 71,08 \text{ g de AM} \text{ ----- } 14,007 \text{ g de N} \\ x \text{ ----- } 6,37 \\ x = 32,32 \% \text{ m/m de AM} \end{array}$$

- Para o aerogel AMOG57: determinação da % de SDS

MM do SDS = 288,37 g/mol

$$\begin{array}{r} 288,37 \text{ g de SDS} \text{ ----- } 32,066 \text{ g de S} \\ x \text{ ----- } 3,70 \\ x = 33,27 \% \text{ m/m de SDS} \end{array}$$

Mediante as mesmas considerações realizadas para determinação da porcentagem de OG no aerogel AMOG34, sabendo-se que a porcentagem de água absorvida foi de 4,28 %, conforme determinado a partir da curva TG, mostrada no Apêndice A item (b), obteve-se uma porcentagem em massa de aerogel correspondente a 95,72 %. Subtraindo-se deste valor, a soma das porcentagens para a AM e SDS é obtido um teor de OG equivalente a 30,19 % (m/m). Os dados obtidos foram confrontados com os valores teóricos de cada reagente utilizado (Tabela 15).

Tabela 15 – Comparação entre os valores teóricos e experimentais referentes às porcentagens de AM, SDS e OG nas amostras de aerogel.

Amostras	Porcentagem em massa (Teórico/Experimental)					
	Acrilamida		OG		SDS	
	T	E	T	E	T	E
AMOG34	27,91	45,31	14,66	15,83	57,42	29,60
AMOG57	22,88	32,32	30,07	30,19	47,06	33,27

A partir da determinação do teor de SDS residual na estrutura polimérica do aerogel obtêm-se, por regra de três, o quanto é removido na etapa de lavagem em água destilada. No aerogel AMOG34 são removidos cerca de 48,4 %, diferentemente, no AMOG57 obtêm-se uma remoção de 29,3 % do teor de partida. É possível inferir que, a lavagem não é efetiva na remoção do surfactante, embora tenha sido obtido uma remoção de quase 50 % para o AMOG34.

5.7 Capacidade de sorção (CS)

5.7.1 Estudo inicial da CS para definição da melhor condição de síntese

O efeito das variações reacionais realizadas sobre a capacidade de sorção dos materiais foi avaliado inicialmente utilizando o método do cadinho úmido e, os ensaios realizados ao longo de 2 h, entre intervalos de 30 min. A seguir são mostrados os gráficos que representam a CS de materiais obtidos a partir de variações do teor de iniciadores, de reticulante, teor de óleo de girassol e de surfactante.

5.7.1.1 Efeito do teor de iniciadores sobre a CS

Ao considerar a influência da técnica de síntese sobre as propriedades do polímero, especificamente do sistema de iniciação radicalar TEMED e KPS foram realizadas variações aumentando o teor de ambos os reagentes proporcionalmente, em relação as quantidades de partida. Foi observado, com base no estudo exposto na Figura 26, que, a medida em que aumentou-se o sistema de iniciação, entre 1 e 8 vezes o teor de partida I, a CS

dos aerogéis em hexano, também aumentou, obtendo máxima capacidade de sorção, o aerogel sintetizado com 8 vezes o teor de partida I. Quando aumentado para um teor superior (10I) houve um pequeno decréscimo da CS. Os valores da CS dos aerogéis mencionados são expostos na Tabela 16.

Figura 26 – Estudo da CS em função do teor de iniciadores utilizado na síntese dos aerogéis com 34,40 % (m/m) de OG, 0,2 mol % de reticulante (MBA) e 30 x a CMC do surfactante SDS.

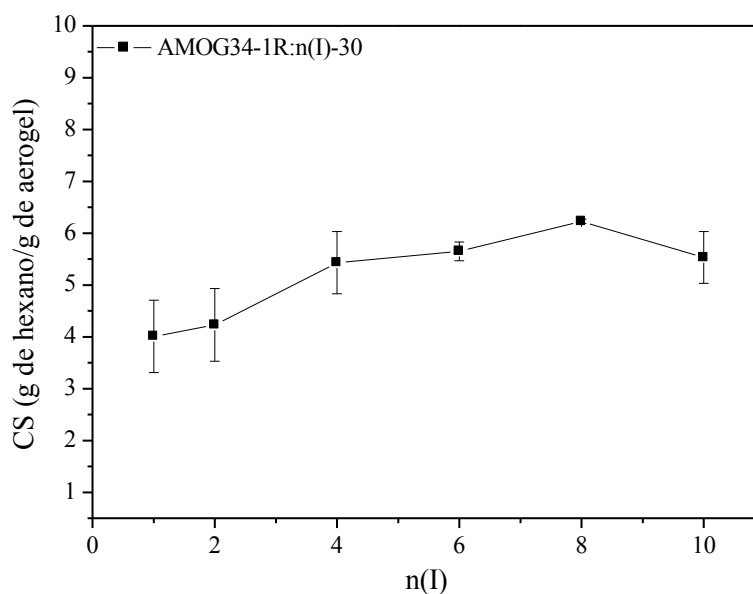


Tabela 16 - Valores da capacidade de sorção dos aerogéis do tipo AMOG, sintetizados a partir de 34,40 % m/m de OG, reticulação de 0,2 mol % (1R), 30 vezes a CMC do SDS e, variações do teor de iniciadores, entre 1 e 10 vezes o teor de partida I.

Tipologia de aerogel	CS
	(g de hexano/g de aerogel)
AMOG34-1R:1I	4,10 ± 0,70
AMOG34-1R:2I	4,23 ± 0,70
AMOG34-1R:4I	5,43 ± 0,60
AMOG34-1R:6I	5,64 ± 0,18
AMOG34-1R:8I	6,23 ± 0,04
AMOG34-1R:10I	5,53 ± 0,43

Conforme reportado da literatura, o TEMED viabiliza consideravelmente a polimerização vinílica iniciada por persulfato de potássio. A velocidade de polimerização

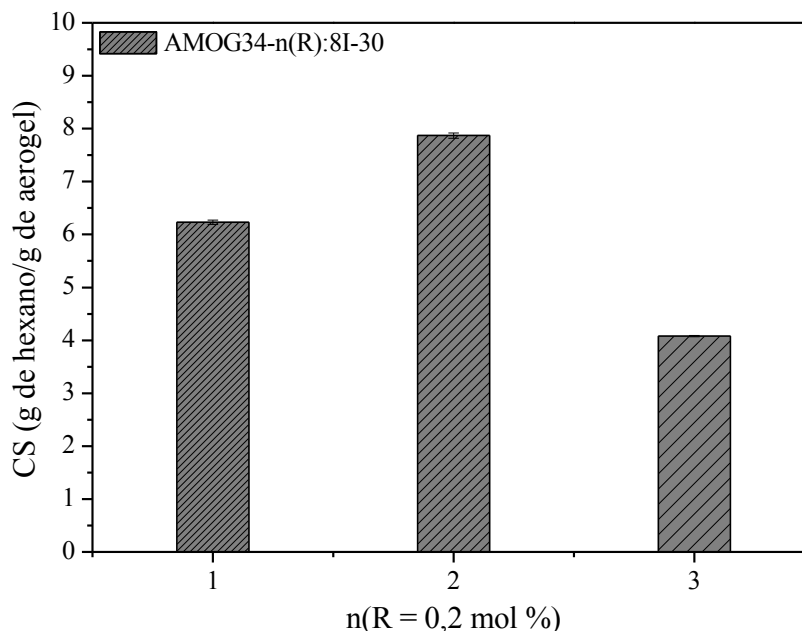
aumenta em três vezes na presença de TEMED. Em outras palavras, ele acelera a formação dos radical persulfato e, conseqüentemente, aumenta as taxas de conversão de monômero. A energia de ativação diminui consideravelmente (GUO *et al.*, 1987).

O aumento proporcional das quantidades de TEMED e KPS, aumenta a velocidade de formação dos radicais persulfato e favorece a formação de uma maior quantidade de radicais de cadeia hidrofílicos derivados do monômero acrilamida. Esse fator contribui possivelmente para uma melhor distribuição dos triglicerídeos na estrutura, ao considerar que, aumentada a quantidade de iniciadores na síntese, uma quantidade menor de triglicerídeos é incorporada, conforme sugerido nas análises por FTIR. Tal consideração auxilia na compreensão do comportamento da CS, pois, a possibilidade de reticulação física entre os domínios hidrofóbicos pode ser diminuída, quanto menor forem tais domínios, favorecendo sua disponibilidade para interações com o solvente.

5.7.1.2 Efeito do teor de reticulante sobre a CS

O estudo do desempenho de sorção de aerogéis sintetizados com 34,43% m/m, reticulação de 0,2 mol % (1R) e com 30 vezes a CMC do SDS, variando o teor de iniciadores (KPS e TEMED) permitiu observar que, ao aumentar as quantidades do sistema de iniciação em 8 vezes em relação às de partida, ocorreu um aumento da CS. Desse modo, esta condição foi fixada para estudo da variação do teor de agente reticulante, a *N,N'*-Metilenobisacrilamida (MBA). As variações realizadas compreendem concentrações entre 0,2 e 0,6 mol % de MBA, em relação ao número de mols de acrilamida. Na Figura 27 é representado o referido estudo, no qual foi observado o aumento da CS em hexano, quando aumentado em duas vezes (2R) o valor de partida adotado para o MBA (0,2 mol %). Apesar da esperada redução nos diâmetros dos poros do material observou-se o aumento do intumescimento de $6,23 \pm 0,04$, para $7,87 \pm 0,05$, no tempo 120 min.

Figura 27 – Estudo da CS em função do teor de reticulante (MBA) utilizado na síntese dos aerogéis com 34,40 % (m/m) de OG, 8 vezes o teor de partida para os iniciadores e, 30 x a CMC do surfactante SDS.



Embora seja esperado a redução do tamanho de poro no material, com a maior reticulação, a quantidade de MBA equivalente a 0,4 mol % (2R) possivelmente conferiu à estrutura do copolímero porosidade caracterizada por poros de tamanho maior, conforme observado nas micrografias da Figura 45, página 120, que viabilizou as interações com o solvente. Outro fator associado, consiste na maior incorporação de domínios hidrofóbicos, conforme indicado nas análises por FTIR. Tais domínios favorecem a interação do material com o meio apolar.

Para uma reticulação de 0,6 mol % (3R), o valor do intumescimento sofre um decréscimo, tanto pelo efeito do aumento de reticulante, que reduz o tamanho dos poros, quanto pela maior incorporação de segmentos lipofílicos, que aumenta a possibilidade de interação entre eles mesmos e/ou com o SDS, visto que sua porção hidrocarbônica pode interagir com as espécies hidrofóbicas dos aerogéis AMOG. A CS dos referidos aerogéis são mostradas na Tabela 17.

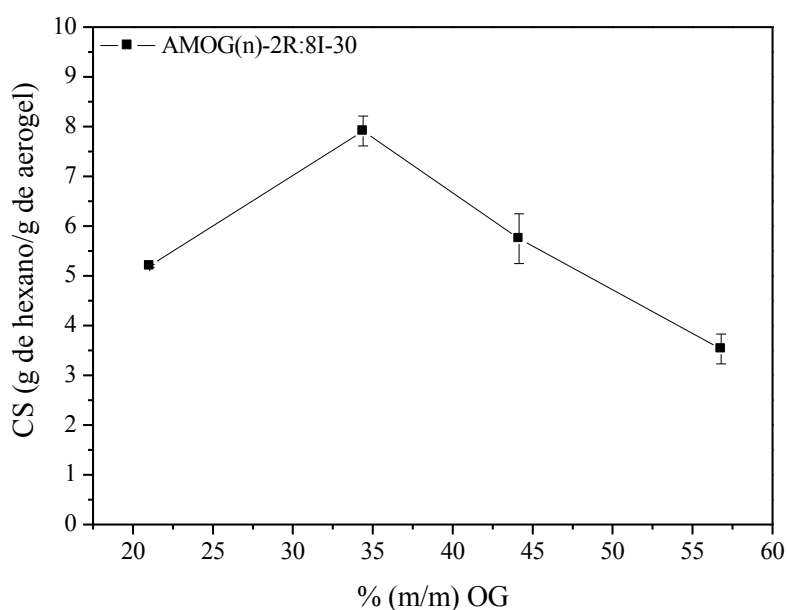
Tabela 17 – Capacidade de sorção em hexano após 2 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de reticulante (MBA) sobre a CS.

Tipologia de aerogel	CS (g de hexano/g de aerogel)
AMOG34-1R:8I-30	6,23 ± 0,04
AMOG34-2R:8I-30	7,87 ± 0,05
AMOG34-3R:8I-30	4,08 ± 0,01

5.7.1.3 Efeito do teor de óleo de girassol sobre a CS

O número de monômeros hidrofóbicos nos microblocos do copolímero pode alterar significativamente as interações desse material anfifílico com meios de natureza apolar, como o hexano. A fim de analisar o desempenho de sorção dos aerogéis, quando aumentado o número de espécies hidrofóbicas por micela (N_H) foi realizado um estudo, ilustrado na Figura 28, no qual variou-se o teor de óleo de girassol em 21, 34, 44 e 57 m/m (considerando-se a massa de acrilamida e OG). Na síntese desses materiais manteve-se fixa as melhores condições dos demais reagentes, conforme estudos das variações do teor de iniciadores, reticulante e mantendo o teor de surfactante em 30 vezes sua CMC.

Figura 28 – Estudo da CS em função do teor de óleo de girassol (OG) utilizado na síntese dos aerogéis com reticulação de 0, 2 mol % (2R), 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I), 30 x a CMC do surfactante SDS.



O referido estudo permitiu observar que o teor de óleo de girassol responsável pelo melhor desempenho de sorção foi o de 34 % m/m. O teor de óleo com melhor resposta sobre a CS foi, portanto, àquele adotado inicialmente. Tais resultados mostram que o teor de 21 % m/m de OG exerceu pouca influência sobre as interações do aerogel com o hexano. Os aerogéis obtidos a partir de 44 e 57 % m/m de OG evidenciaram também, baixo desempenho de sorção. Os valores para a CS dos aerogéis são expostos na Tabela 18. O comportamento observado está possivelmente associado ao maior comprimento dos microblocos hidrofóbicos na cadeia polimérica e conforme já mencionado, possíveis reticulações físicas entre tais segmentos.

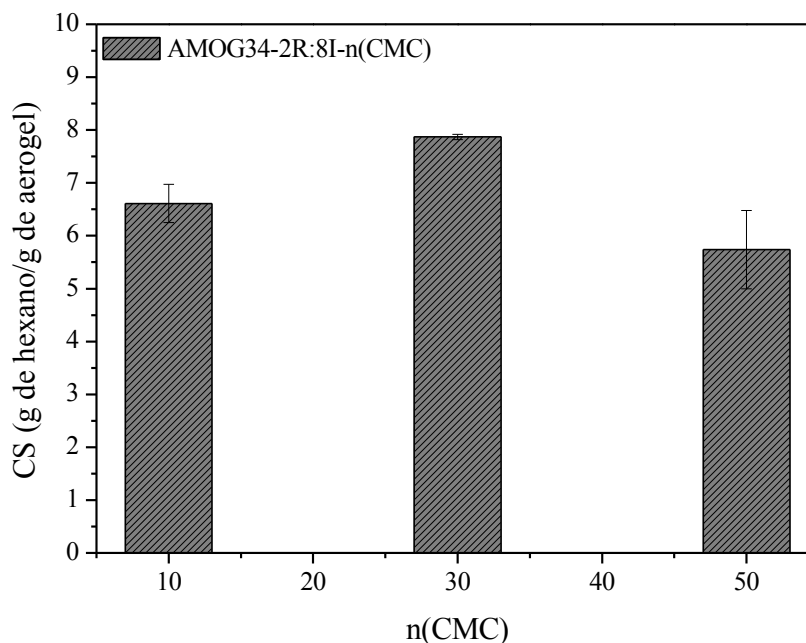
Tabela 18 - Valores da capacidade de sorção dos aerogéis do tipo AMOG, sintetizados com reticulação de 0,2 mol % (2R), sistema de iniciação 8I e 30 x a CMC do SDS, variando-se o teor de óleo em 21, 34, 44 e 57 % m/m.

Tipologia de aerogel	CS (g de hexano/g de aerogel)
AMOG21	5,19 ± 0,03
AMOG34	7,87 ± 0,05
AMOG44	5,75 ± 0,45
AMOG57	3,53 ± 0,30

5.7.1.4 Efeito do teor de surfactante sobre a CS

As melhores condições de síntese, quando variados os teores de iniciadores e reticulante foram fixadas para estudar a influência da Concentração Micelar Crítica do SDS sobre o desempenho de sorção dos aerogéis, ao considerar que, o tamanho das micelas influencia diretamente o tamanho dos microblocos hidrofóbicos ou regiões da cadeia do copolímero, que contem triglicerídeos. Com base na Figura 29, observa-se para variações entre 10 e 50 vezes a CMC que, a dispersão do óleo de girassol utilizando um teor de SDS correspondente a 30 vezes sua CMC resultou em melhor desempenho do aerogel, ou seja, o valor de partida, manteve-se como melhor condição.

Figura 29 – Estudo da CS em função do teor de surfactante (SDS) utilizado nas sínteses dos aerogéis com 34,40 % m/m de OG, 2 vezes o teor de reticulante (2R = 0,4 mol %) e 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I).



O resultado observado pode ser compreendido ao considerar-se que o aumento da concentração de SDS, de 10 para 30 x CMC, reduz o comprimento dos microblocos hidrofóbicos, que podem ser incorporados à cadeia do copolímero, conforme indicado na Equação 2. Micelas de tamanho menor, estáveis na dispersão, podem comportar menos moléculas de triglicerídeos, em consequência, quanto menores os segmentos hidrofóbicos mais reduzidas as possibilidades de reticulação física entre essas espécies. Esse fator favorece as interações entre as moléculas de triglicerídeo e do meio (hexano). Os valores da CS para os três aerogéis são representados na Tabela 19.

Tabela 19 – Capacidade de sorção em hexano após 2 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de SDS sobre a CS.

Tipologia de aerogel	CS (g de hexano/g de aerogel)
AMOG34-2R:8I-10	6,61 ± 0,36
AMOG34-2R:8I-30	7,87 ± 0,05
AMOG57: 2R:8I-50	5,74 ± 0,74

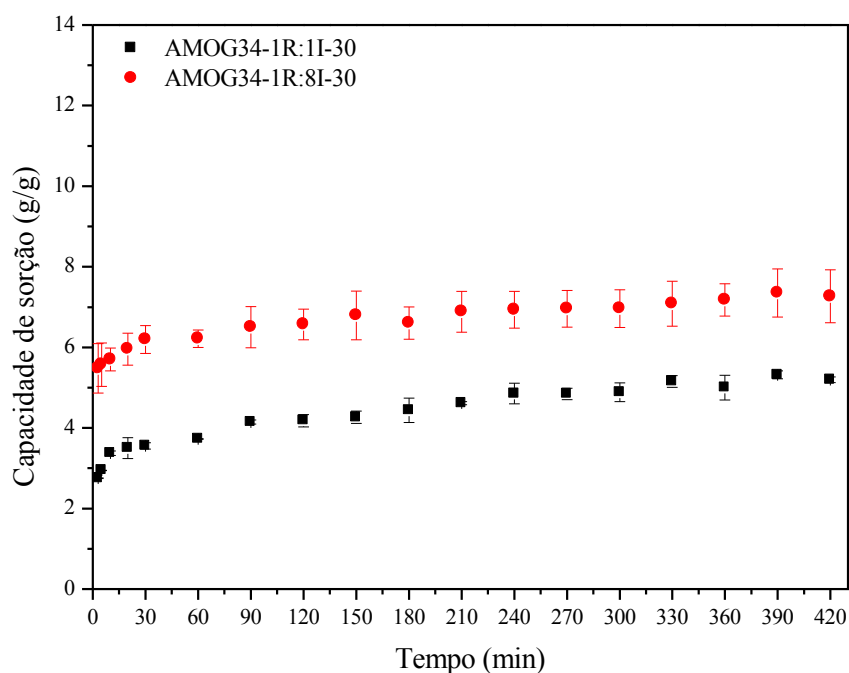
A partir dos estudos representados pelas quatro variações de síntese será exposta a seguir, uma avaliação mais detalhada de como se processa a sorção do hexano pelos aerogéis em função do tempo. Para tanto, foram selecionados àqueles que representam uma diferença mais expressiva na CS, como resultado das referidas variações para otimização desses materiais.

5.8 Ensaio de sorção em hexano segundo o método do cadinho úmido no intervalo de tempo entre 3 e 1440 min

5.8.1 Variação do teor de iniciadores

A otimização do aerogel anfílico AMOG34-1R:1I-30 pode ser representada na Figura 30, na qual o aerogel AMOG34-1R:8I-30 exibe maior capacidade de sorção e atinge mais rapidamente o equilíbrio no intervalo de tempo exposto (3 - 420 min). Após 24 h de imersão os aerogéis demonstraram um aumento da CS pouco pronunciado, $5,86 \pm 0,0001$ e $7,43 \pm 0,7$, respectivamente.

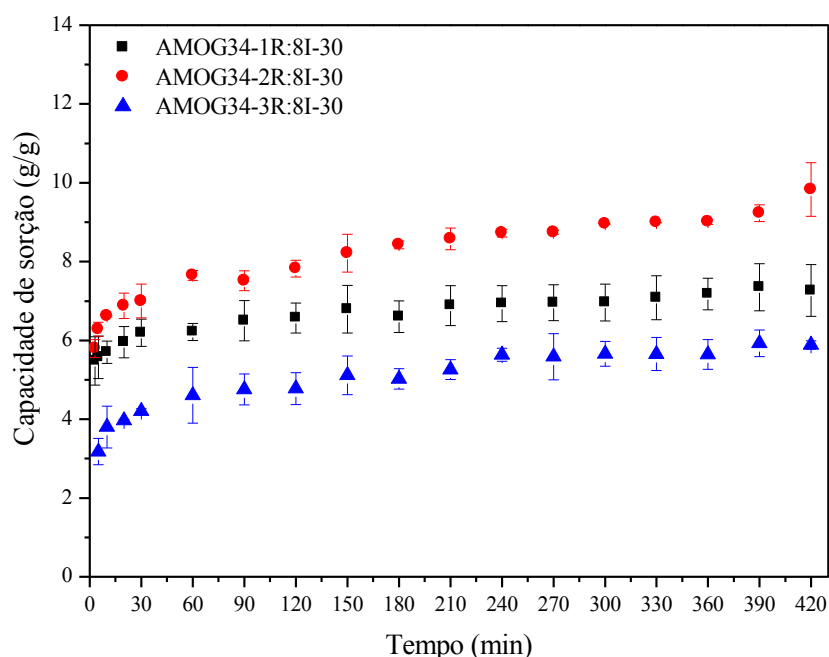
Figura 30 – Estudo da capacidade de sorção em hexano dos aerogéis sintetizados a partir de 34,40 % m/m de OG, reticulação de 0,2 mol % (1R), 30 vezes a CMC do SDS e, variações do teor de iniciadores, em 1 e 8 vezes o teor de partida I.



5.8.2 Variação do teor de reticulante

O gráfico da Figura 31 confirma o melhor desempenho do aerogel sintetizado com reticulação de 0,4 mol % (2R) em relação ao menos e mais reticulado, 0,2 e 0,6 mol %, respectivamente. O aumento da CS do AMOG34-2R:8I-30 é mais pronunciado após as 2 primeiras horas de imersão em hexano. Diferentemente, os demais aerogéis atingem mais rapidamente um estado de equilíbrio de sorção, considerado o intervalo entre 3 e 420 min. Transcorridas 24 h de imersão o AMOG34-2R:8I-30 atingiu CS equivalente a $11,70 \pm 0,06$. Os aerogéis reticulados com 0,2 e 0,6 mol % atingiram, respectivamente, CS de $7,43 \pm 0,70$ e $7,17 \pm 0,30$.

Figura 31 – Estudo da CS em função do teor de reticulante (MBA) utilizado na síntese dos aerogéis com 34,40 % (m/m) de OG, 8 vezes o teor de partida para os iniciadores e, 30 x a CMC do surfactante SDS.



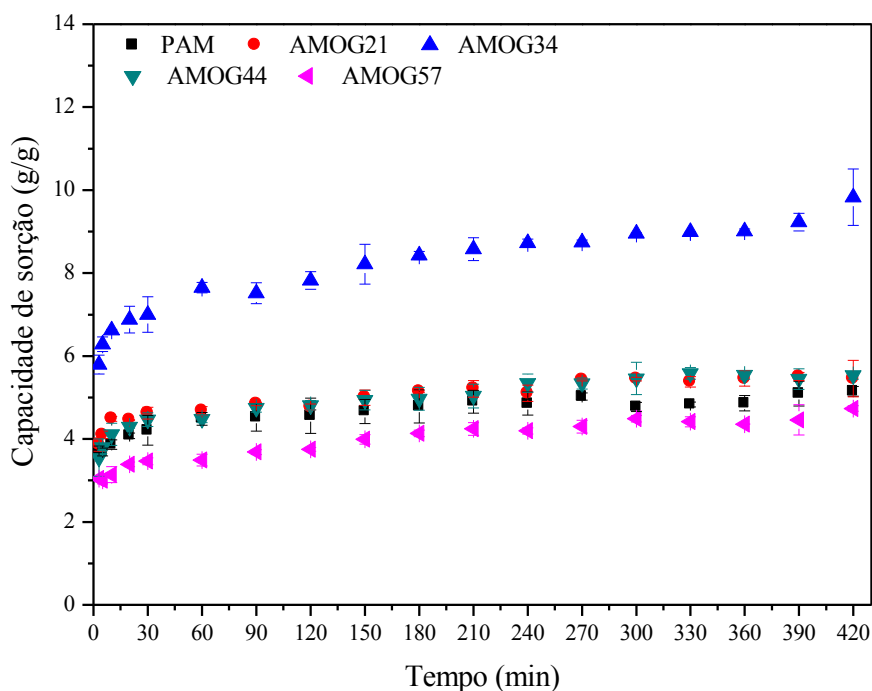
5.8.3 Variação do teor de OG

O estudo da CS evidenciou o teor de 34,40 % m/m de OG como ótimo em relação aos demais (Figura 32). Vale ressaltar que, os aerogéis AMOG21 e AMOG44 demonstraram uma CS próxima à do aerogel de poliácridamida (PAM) sintetizado nas mesmas condições de

reticulação, iniciadores e teor de SDS, enquanto o AMOG57 mostrou desempenho inferior ao aerogel de PAM.

Se por um lado a maior incorporação de segmentos hidrofóbicos no copolímero poderia favorecer as interações hidrofóbicas com o meio apolar (hexano), por outro, como consequência, poderia aumentar as possibilidades de reticulação física entre tais segmentos, visto que o comprimento dos microblocos aumenta proporcionalmente com o N_H . Esta última consideração é portanto mais aproximada do observado.

Figura 32 – Estudo da CS em função do teor de óleo de girassol (OG) utilizado na síntese dos aerogéis com reticulação de 0,2 mol % (2R), 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I), 30 x a CMC do surfactante SDS.



O perfil das curvas indica que, os aerogéis PAM, AMOG21, AMOG44 e AMOG57 apresentaram uma maior tendência ao equilíbrio desde as primeiras horas de imersão. A CS desses materiais após 24 h é exposta na Tabela 20.

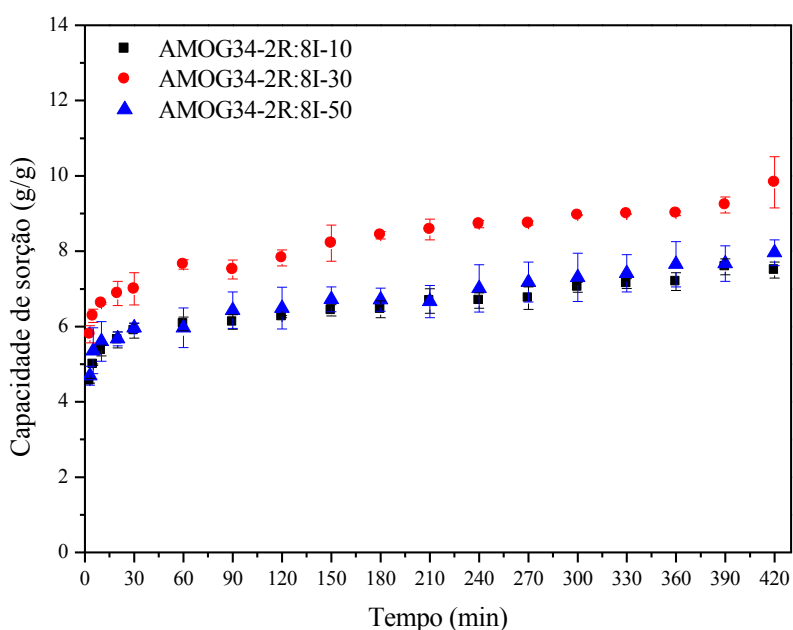
Tabela 20 – Capacidade de sorção em hexano após 24 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de OG sobre a CS.

Tipologia de aerogel	CS (g de hexano/g de aerogel)
PAM	$6,47 \pm 0,16$
AMOG21	$6,80 \pm 0,59$
AMOG34	$11,70 \pm 0,06$
AMOG44	$6,67 \pm 0,30$
AMOG57	$5,60 \pm 0,12$

5.8.4 Variação do teor de surfactante

O estudo da CS dos aerogéis nos quais foram variados os teores de SDS (Figura 33) mostrou que o teor equivalente a 30 vezes a CMC do referido tensoativo é o que produz uma melhor distribuição das espécies hidrofóbicas derivadas do OG, de modo que a estrutura do material é otimizada.

Figura 33 – Estudo da capacidade de sorção em função do teor de SDS utilizado na síntese dos aerogéis obtidos a partir de 34, 43 % (m/m) de OG, reticulação de 0,2 mol % (2R) e 8 vezes o teor de partida para os iniciadores (8I).



O estudo de sorção realizado inicialmente, cujo tempo de contato máximo foi de 2 h mostrou que neste intervalo, o aerogel sintetizado com teor de SDS equivalente a 50 vezes sua CMC apresentava desempenho inferior ao obtido com 10 vezes a CMC. Entretanto, considerando-se a barra de erro da medida de sorção para o AMOG34-2R:8I-50, esta diferença torna-se pouco expressiva. O que pode ser confirmado com o estudo exposto na Figura 34, pois, após 120 min (2h) pode ser praticamente desconsiderada a diferença da capacidade de sorção. Considerada a barra de erro envolvida nas medidas após 2 h, a CS do AMOG34-2R:8I-10 é muito próxima à do AMOG34-2R:8I-50. A CS dos aerogéis após 24 h de contato com hexano é mostrada na Tabela 21.

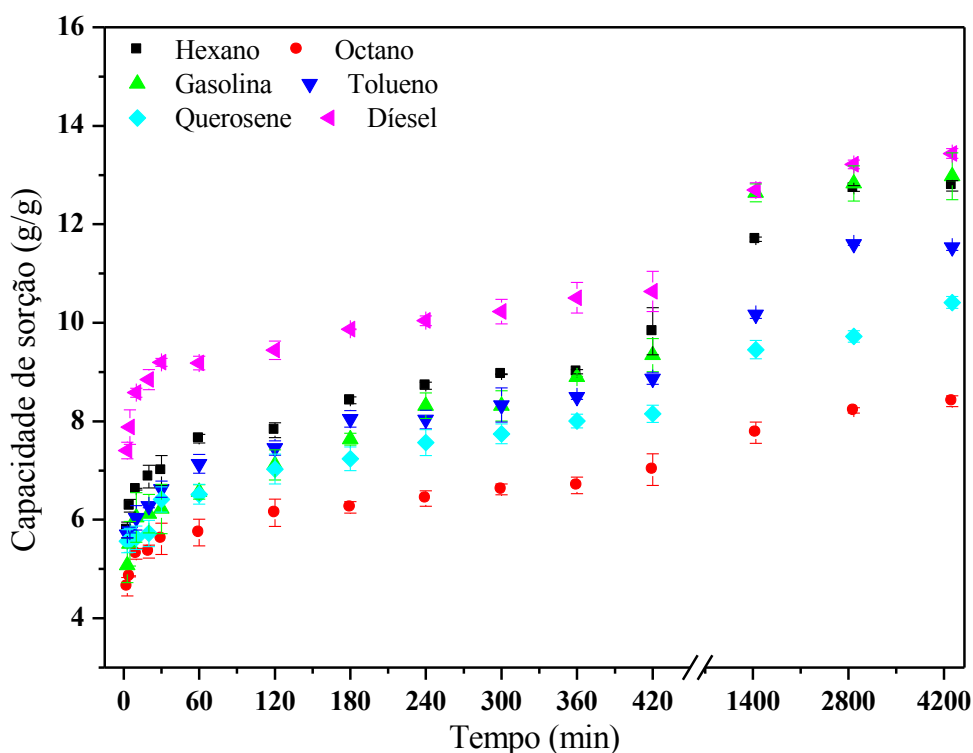
Tabela 21 – Capacidade de sorção em hexano após 24 h, dos aerogéis envolvidos no estudo do efeito do teor de SDS sobre a CS.

Tipologia de aerogel	CS (g de hexano/g de aerogel)
AMOG34-2R:8I-10	$7,94 \pm 0,015$
AMOG34-2R:8I-30	$11,70 \pm 0,06$
AMOG34-2R:8I-50	$8,25 \pm 0,81$

5.9 Ensaios de sorção segundo o método do cadinho úmido em derivados do petróleo: meio homogêneo e estático

A Figura 34 exibe o estudo da capacidade de sorção do AMOG34-2R:8I-30. Após os 30 primeiros minutos de contato com o solvente, as medidas foram realizadas a cada 30 min. A fim de proporcionar uma melhor visualização do perfil das curvas e, visto que, as variações foram mais pronunciadas a cada hora, foram expostos no gráfico os valores entre 3 e 30 min seguidos por: 120, 180, 240, 300, 360, 420, 1440, 2880 e 4320 min.

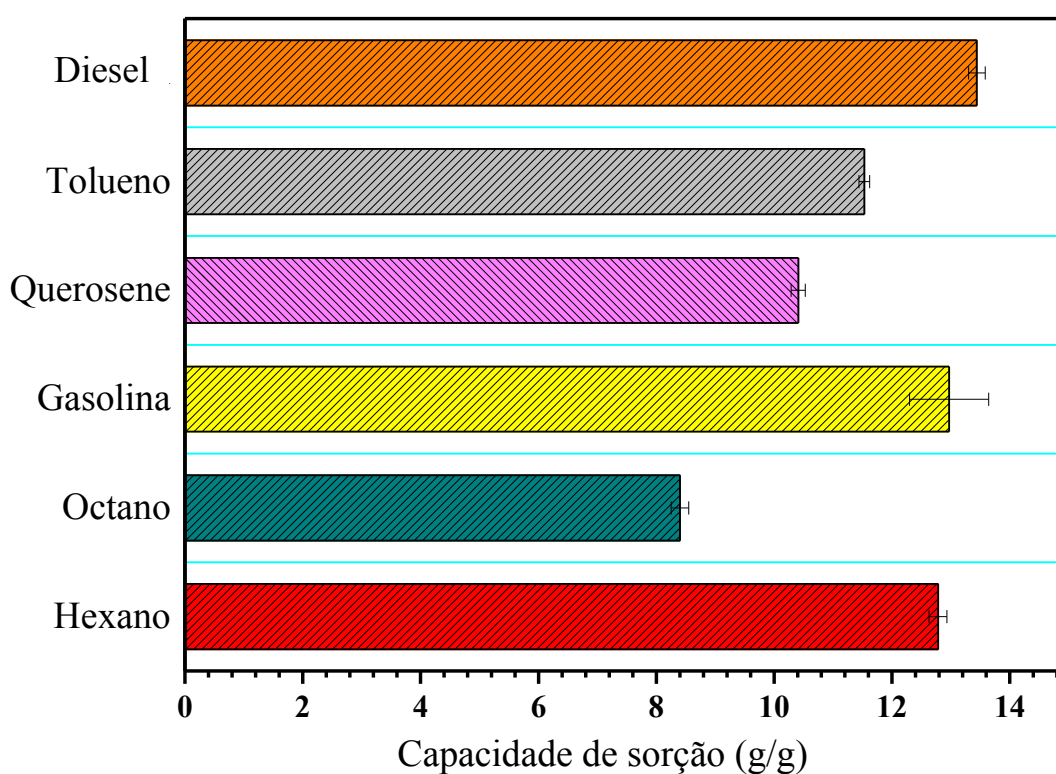
Figura 34 – Estudo da capacidade de sorção do aerogel AMOG34-2R:8I-30 em derivados do petróleo, ao longo de 72 h.



Observa-se a partir do referido estudo que, entre 1 e 7 h de contato para todos os meios analisados, a CS não varia significativamente, respondendo de maneira mais expressiva a partir das primeiras 24 h, intervalo no qual a Norma F726-12 (ASTM, 2012) considera como um estudo de sorção prolongado, que permite uma avaliação mais apurada do desempenho de materiais sorventes de óleos e outros líquidos viscosos. A variação da CS entre 48 e 72 h é relativamente pequena, sugerindo a saturação do material ao serem transcorridas 48 h.

Através da comparação entre a CS nos tipos de solvente utilizados é possível observar que ao longo das 72 h de imersão, o desempenho de sorção foi maior para o diesel, gasolina e hexano (Figura 35), refletindo um aspecto positivo em relação a sua aplicabilidade, tendo em vista sua interação por líquidos de propriedades físico-químicas variadas, como a densidade e viscosidade.

Figura 35 – Capacidade de sorção do AMOG34-2R:8I-30 em derivados do petróleo no tempo de contato correspondente a 72 h.



Os valores da CS no último intervalo de tempo analisado são expostos e comparados com a CS máxima de outros materiais sorventes de diversas características químicas reportados da literatura, conforme a Tabela 22.

Tabela 22 – Capacidade de sorção do aerogel AMOG34-2R:8I-30 em óleos e solventes orgânicos após 72 h de contato e comparativo com a CS máxima de outros tipos de materiais sorventes.

Material sorvente	Referência	CS (g/g)					
		Hexano	Gasolina	Querosene	Octano	Tolueno	Diesel
AMOG34-2R:8I-30	Neste trabalho	12,78 ± 0,15	12,97 ± 0,67	10,41 ± 0,12	8,40 ± 0,15	11,53 ± 0,09	13,44 ± 0,14
Compósito polimérico derivados de <i>t</i> -BMA/DVB/AIBN/ 3-isocianatopropiltrióxido de silano	(CHEN <i>et al.</i> 2014)	4,0	-	8,0	-	-	-
Compósito polimérico de <i>t</i> -BMA/DVB/AIBN/ PDMS e trimetoximetilsilano (MTMS) usando derivado de colesterol (agente de gelificação)	(FANG <i>et al.</i> 2015)	~ 19,0	~ 14,0	~ 11,0	-	~ 16,0	-
Géis de <i>MTMS</i> – <i>DMDMS</i>	(KANAMORI <i>et al.</i> 2013)	~ 6,0	-	~ 7,0	~ 6,0	~ 8,0	-
Géis à base de farinha de colza enxertada em poli(metilmetacrilato-co-butilacrilato)	(BAI <i>et al.</i> 2016)	-	12,0	-	-	~ 10	5,8
Criogel à base de grafite/isobutileno-isopreno	(HU, Y. <i>et al.</i> 2013)	~ 13,0	-	-	-	~ 16,5	~ 22,0
Terpolímero de 1-Octeno, estireno e divinilbenzeno	(CHUNG <i>et al.</i> 2012)	5,10	5,45	-	-	4,75	5,40
Filmes fibrosos magnéticos a base de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e nanopartículas de Fe ₃ O ₄	(JIANG <i>et al.</i> 2015)	9,0	7,0	-	-	-	12
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) poroso e expansível	(ZHANG <i>et al.</i> 2013)	20,0	22,0	-	-	18,7	12
Esponja nanocompósita de <i>PDMS</i> – <i>MWNT</i>	(TURCO <i>et al.</i> 2015)	8,8	11,1	-	-	12,4	-
Aerogel a base de PDMS	(ZOU <i>et al.</i> 2015)	5,0	-	5,0	-	5,8	-
Aerogel de sílica com pontes moleculares de 1,4-ftalaldeído	(WEI, Y. <i>et al.</i> 2015)	11,0	-	13,0	-	-	-
Fibras de grafeno multifuncionais	(LI <i>et al.</i> 2016)	15	18	-	-	-	-

A capacidade de sorção do aerogel anfílico é superior à observada para diversos sorventes, entre eles materiais poliméricos orgânicos (BAI *et al.* 2016; CHUNG *et al.* 2012), compósitos orgânico-inorgânicos (CHEN *et al.* 2014; JIANG *et al.* 2015; WEI, Y. *et al.* 2015) e inorgânicos (ZOU *et al.* 2015). Vale ressaltar que o processo de obtenção simples do aerogel anfílico AMOG34-2R:8I-30, o torna uma alternativa ainda mais viável para aplicação proposta em relação aos envolvidos para obtenção dos materiais anteriormente destacados, pois, tanto o número de reagentes, quanto as condições para síntese, como “purificação” e secagem, comprometem a relação custo-benefício dos mesmos.

Outro fator característico que pode ser observado entre os materiais comparados, diz respeito ao melhor desempenho de sorção em relação ao tempo de contato. Mesmo em intervalos de contato inferiores a 72 h, tempo no qual foi observada a saturação do material pelo solvente, como exemplo, a partir das primeiras horas de imersão, o aerogel AMOG34-2R:8I-30 exibe uma CS superior aos alguns materiais referenciados no parágrafo anterior.

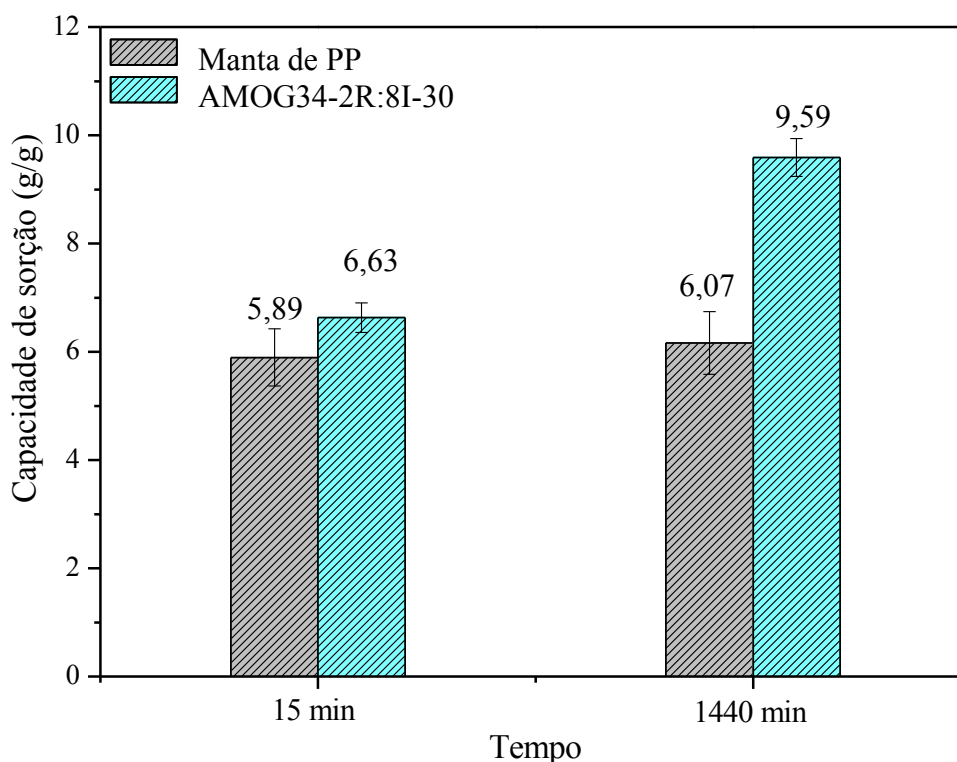
5.10 Ensaio de sorção em meio homogêneo e estático segundo o método da ASTM F726-12 e comparação entre o aerogel AMOG34-2R:8I-30 e a manta comercial de PP

5.10.1 Ensaio de sorção em óleo de bomba usado: curta e longa duração

O ensaio de sorção, após 15 min, da manta comercial de PP em óleo de bomba usado revelou capacidade de sorção de aproximadamente seis vezes ($5,89 \pm 0,53 \text{ g.g}^{-1}$). Transcorridas 24 h de imersão o valor praticamente manteve-se constante ($6,07 \pm 0,58 \text{ g.g}^{-1}$), o que indica a rápida saturação do material neste meio. Diferentemente, nos ensaios com o aerogel AMOG34-2R:8I-30, observou-se que este é capaz de sorver após 15 min de imersão uma massa de óleo equivalente a cerca de seis vezes a sua massa ($6,63 \pm 0,27 \text{ g.g}^{-1}$) e após 24 h, a capacidade de sorção sofre aumento e atinge um valor de $9,59 \pm 0,35 \text{ g.g}^{-1}$ (Figura 36).

Observa-se a partir desses dados que a saturação do aerogel pelo óleo não é atingida nos primeiros 15 min. O valor obtido no último intervalo de tempo medido, pode inclusive ter sido atingido num tempo inferior. Entretanto, com base no procedimento, a sorção máxima a longa duração é medida após as 24 h.

Figura 36 - Capacidade de sorção em óleo de bomba usado do AMOG34-2R:8I-30 e manta comercial de polipropileno (PP).



O desempenho de sorção de materiais reportados da literatura destinados à remoção de óleo e solventes orgânicos poluentes, que foram avaliados em óleo de bomba à vácuo não usado, são destacados a seguir: Esponja derivada de blenda polimérica à base de polipropileno e poliolefina comercial (PP/POE) CS de 15 e 19 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, PP/POE0 e PP/POE30 respectivamente (PANG *et al.*, 2016); grânulos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas magnéticos apresentaram CS de 18 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (CAO *et al.*, 2016); nanofolhas porosas de nitreto de boro apresentaram uma CS de 25 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (LEI *et al.*, 2013).

Os dados expostos indicam que o aerogel AMOG34-2R:8I-30 teve um desempenho de sorção superior ao material comercial adotado para comparação, sendo capaz de sorver cerca de 12,6 e 58,0 % a mais que a manta de PP no intervalo de 15 min e 24 h respectivamente. Este resultado é consideravelmente satisfatório, ao considerar a competitividade do aerogel com o material comercial, bem como sua aplicação tanto na remoção de óleo desta natureza em corpos d'água, rios e mares, quanto em ambientes terrestres, visto que é um resíduo comum em ambientes industriais ou não, que fazem uso de bombas à vácuo. Em relação aos dados reportados da literatura, observou-se que o AMOG34-2R:8I-30 teve um desempenho um pouco inferior. Entretanto é importante considerar os

possíveis efeitos da presença de material particulado no meio adotado, que pode dificultar a permeação do óleo na matriz polimérica do referido aerogel, reduzindo assim, sua CS.

5.10.2 Ensaio de sorção em petróleo: curta e longa duração

Os ensaios de curta e longa duração permitiram observar que a manta comercial de polipropileno exibe capacidade de sorção em torno de 6 g de petróleo por grama do material, conforme pode ser observado na Figura 37. Isso indica que os 15 min foram suficientes para saturação da manta pelo solvente (petróleo). São reportados da literatura, para material sorvente de PP não-tecido, valores de sorção em petróleo bruto e intemperizado de 10,0 g.g⁻¹ (TEAS *et al.*, 2001; WEI *et al.*, 2003), dado este obtido através de um procedimento semelhante ao adotado neste trabalho. A manta de PP analisada indica, portanto, um desempenho inferior a materiais de mesma natureza química.

O aerogel AMOG34-2R:8I-30, após 15 min e 24 h atingiu um desempenho superior à referida manta comercial, representado por uma CS em torno de 13 g.g⁻¹. Este valor expressa uma sorção cerca de 115 % maior em relação à capacidade da manta de PP. A variação da CS após 24 h, indicada pela barra de erro, possivelmente está associada à migração de surfactante da matriz do aerogel. É possível inferir a partir desses dados que, semelhante à manta de PP, a saturação do aerogel pelo petróleo ocorre nos 15 primeiros minutos de contato, aspecto este, relevante se considerada a aplicação dessa classe de materiais, que exige tanto eficiência, quanto rapidez de remoção. As imagens dos materiais antes e após os ensaios de curta duração são ilustradas na Figura 38.

Figura 37 – Capacidade de sorção em petróleo do aerogel AMOG34-2R:8I-30 e manta comercial de polipropileno (PP).

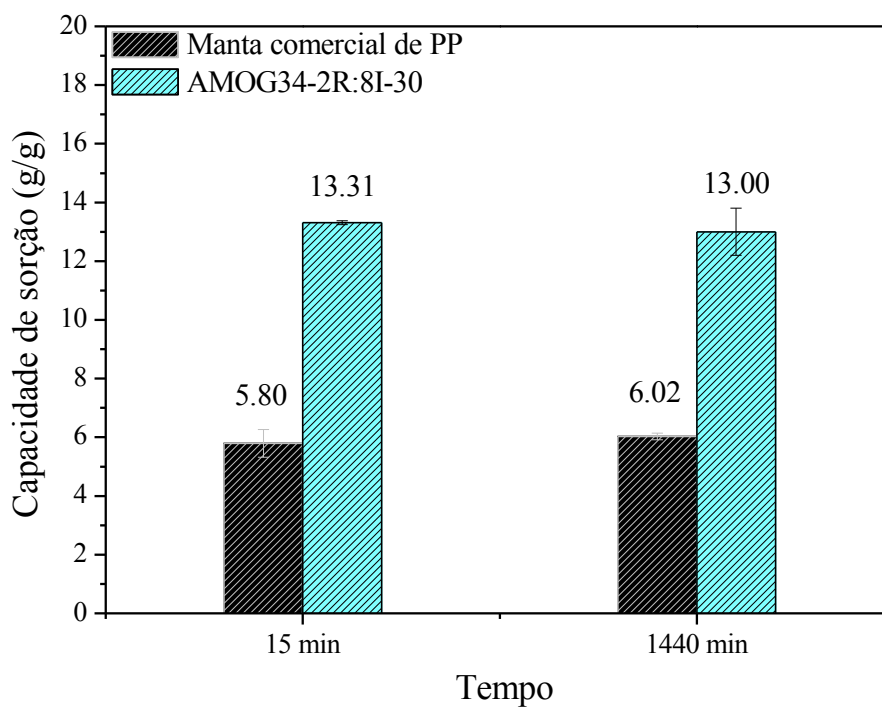
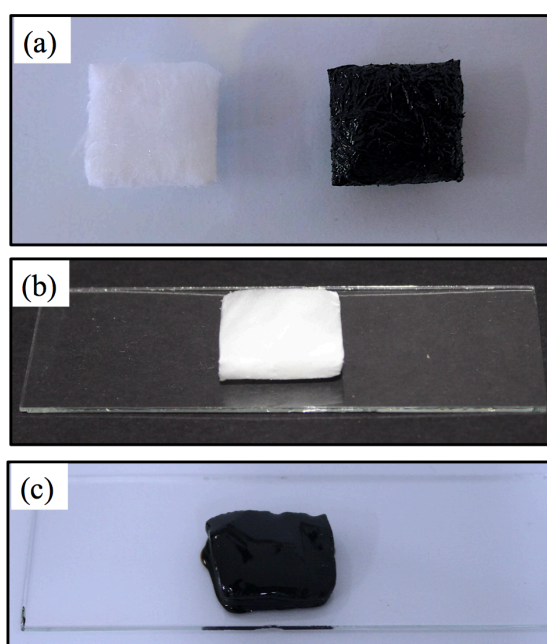


Figura 38 – Manta de PP (a) e aerogel AMOG34-2R:8I-30 antes e após ensaio de sorção de curta duração (b) e (c) respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora.

A seguir é exposta a capacidade de sorção em petróleo, de materiais sorventes reportados da literatura: aerogéis comerciais utilizados como isolante térmico tiveram seu potencial para sorção de petróleo avaliado e indicaram CS de $12,0 \pm 0,1 \text{ g.g}^{-1}$ para o *Cabot Thermal Wrap (TW)*, um aerogel de carbono amorfo e $7,0 \pm 0,1 \text{ g.g}^{-1}$ para o *Aspen Aerogels Spaceloft (SL)*, que consiste num aerogel de sílica hidrofóbico (KARATUM *et al.*, 2016); aerogel de celulose derivado de resíduos de papel obteve uma CS de $18,4 \text{ g.g}^{-1}$ (NGUYEN *et al.*, 2013); aerogel de carbono à base de alface, com CS equivalente a $10,8 \text{ g.g}^{-1}$ (WANG, Z. *et al.*, 2016); aerogel de carbono à base de melão de inverno, cuja CS em petróleo foi de 24 g.g^{-1} (SAMAD *et al.*, 2014); esponja de poliuretano impregnada na superfície, com 1 % em massa de carbono ativado, obteve CS de $27,15 \text{ g.g}^{-1}$ (ABDOMALEKI *et al.*, 2015) e esponja à base de poliuretano e silano obteve capacidade de sorção de 30 g.g^{-1} (BARRY *et al.*, 2017).

Entre os materiais destacados acima, o aerogel AMOG34-2R:8I-30 obteve um desempenho de sorção superior aos aerogéis comerciais descritos por KARATUM *et al.* (2016) e WANG, Z. *et al.* (2016), que por sua vez são propostas baseadas numa aplicação de um material sintético e comercial e uma aplicação de um material obtido de uma fonte natural e de baixo custo, semelhante a um dos materiais utilizado para obtenção do aerogel descrito neste trabalho.

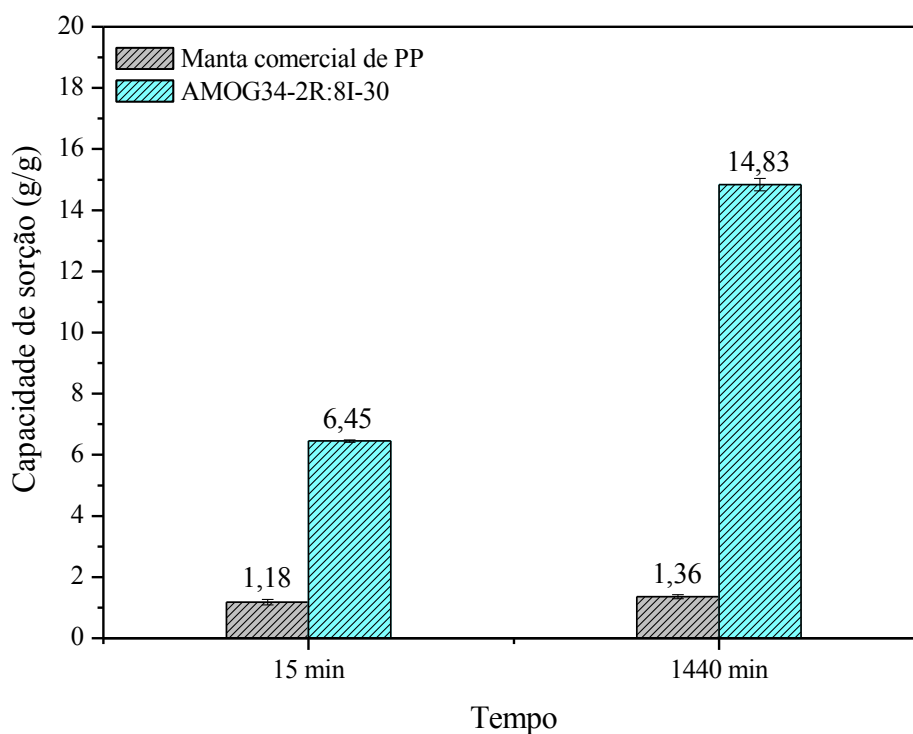
5.10.3 Ensaio de sorção em água do mar simulada: curta e longa duração

A sorção média em água do mar simulada, meio estático, para a manta comercial de PP foi de $1,18 \pm 0,09$ e $1,36 \pm 0,07 \text{ g.g}^{-1}$ respectivamente, nos ensaios de curta e longa duração. Diferentemente, o aerogel AMOG34-2R:8I-30 mostra uma CS em água do mar (simulação) superior à da manta, conforme ilustrado no gráfico da Figura 39. Os valores obtidos foram de $6,45 \pm 0,04$ e $14,83 \pm 0,20 \text{ g.g}^{-1}$. Esta observação pode ser compreendida em função da característica da matriz polimérica do aerogel, que embora seja anfifílica é majoritariamente constituída de segmentos derivados da poliácridamida, que interagem com a água ao formar ligações de hidrogênio.

Ao comparar o intervalo de curta duração nos ensaios em água do mar simulada e petróleo foi observado que, o desempenho do aerogel AMOG34-2R:8I-30 no referido óleo é superior, cerca de 106 % a mais que em água. Entretanto, no ensaio de longa duração (após 24 h) a CS em água é 14 % maior que em petróleo. Apesar desta observação ao considerar-se que a densidade do petróleo bruto é inferior à da água, e que a saturação do aerogel pelo petróleo

ocorre nos primeiros 15 min de imersão, o desempenho do material não é significativamente comprometido em meio heterogêneo e estático.

Figura 39 – Capacidade de sorção em água do mar simulada da manta comercial de polipropileno (PP) e do aerogel AMOG34-2R:8I-30.



5.10.4 Ensaio de sorção em água destilada: curta e longa duração

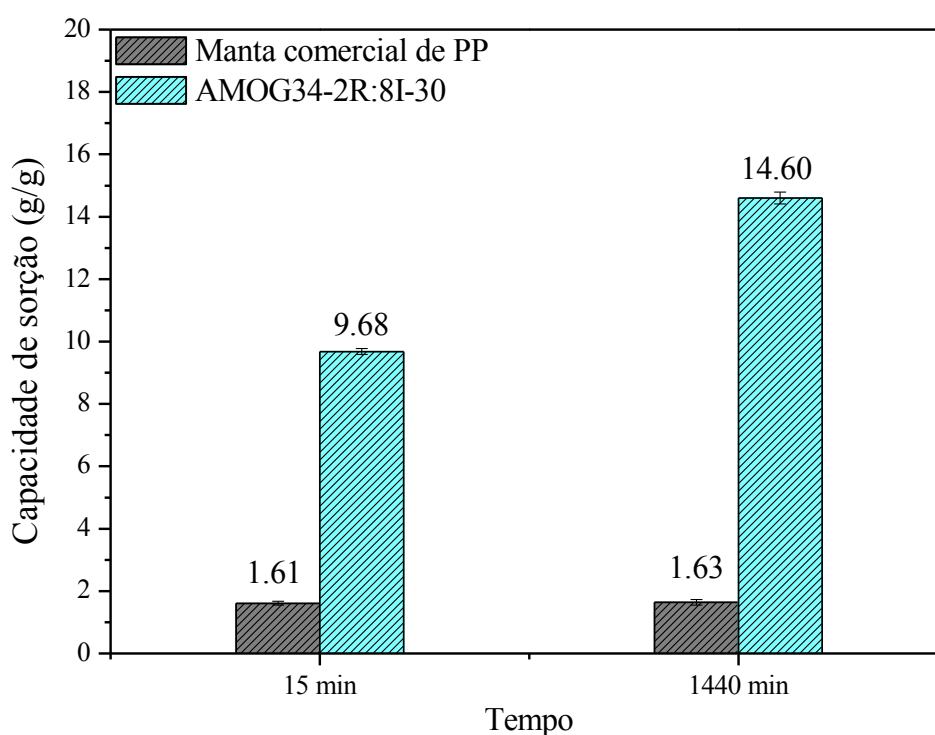
Conforme indicado na Figura 40, a manta comercial de PP apresentou praticamente a mesma CS em água destilada nos dois ensaios realizados. Os valores foram de $1,61 \pm 0,06$ e $1,63 \pm 0,09$ g.g^{-1} após 15 min e 24 h, respectivamente, indicando a rápida saturação do material. Zaro (2014) obteve após 15 min, utilizando metodologia também baseada na Norma ASTM F726-12, um valor de $0,1$ g.g^{-1} para mantas de PP em meio estático e, em dinâmico (sob agitação mecânica) a CS foi de $1,79$ g.g^{-1} .

A maior CS da manta analisada em relação ao valor reportado da literatura pode estar associado ao aspecto físico da manta, como por exemplo, uma estrutura com fibras mais abertas que permitem a maior interação com a água. Os valores de CS em água destilada foram superiores aos observados no ensaio em água do mar simulada, no ensaio de curta duração. O que pode ser compreendido em razão da menor tensão superficial na água

destilada, pois, na água do mar simulada a presença de altas concentrações de sais, aumenta a tensão superficial dificultando consequentemente, o mecanismo de sorção por capilaridade.

O aerogel AMOG34-2R:8I-30 exibiu no ensaio de curta duração um maior valor de CS em relação ao mesmo ensaio em água do mar simulada, que pode ser compreendido também, como um efeito da diminuição da tensão superficial e maior transporte do líquido para a estrutura do aerogel. A saturação ocorre, portanto, mais rapidamente, atingindo valor muito próximo ao do ensaio na água do mar simulada.

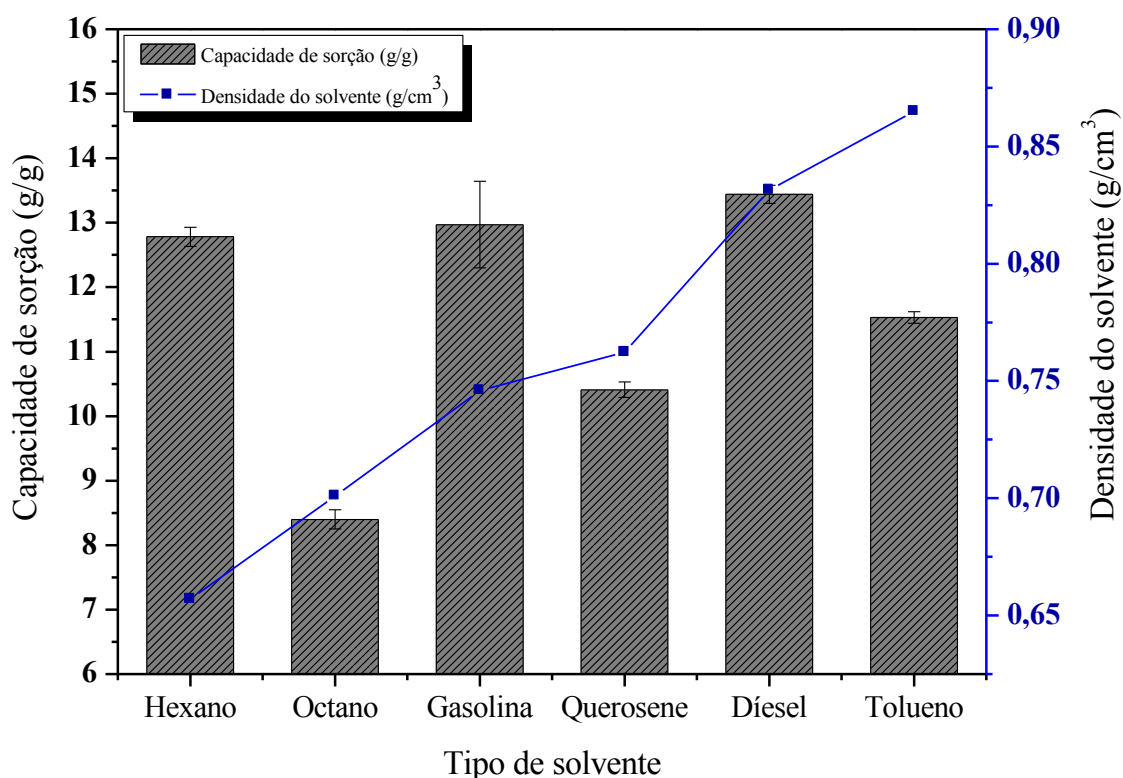
Figura 40 – Capacidade de sorção em água destilada da manta de polipropileno (PP) e do aerogel AMOG34-2R:8I-30.



5.10.5 Capacidade de sorção e densidade dos solventes

Ao considerar que tem sido reportado na literatura uma tendência geral do aumento da CS de aerogéis e outros tipo de materiais sorventes, em óleos e solventes orgânicos, com o aumento da densidade desses líquidos (WEN *et al.*, 2016; YU, *et al.*, 2016) são representadas na Figura 41 as variações da CS do AMOG34-2R:8I-30 em relação à densidade de seis entre os oito meios de imersão adotados para os ensaios de sorção.

Figura 41 – Capacidade de sorção após 72 h de contato em relação ao tipo e densidade do solvente.



Conforme indicado na Figura 41 foi observado que não há uma tendência que indique o aumento da CS em função da densidade dos derivados do petróleo (Tabela 23), apenas quando comparada a CS em octano, querosene e diesel é notado este efeito. Liu *et al.* (2015) no estudo da CS de materiais sorventes a base de poliestireno reportam a relação indireta da CS com o aumento da densidade, devido à diferente natureza química do solvente. Nardecchia *et al.* (2013) também reportam a influência da variação da CS de aerogéis de grafeno em função da densidade dos solventes utilizados (hexano, etanol, gasolina, diesel,

óleo de bomba, entre outros). Foram observados valores com diferenças expressivas, para líquidos de densidade semelhante, como o óleo diesel e o óleo de bomba utilizado.

É importante destacar que, a interação das moléculas do solvente com os segmentos hidrofóbicos no aerogel anfifílico do tipo AMOG, não é o único fator que exerce influência sobre a CS desse material. Além das possíveis interações com a estrutura hidrocarbônica das cadeias principais, outro fator que pode ser considerado é a distribuição e tamanho dos poros no material, que pode facilitar ou não a permeação do solvente. Pode ser considerado ainda, a distribuição do SDS residual na matriz do aerogel, que altera sua microestrutura, possivelmente reduzindo a área disponível para interação, com a ocupação dos poros e, conseqüentemente, a CS.

Tabela 23 – Densidade a 25 ° C, dos derivados do petróleo utilizados nos ensaios de sorção.

Tipo de solvente	Densidade (g.cm ⁻³)	Fonte
Hexano	0,6600	(PUBCHEM, 2017)
Octano	0,7000	(ILO – CSC, 2017)
Gasolina	0,7459	
Querosene	0,7623	Medidas realizadas neste trabalho
Diesel	0,8315	
Tolueno	0,8700	ILO – ICSC, 2017)

5.10.6 Análise morfológica

As imagens de 42 a 47 exibem micrografias obtidas nas ampliações de 100, 150, 250 e 500 x, de um aerogel de poliacrilamida e aerogéis anfifílicos do tipo AMOG. Estes representam variações do teor de reticulante e de óleo de girassol nas sínteses, essas que exerceram de forma mais expressiva, modificações no desempenho de sorção dos aerogéis.

O aerogel PAM-2R:8I-30 (Figura 42), sintetizado nas mesmas condições do aerogel anfifílico com melhor desempenho de sorção, o AMOG34-2R:8I-30, exibiu estrutura com heterogênea distribuição de poros. São observadas regiões nas quais o material apresenta domínios menos porosos, que indicam maior empacotamento das cadeias poliméricas. O

tamanho dos poros, baseando-se na escala das micrografias, caracteriza o material como macroporoso, visto que, na estrutura são em geral observados poros de tamanho superior à 50 nm, (SING *et al.*, 1985).

A análise das micrografias obtidas para o aerogel AMOG34-1R:8I-30 (Figura 43) no qual o teor de reticulante foi o menor adotado (0,2 mol % em relação ao número de mols de acrilamida) indica regiões com maior e menor número de macroporos, cuja forma e o tamanho são variados. Pode ser observado ainda que, a presença do óleo de girassol na matriz do copolímero contribuiu para uma maior heterogeneidade na distribuição dos poros, e formação de regiões cujos poros são maiores, comparadas às micrografias com magnificação de 500 x do aerogel PAM-2R:8I-30 (Figuras 42), matriz polimérica constituída totalmente por segmentos hidrofílicos.

Nas micrografias do aerogel AMOG34-2R:8I-30 (Figura 44) é observada uma matriz polimérica, cujos poros são maiores e mais distribuídos, ao comparar, por exemplo, com as micrografias de magnificação em 500 x nas Figuras 42 e 43. É observado que as espécies lipofílicas do OG possivelmente favoreceram a formação de poros maiores na estrutura polimérica. A imagem na maior magnificação (500 x), para o AMOG34-2R:8I-30 mostra detalhadamente a presença dos poros e a área que compreende suas interconexões. Estas caracterizam-se por segmentos de diversas espessuras, desde finas lamelas as paredes mais espessas.

As micrografias do aerogel AMOG34-3R:8I-30 (Figura 45) revelam o efeito do maior teor de reticulante sobre o empacotamento das cadeias poliméricas (FEIJÓ *et al.* 1999). Observa-se uma menor quantidade e tamanho de poros em relação ao observado nas micrografias para os aerogéis com reticulação 1R e 2R.

O aerogel AMOG21-2R:8I-30 (Figura 46) sintetizado a partir de 21,05 % m/m de OG evidenciou uma morfologia mais esfolhada em relação ao AMOG34-2R:8I-30 obtido a partir de 34,40 % m/m do referido óleo. Tais observações indicam a influência predominante dos segmentos hidrofílicos de poli(acrilamida), sobre a estrutura desse material, quando comparadas suas micrografias com as do PAM-2R:8I-30 (Figura 42).

Nas micrografias do AMOG57-2R:8I-30 (Figura 47), obtido a partir de 57 % m/m de OG, é observada uma maior compactação do material, pois as regiões analisadas são consideravelmente menos porosas.

O método de remoção do solvente (água) também está entre os fatores que influenciam no tipo de microestrutura observada no material. Na liofilização é importante considerar a ação das forças capilares para remoção da água por sublimação. Por exemplo,

quando maior a força com a qual a água é removida, mais profundos podem ser os poros formados, pois o vapor carregado fortemente a partir de regiões mais baixas do material pode favorecer a abertura ou quebra de estruturas porosas que encontram-se acima dessa região.

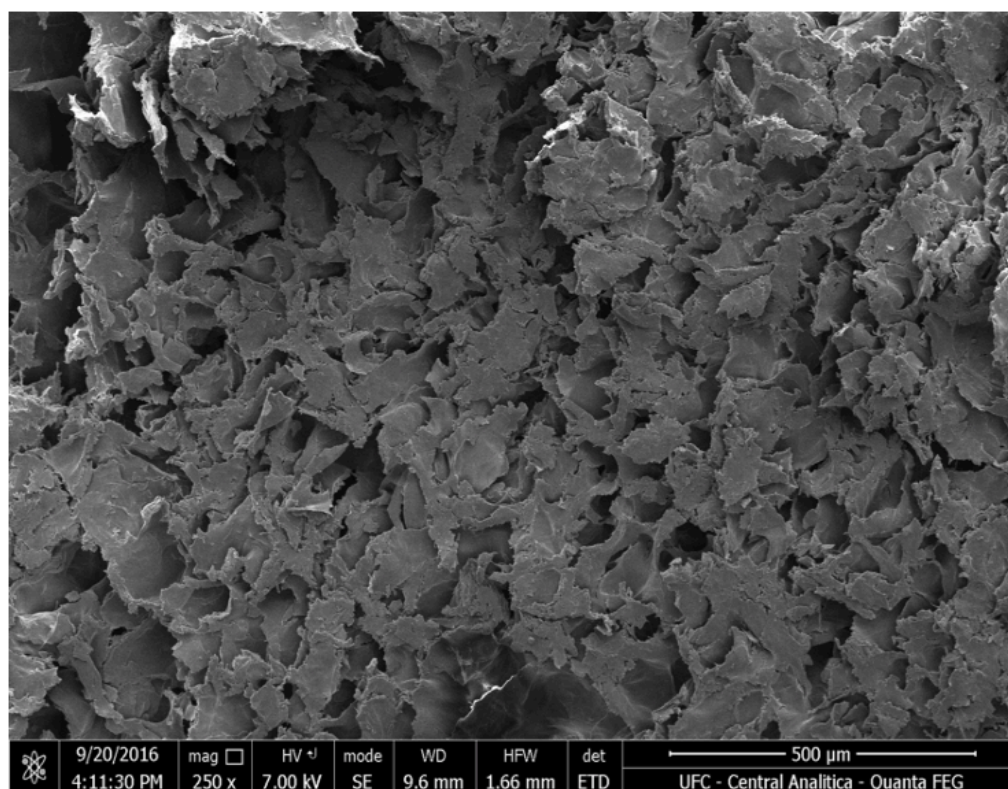
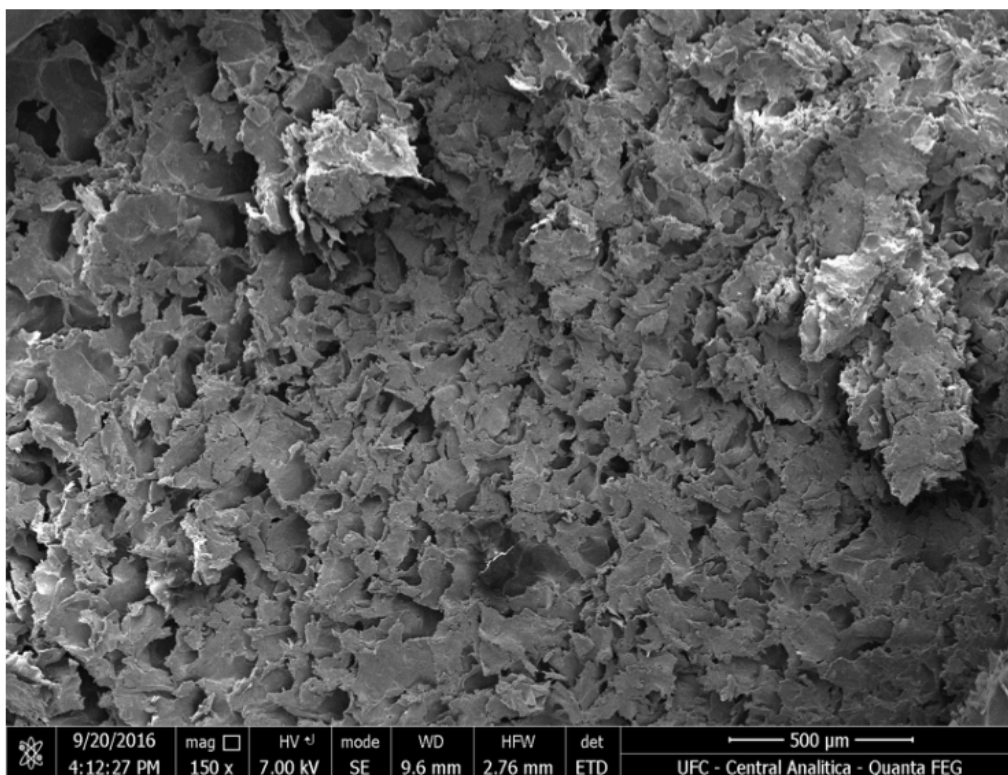
A heterogeneidade de dimensões e distribuição da porosidade observadas nos aerogéis do tipo AMOG podem estar associadas tanto ao processos de expansão das cadeias e aumento dos poros do gel, devido ao congelamento da água (fase contínua) presa em suas paredes, quanto à forma como os cristais de gelo foram distribuídos em toda estrutura.

A morfologia de aerogéis é um importante fator que revela detalhes como as dimensões e distribuição de poros, que exercem forte influência sobre a aplicação desses materiais (COASNE *et al.*, 2007). Durante a fase de congelamento do aerogel copolímero, cristais de gelo começam a crescer em vários pontos formando galerias de cristais. Em seguida, o gelo é sublimado na etapa de liofilização, para produzir um esqueleto de cadeias poliméricas cuja microestrutura é uma “réplica negativa” dos cristais de gelo (SVAGAN *et al.*, 2010), pois os espaços vazios da rede polimérica e conseqüentemente sua textura são influenciados pela forma e tamanho desses cristais.

Estudos do efeito da remoção de solvente por liofilização em géis orgânicos obtidos a partir de resorcinol formaldeído (RF) em meio aquoso indicaram que são formadas estruturas “quebradas” ou sem regularidade em sua textura e, o principal fator que altera a textura do material não é apenas a variação do volume da água quando congelada, deve-se considerar a forma e distribuição dos cristais de solvente. Foi também observado que a troca da água por outros solventes que não variam de volume e que são mais facilmente removidos devido sua maior volatilidade, nem sempre resolve o problema da desestruturação da textura do material. Para casos em que o gel apresenta poros menores que 40 nm, por exemplo, sua textura não é preservada. Outro fator consiste na fusão do solvente devido ao seu confinamento no interior dos poros do gel, conduzindo a sobrepressão de fusão e a tensões superficiais, de modo que, o solvente pode ser removido por evaporação ao invés de sublimação, comprometendo a dimensão e a forma dos poros (BÉGUIN *et al.* 2005).

Embora a criosecação/liofilização apresente algumas limitações é um método que possibilita a obtenção de bons resultados, à exemplo, 80 % de porosidade e elevadas áreas superficiais 70 – 120 m²/g para aerogéis à base de sílica (ZUO *et al.* 2015).

Figura 42 – Aerogel de poliacrilamida (PAM-2R:8I-30) utilizado como branco do aerogel com melhor desempenho de sorção.



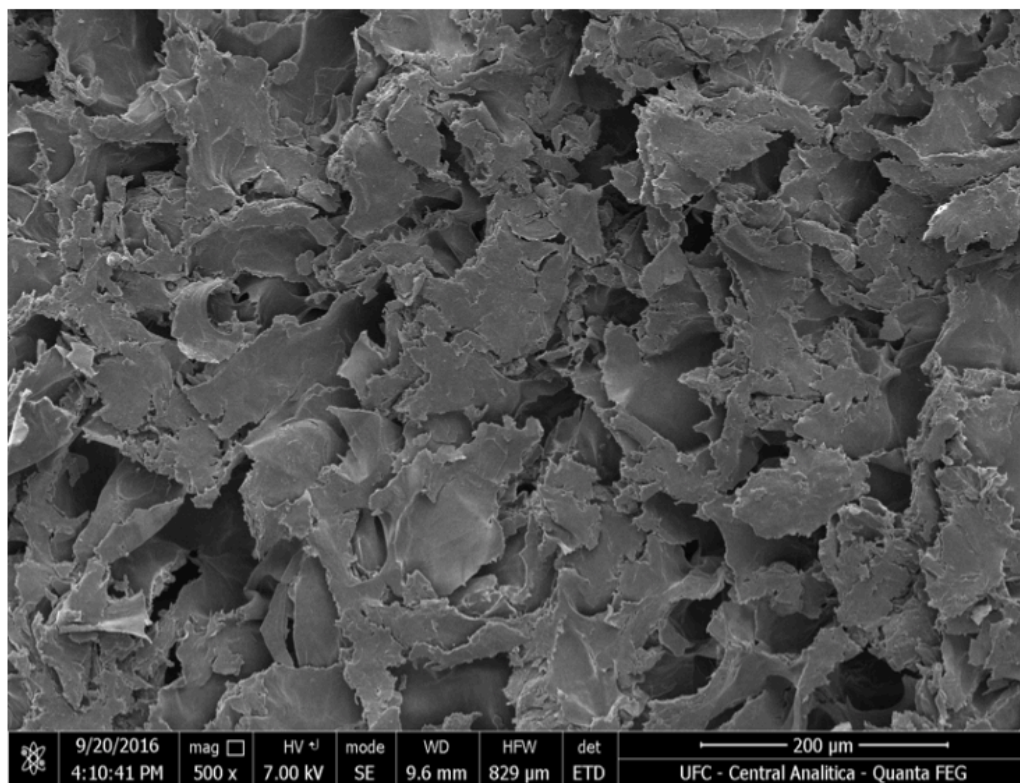
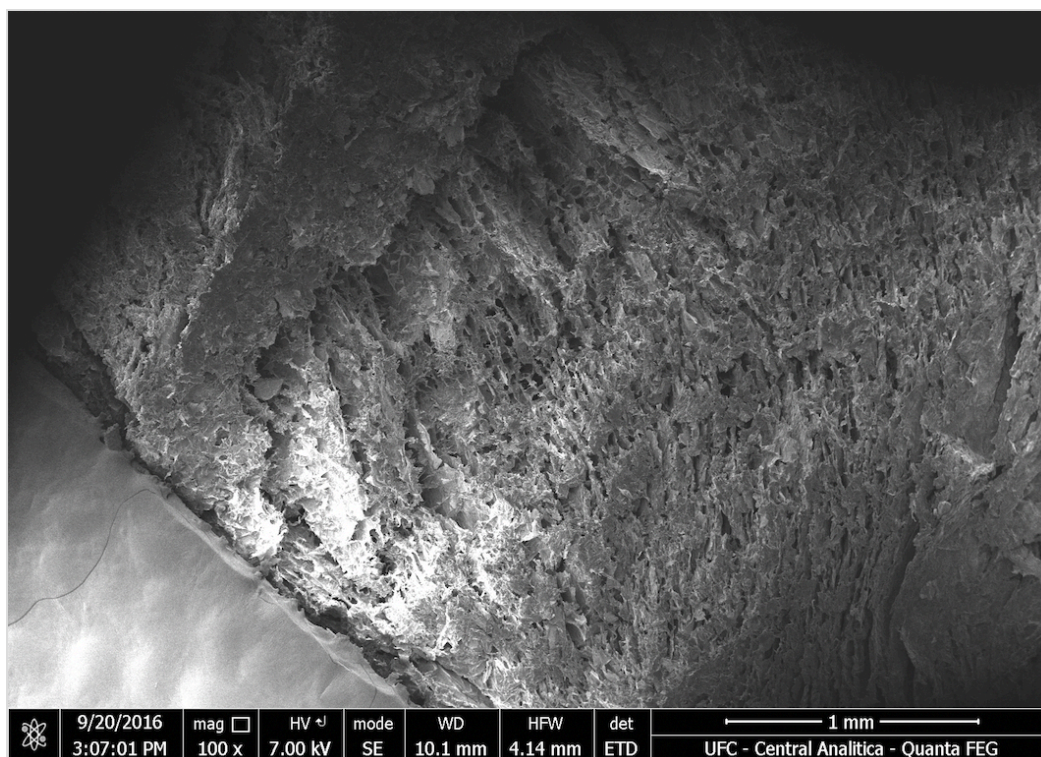


Figura 43 – Aerogel AMOG34-1R:8I-30, sintetizado como teor de partida (1R = 0,2 mol %) para o agente reticulante MBA.



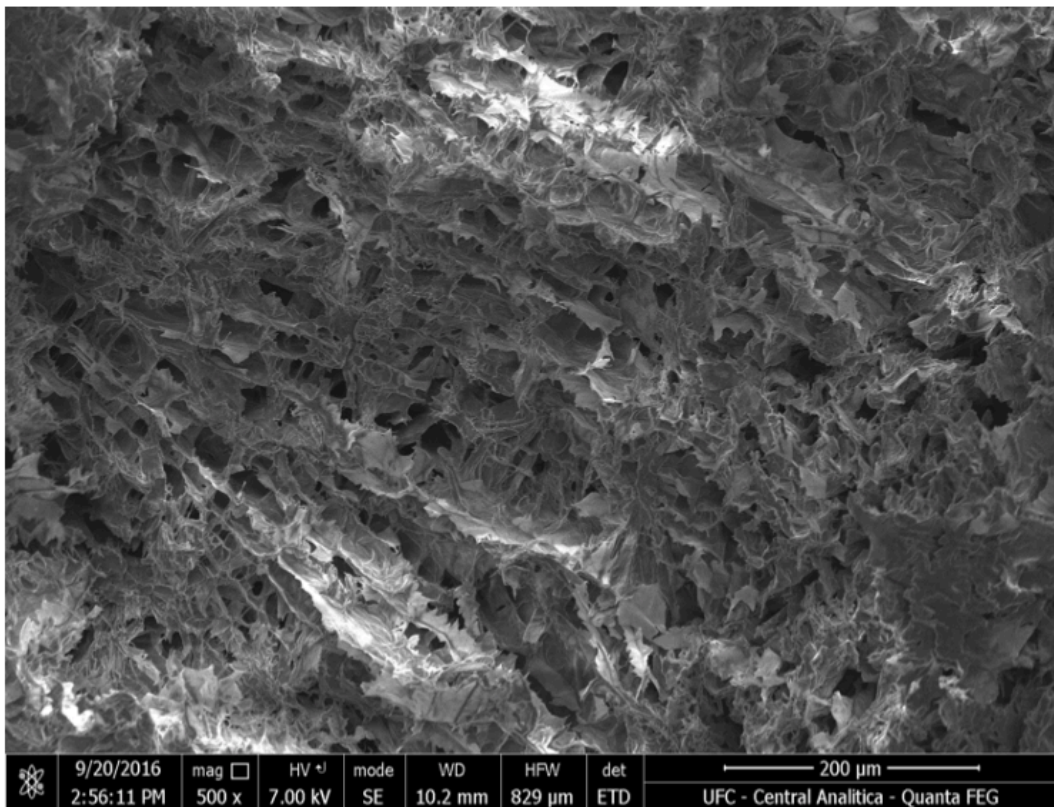
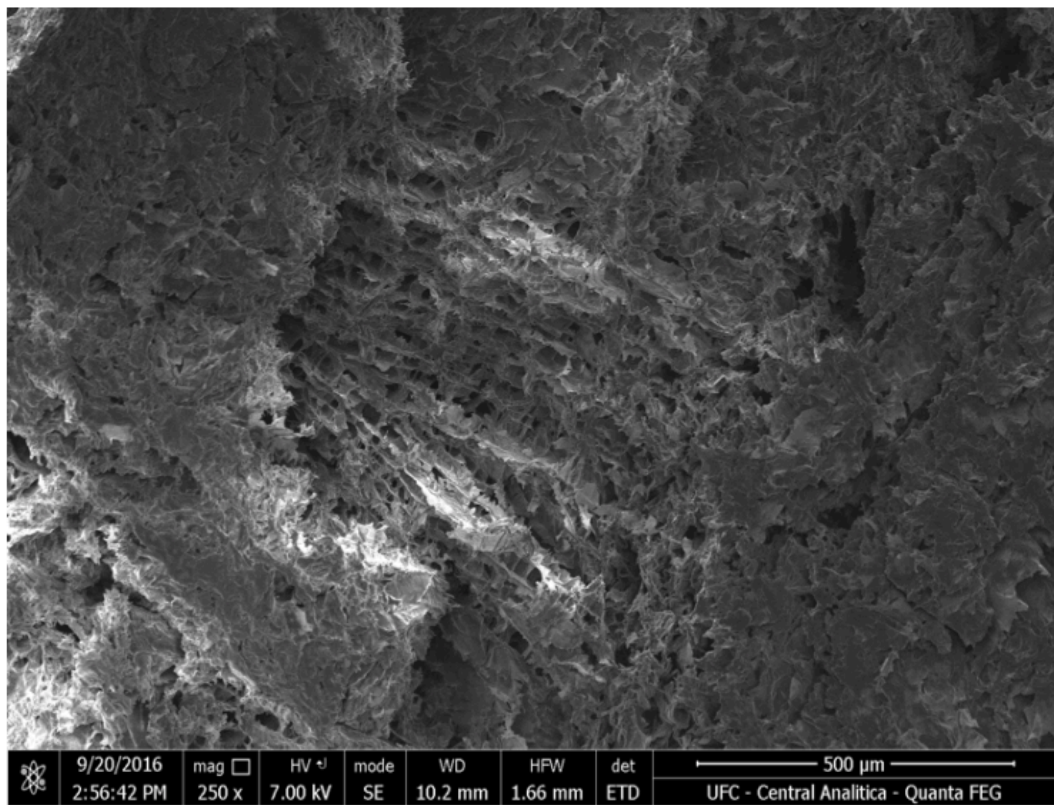
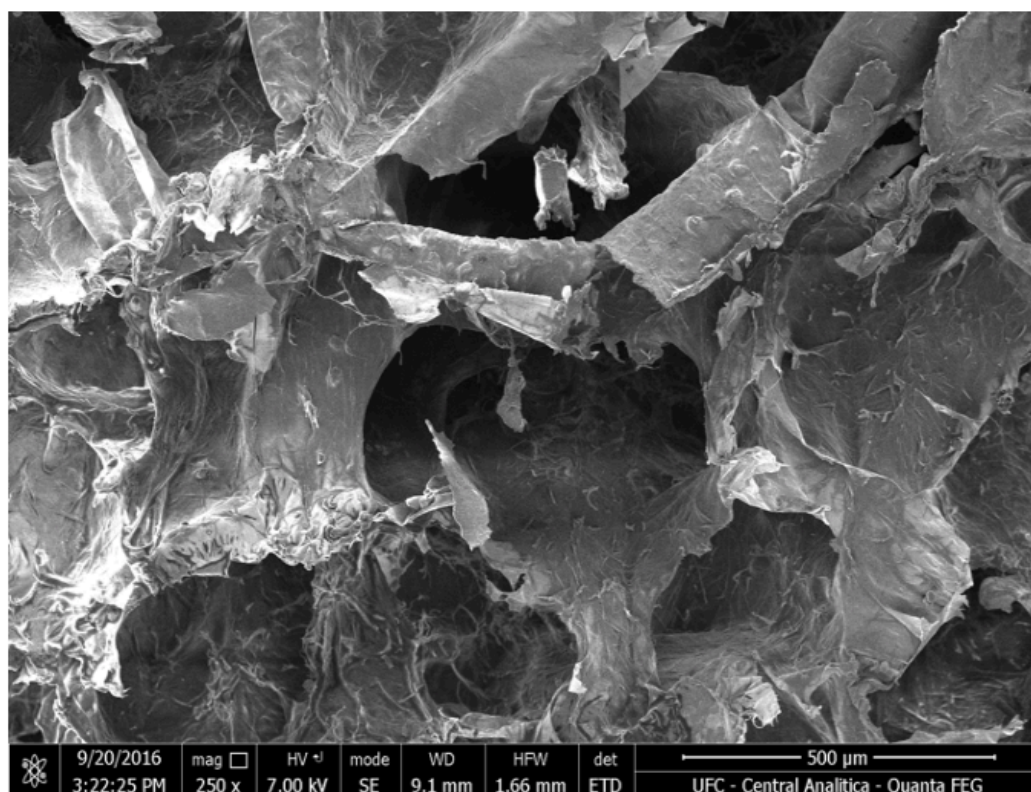
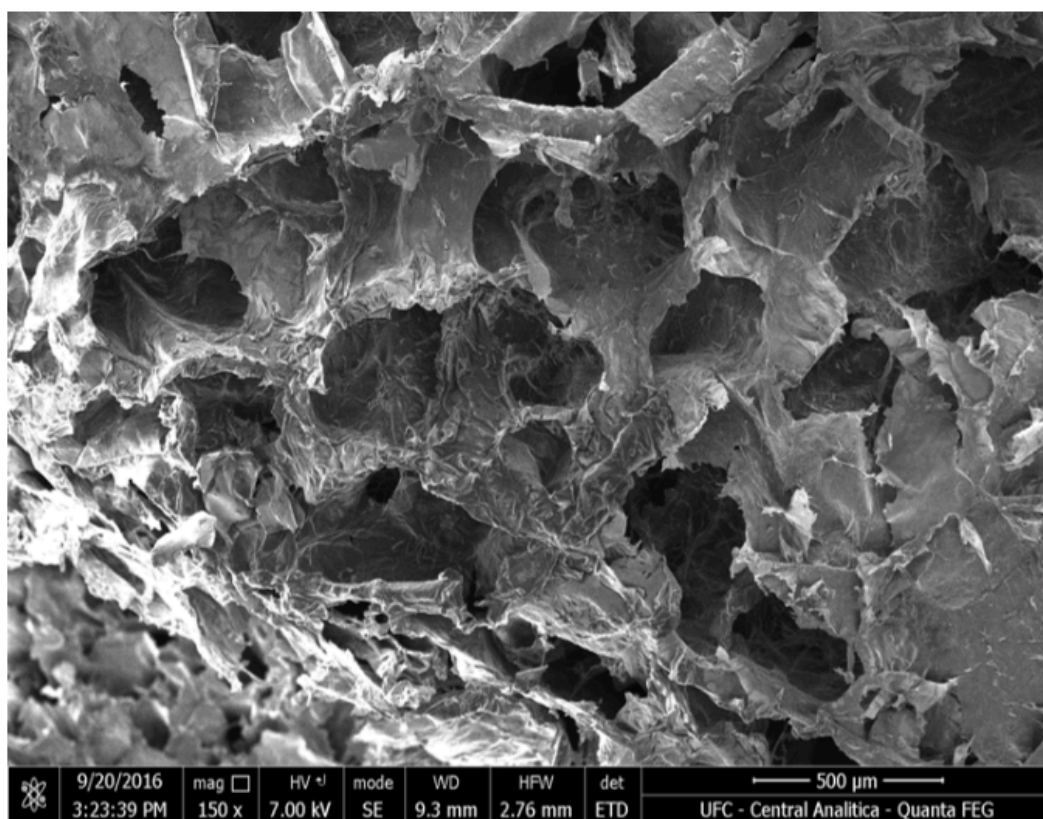


Figura 44 – Aerogel AMOG34-2R:8I-30, sintetizado com duas vezes o teor de partida (2R = 0,4 mol %) para o agente reticulante MBA.



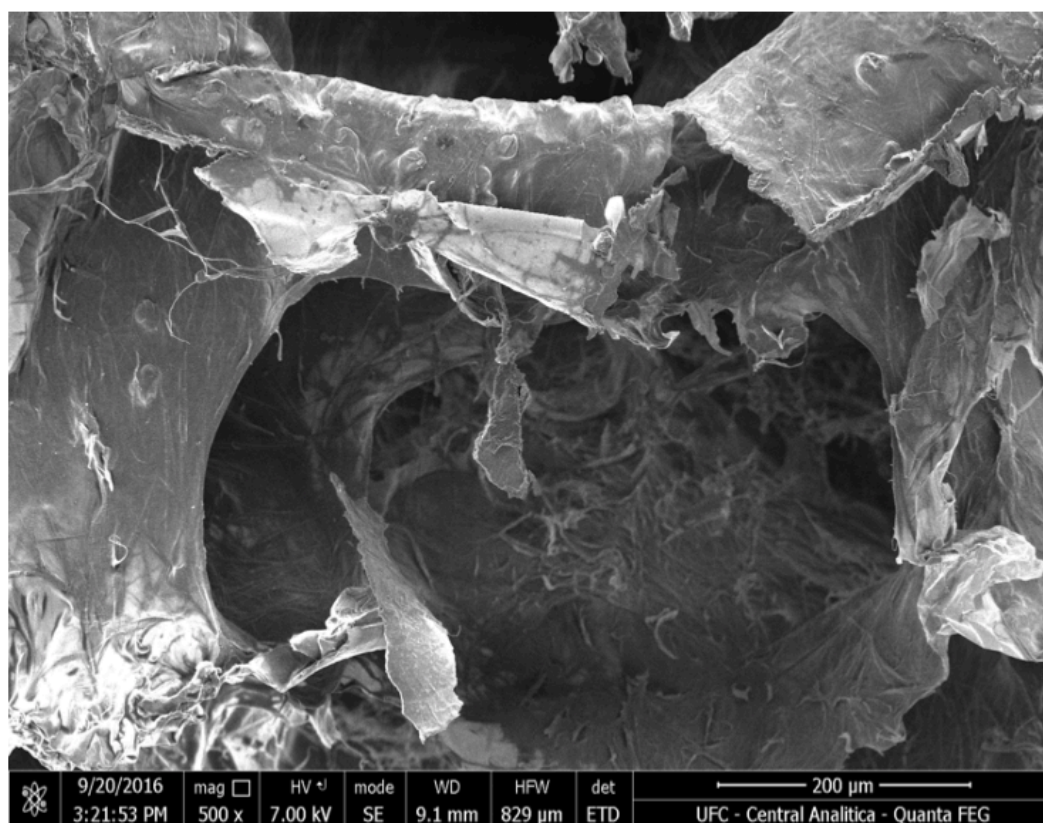
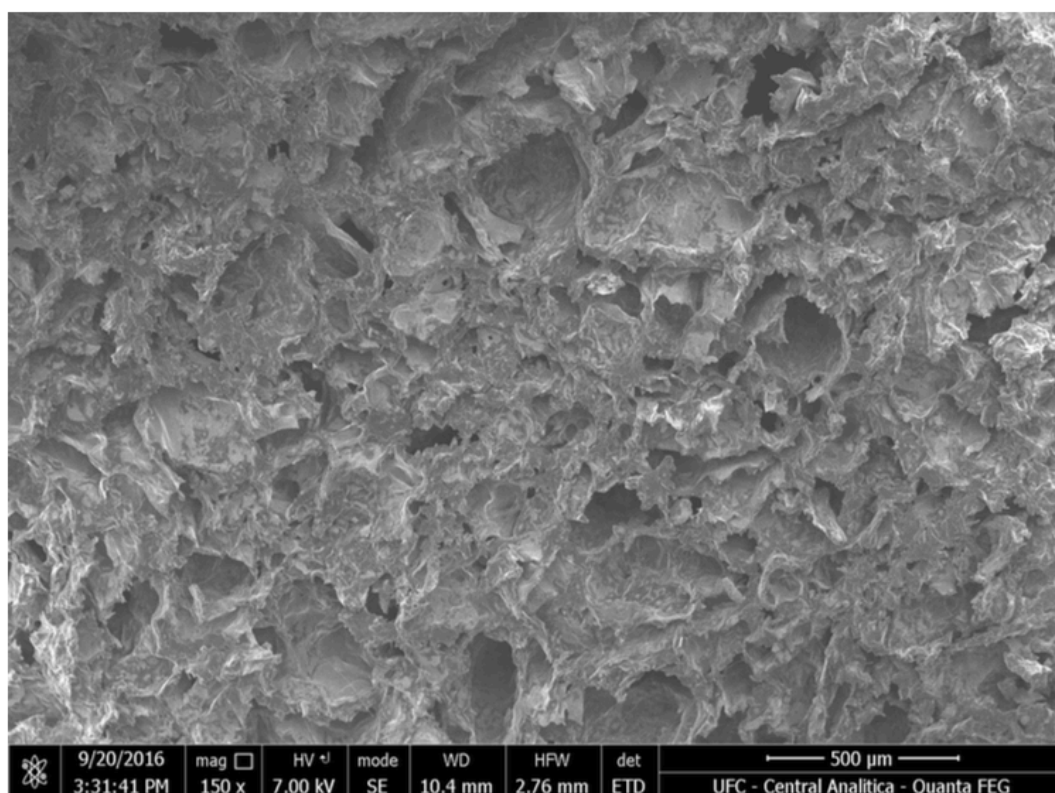


Figura 45 – Aerogel AMOG34-3R:8I-30, sintetizado com três vezes o teor de partida (3R = 0,6 mol %) para o agente reticulante MBA.



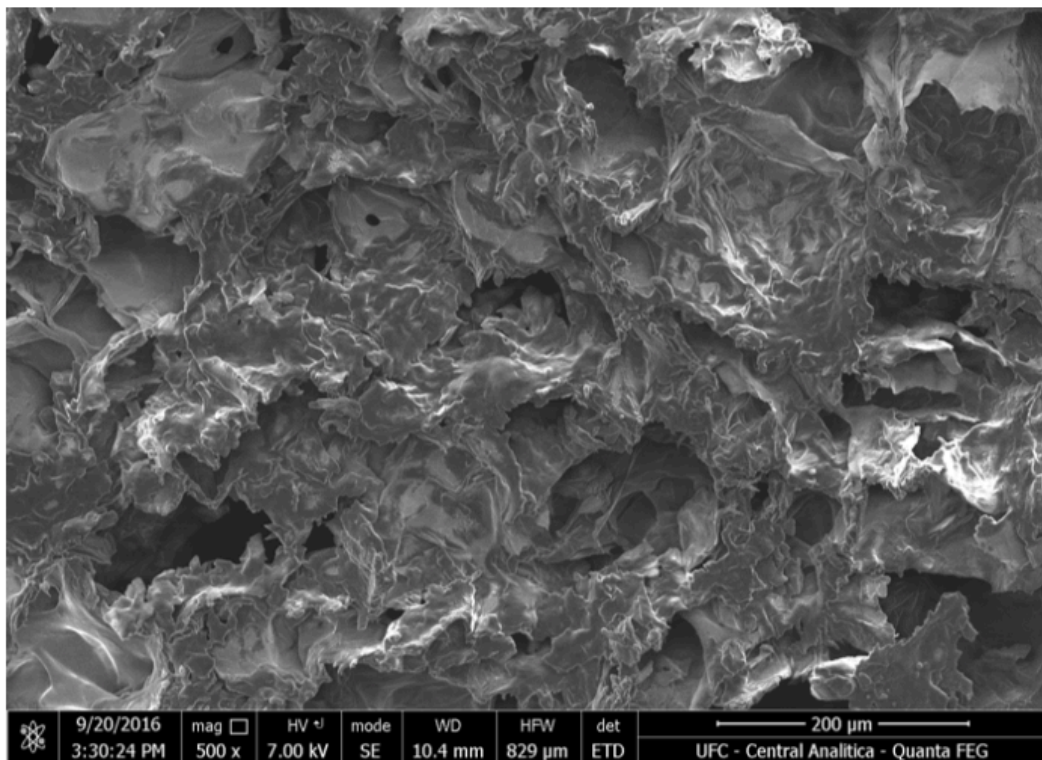
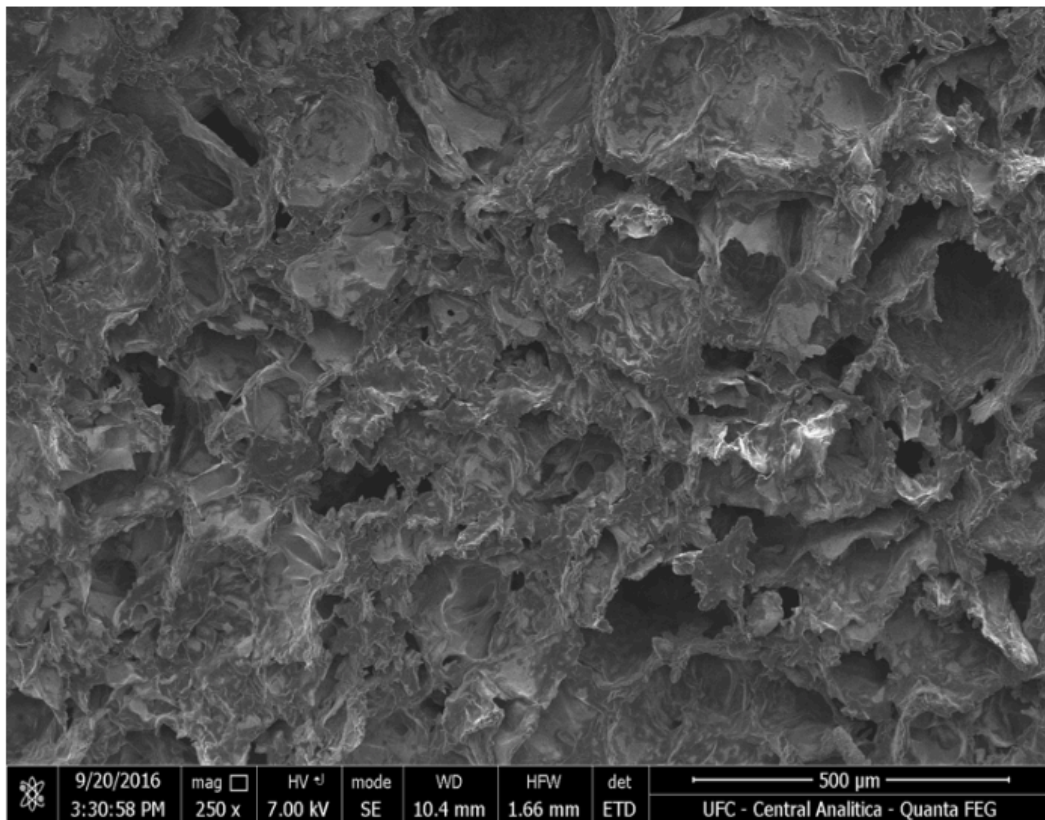
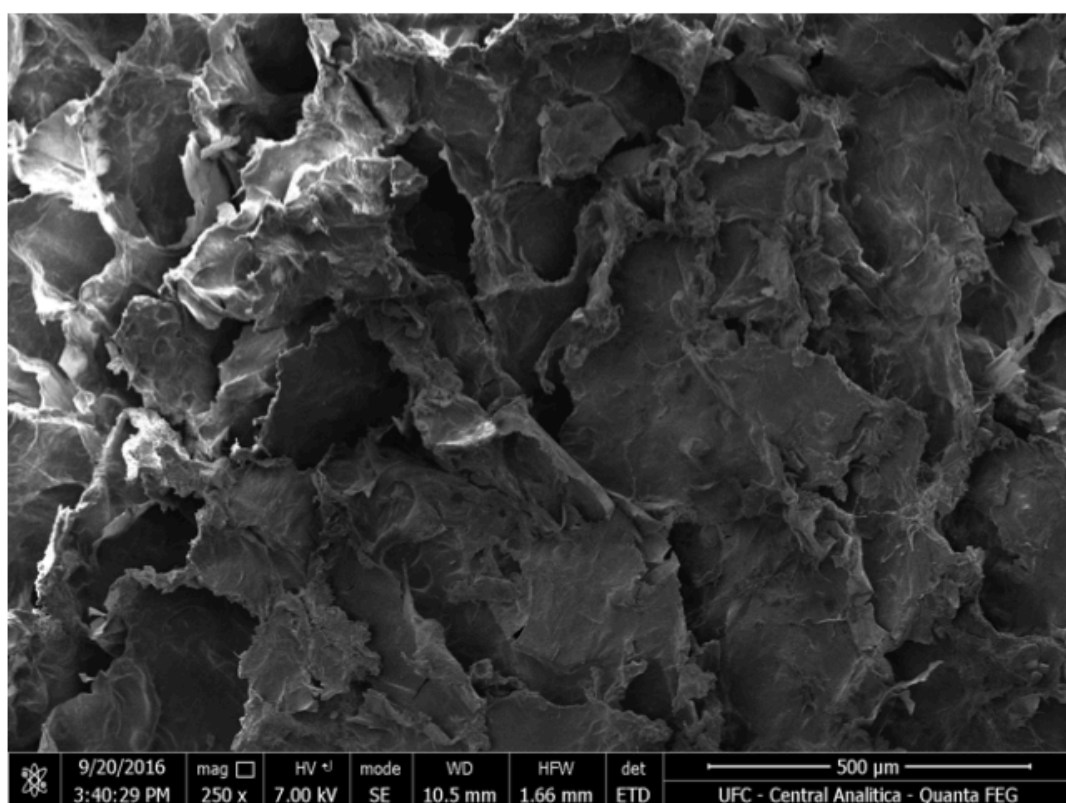
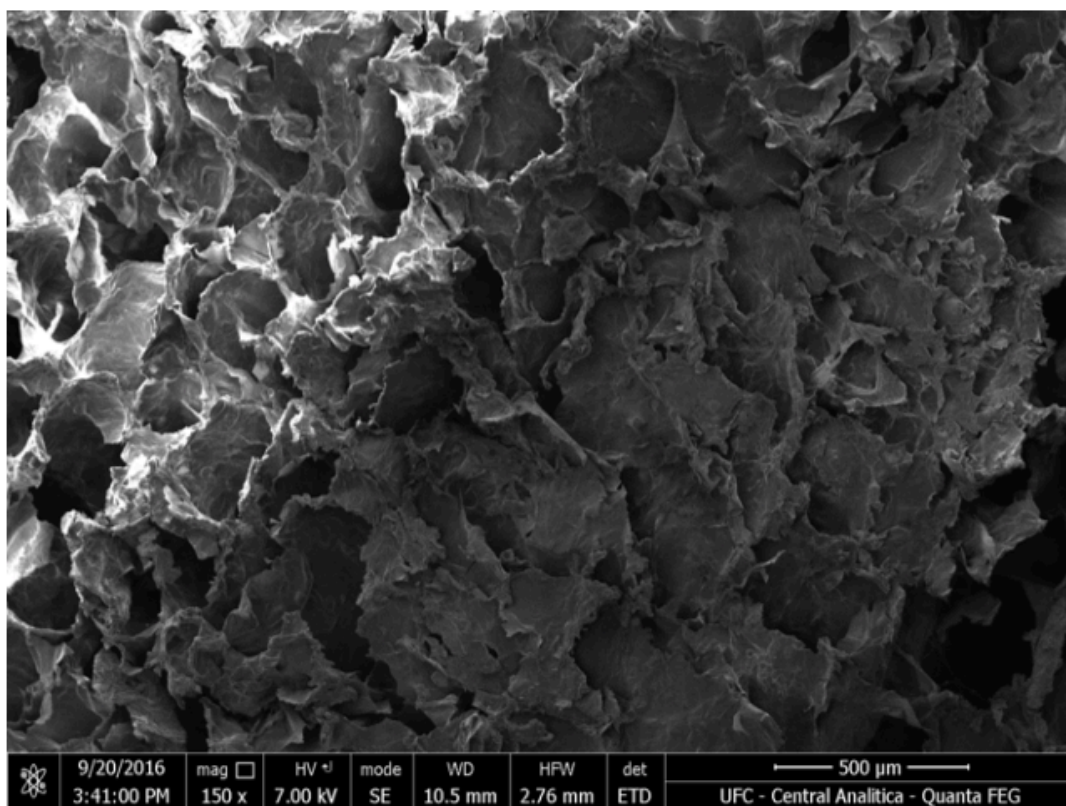


Figura 46 – Aerogel AMOG21-2R:8I-30, que representa o menor teor de óleo de girassol (21,05 % m/m) utilizado nas sínteses dos aerogéis anfífilos.



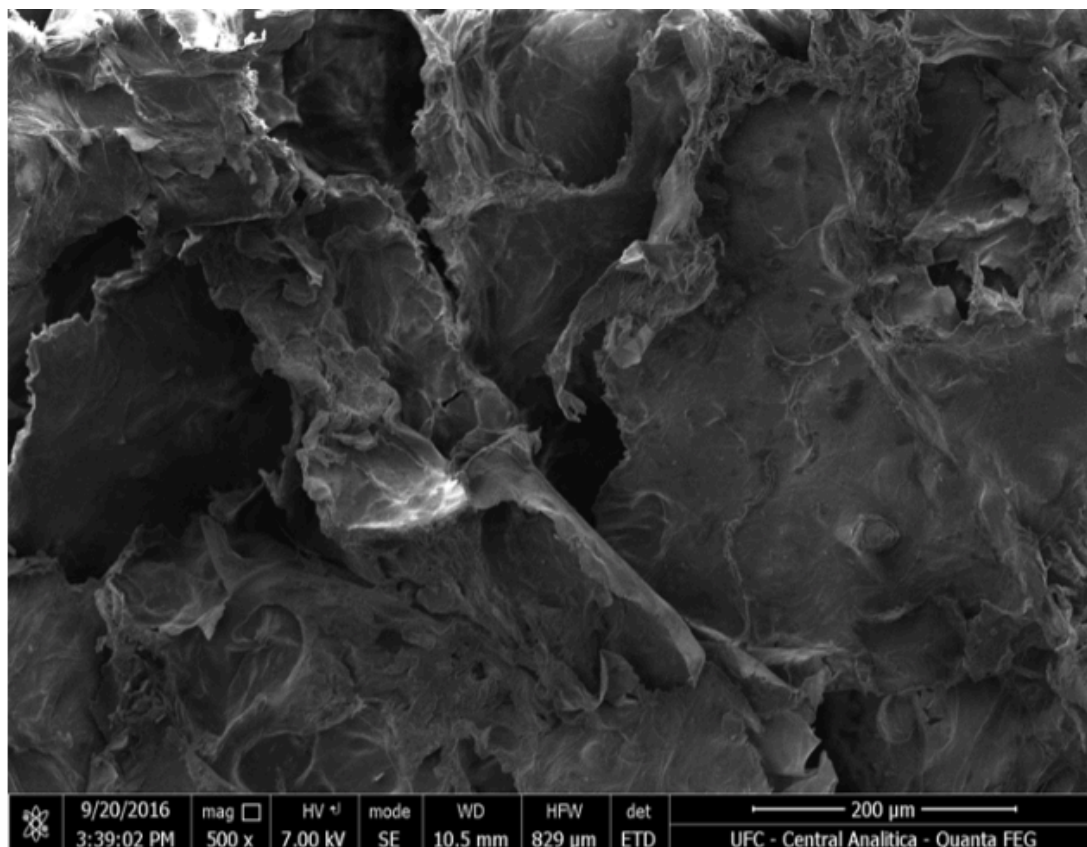
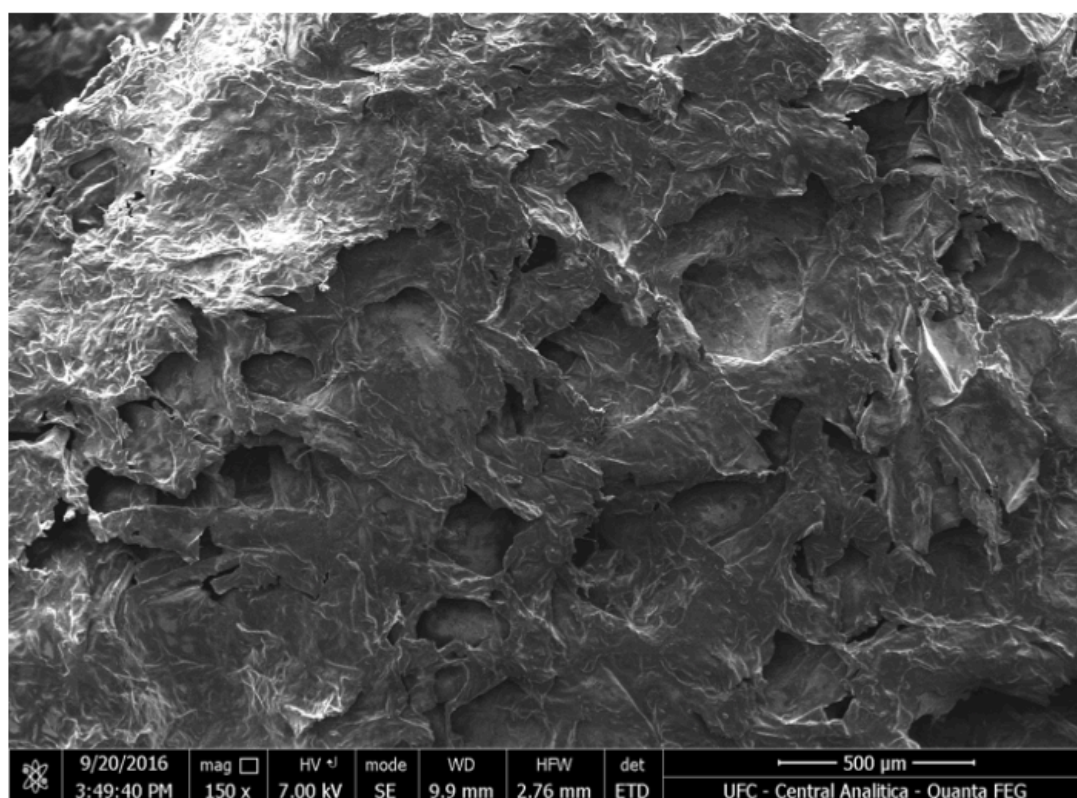
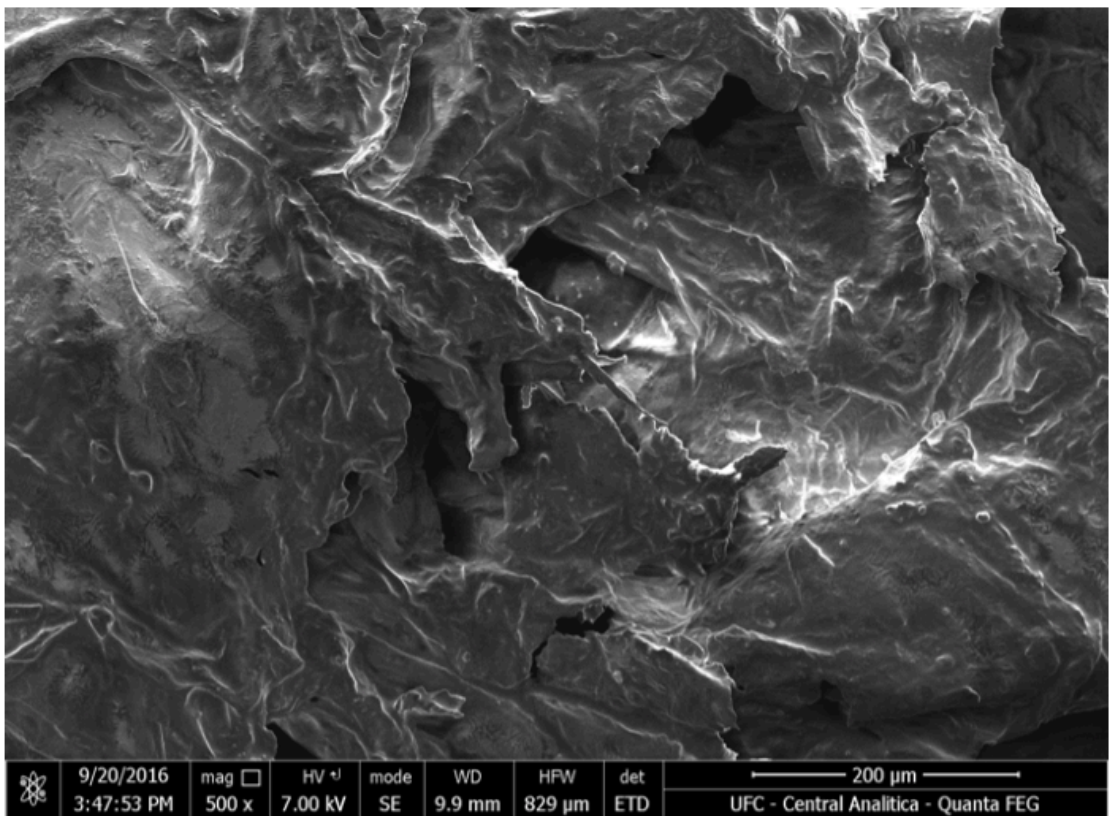
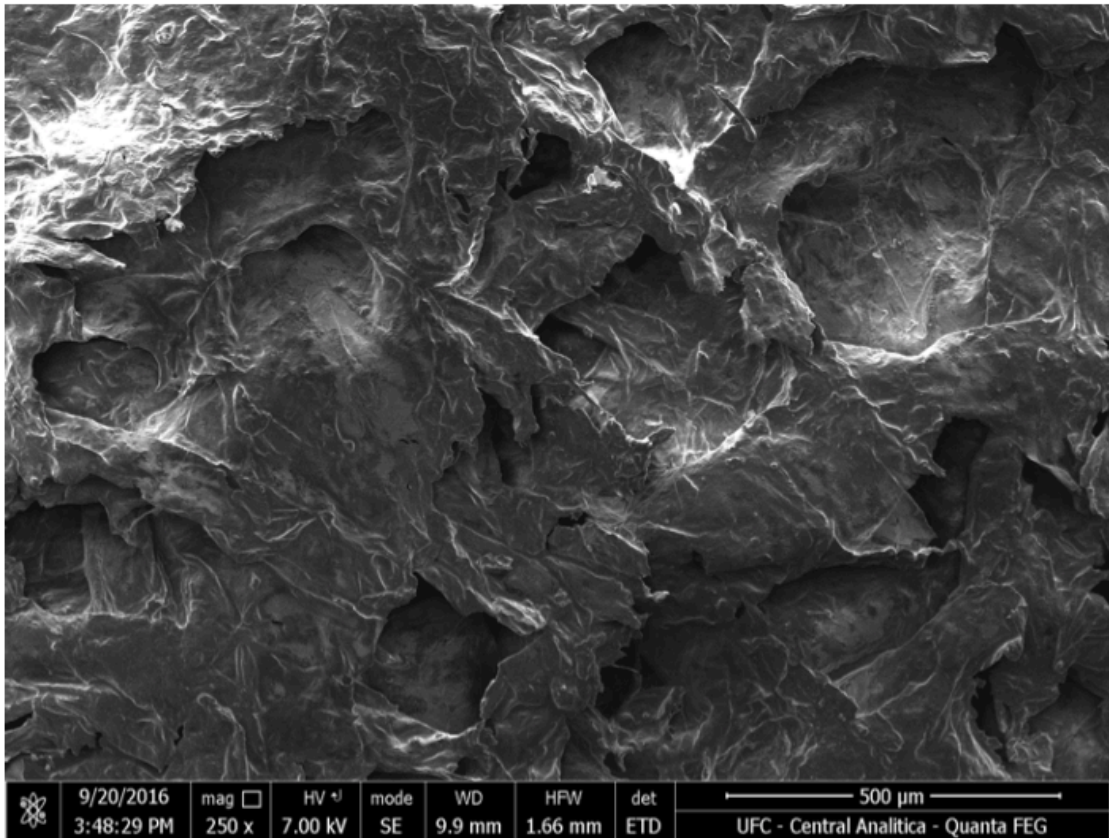


Figura 47 – Aerogel AMOG57-2R:8I-30, que representa o maior teor de óleo de girassol (56,79 % m/m) utilizado nas sínteses dos aerogéis anfífilicos.

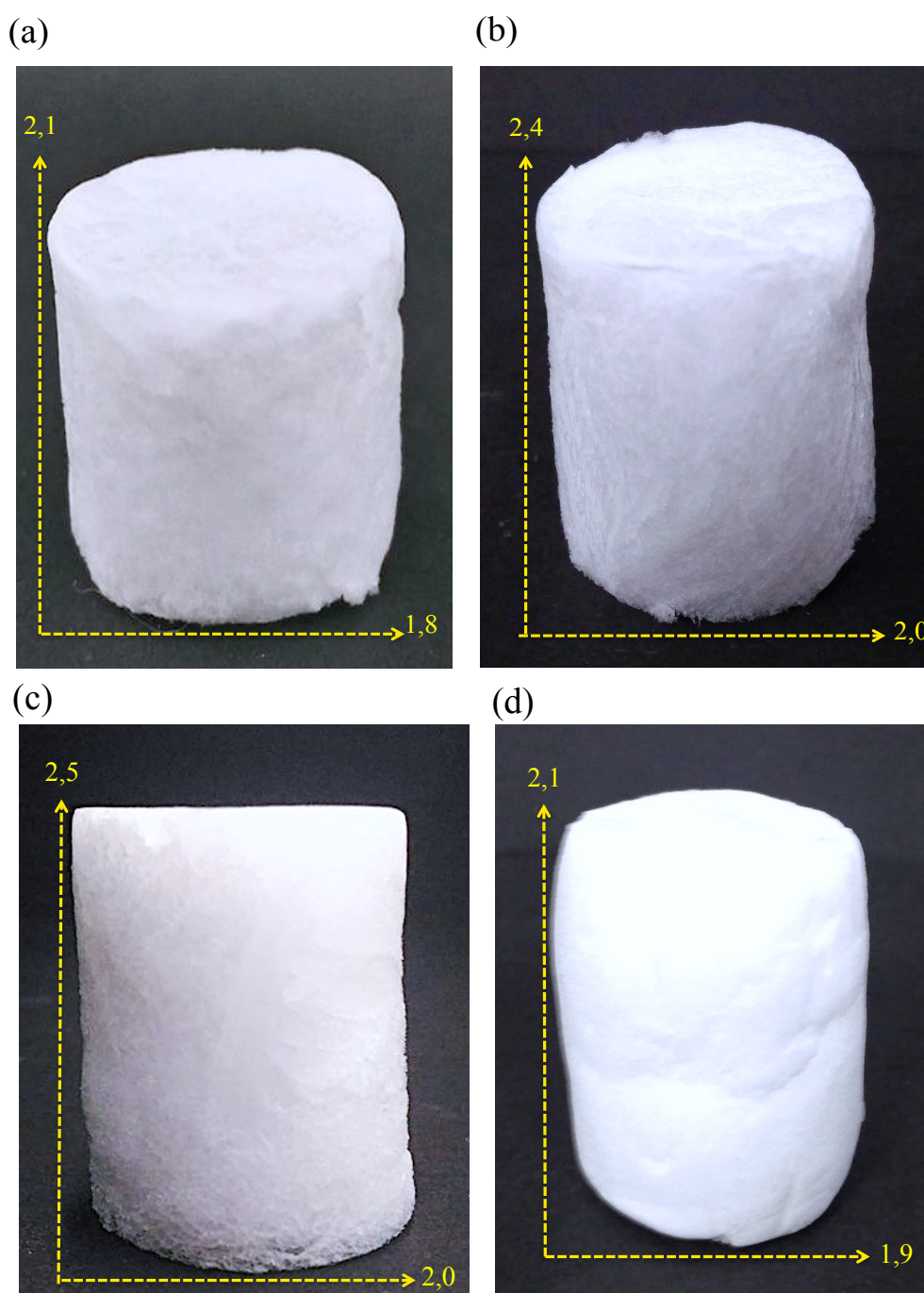


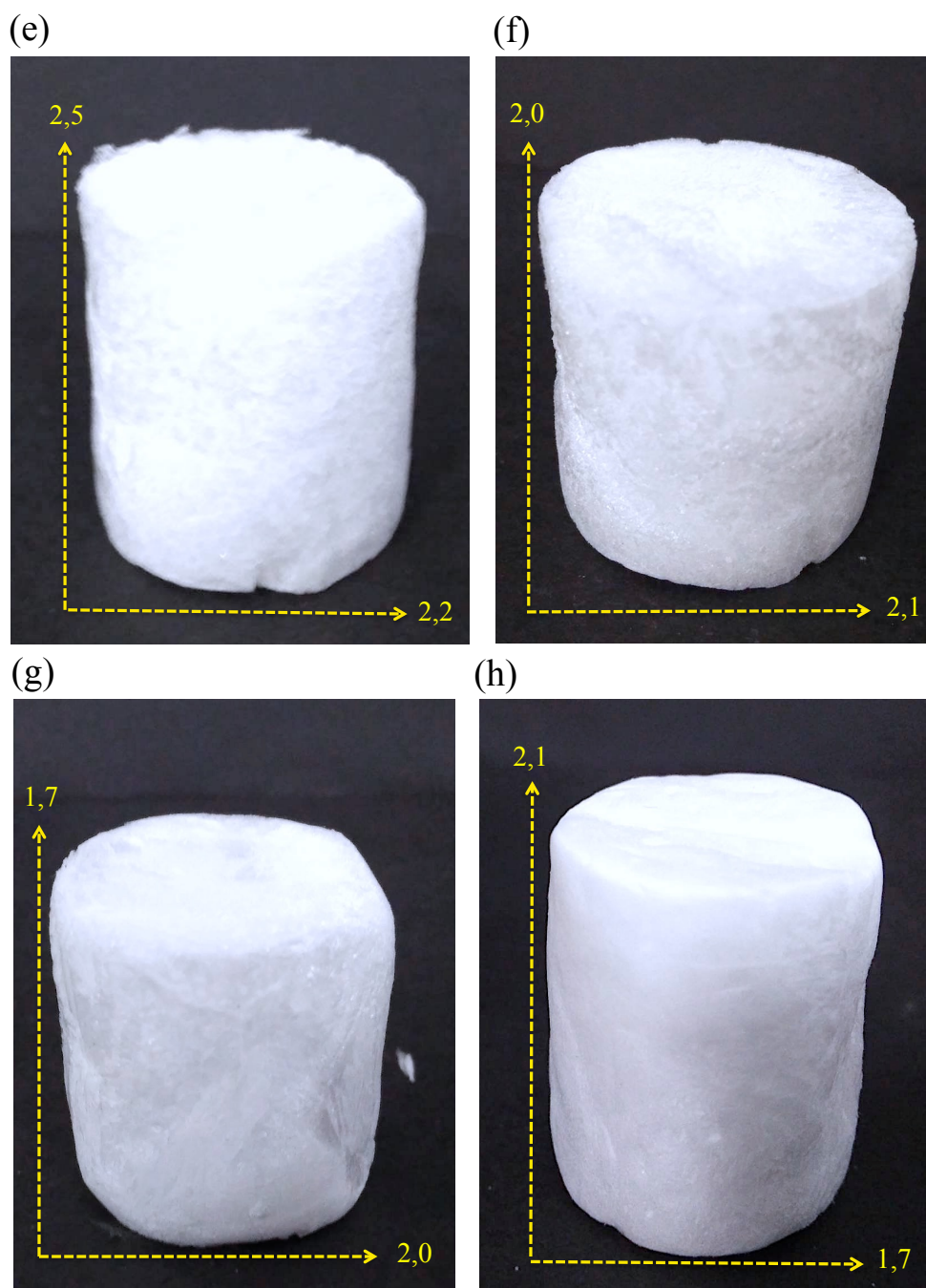


5.10.7 Densidade dos aerogéis

As imagens fotográficas do aerogel de poliacrilamida e dos aerogéis anfífilicos que representam as três classes de variações consideradas de maior influência sobre a densidade desses materiais são expostas na Figura 48.

Figura 48 – Cilindros dos aerogéis PAM-2R:8I-30 (a); AMOG21 (b), AMOG34 (c) e AMOG57 (d) com denominação 2R:8I-30; AMOG34-1R:8I-30 (e); AMOG34-3R:8I-30 (f); AMOG34-2R:8I-10 (g) e AMOG34-2R:8I-30 (h) com base e altura expressas em cm.





As imagens (a) e (b) que representam os aerogéis PAM-2R:8I-30 e AMOG21-2R:8I-30, respectivamente, indicam que não há uma diferença significativa entre as estruturas dos materiais, apesar das variações entre as suas densidades, conforme será discutido a partir da Tabela 24.

A observação mais apurada das imagens (b) e (d) evidencia uma estrutura mais compacta do aerogel AMOG57 em relação ao AMOG21, o que indica a influência do aumento da densidade dos materiais com o teor de óleo de girassol.

Ao comparar os aerogéis AMOG34-1R:8I-30 (e); AMOG34-3R:8I-30 (f), nos quais foram variados o teor de reticulante, assim como os aerogéis AMOG34-2R:8I-10 (g) E AMOG34-2R:8I-30 (h) cujas variações são dos teores de surfactante, não são observadas diferenças morfológicas expressivas que indiquem as variações observadas para as suas densidades.

Tabela 24 – Valores de densidade obtidos para os aerogéis que representam as variações do teor de reticulante, óleo de girassol e surfactante.

Varição analisada	Tipo de aerogel	Densidade (g/cm ³)
Ausência de OG (aerogel de poliacrilamida)	PAM-2R:8I-30	0,0380 ± 0,0004
	AMOG34-1R:8I-30	0,0260 ± 0,0005
Teor de reticulante	AMOG34-2R:8I-30 ¹	0,0320 ± 0,0021
	AMOG34-3R:8I-30	0,0402 ± 0,0010
Teor de OG	AMOG21-2R:8I-30	0,0300 ± 0,0007
	AMOG34-2R:8I-30 ¹	0,0320 ± 0,0021
	AMOG57-2R:8I-30	0,0561 ± 0,0030
Teor de surfactante	AMOG34-2R:8I-10	0,0390 ± 0,0005
	AMOG34-2R:8I-30 ¹	0,0320 ± 0,0021
	AMOG34-2R:8I-50	0,0374 ± 0,0035

Obs.1 – Tipologia de aerogel indicada nas três principais classes de variações realizadas, para efeito comparativo.

Ao comparar as densidades dos aerogéis PAM-2R:8I-30 (branco) e AMOG34-2R:8I-30 (Tabela 24), ambos sintetizados nas mesmas condições para o teor de reticulante, iniciadores e surfactante, foi observado que a presença dos triglicerídeos derivados do OG, na cadeia polimérica do aerogel anfílico resultou numa menor densidade em relação ao aerogel de poliacrilamida. Esta observação possivelmente está relacionada à uma mais efetiva reticulação da poliacrilamida pela MBA, e portanto, ao aumento das ligações cruzadas na rede polimérica, aumentando assim, a densidade do aerogel (FEIJÓ *et al.*, 1999). É importante considerar que embora o aerogel PAM-2R:8I-30 tenha sido sintetizado em presença de SDS afim de incluir os efeitos da presença do tensoativo na matriz do polímero sobre sua densidade, todas as espécies reagentes são hidrossolúveis o que viabiliza a conversão de monômeros e incorporação do agente reticulante para formação do gel.

A partir da análise da classe de aerogéis na qual foi variado apenas o teor de reticulante (MBA), observa-se conforme esperado, o aumento da densidade, com o teor do reticulante. Estes resultados corroboram com o efeito do aumento da densidade de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas sobre a densidade de géis poliméricos (FEIJÓ *et al.*, 1999).

As densidades dos aerogéis pertencentes à classe na qual foi variado o teor de óleo de girassol mostram que o aumento de espécies lipofílicas (triglicerídeos) provocou um aumento da densidade dos referidos materiais. Segundo FEIJÓ *et al.* (1999), este efeito pode ser compreendido como o resultado da intensificação do entrelaçamento das cadeias poliméricas do polímero, ou seja interações como a reticulação física entre os segmentos hidrofóbicos.

Ao ser aumentado o teor de surfactante (SDS) na síntese de aerogéis obtidos com reticulação de 0,2 mol %, 34,40 % m/m de óleo de girassol e sistema de iniciação equivalente a oito vezes o teor de partida I, observou-se que não houve uma relação proporcional em relação à densidade dos materiais.

Com base na técnica de copolimerização micelar é descrito que o aumento de surfactante reduz o comprimento dos microblocos hidrofóbicos incorporados à cadeia do copolímero, o que favoreceria a redução de reticulação física entre as longas cadeias dos triglicerídeos, aproximando assim, as cadeias principais (CANDAU *et al.*, 1996; CANDAU *et al.*, 1998; DU *et al.*, 2015).

Vale ressaltar, entretanto que, apesar da possibilidade desse efeito, que resultaria numa menor densidade dos aerogéis com o aumento de SDS utilizado nas sínteses, um fator possivelmente dominante consiste na permanência do tensoativo no interior do aerogel, mesmo após a etapa de lavagem, como foi observado por FTIR e análise elementar. Em consequência, não é possível observar uma tendência a partir das medidas, pois embora o procedimento de lavagem seja o mesmo, a migração do SDS para a água de lavagem pode variar significativamente, corroborando com a observação de SDS residual em função da quantificação de enxofre, por Análise Elementar do tipo CHNS.

A densidade de todos os aerogéis analisados é inferior às reportadas na literatura, para aerogéis de natureza polimérica, que apresentam densidade semelhante à de aerogéis inorgânicos à base de sílica ($0,1 \text{ g/cm}^3$) (GUO *et al.*, 2011). Como exemplo para comparação, tem-se aerogéis sintetizados a partir de: polissacarídeos, com densidade entre 0,07 e $0,46 \text{ g/cm}^3$ (GARCIA-GONZALEZ *et al.*, 2011); resorcinol/formaldeído (RF), cujos valores de densidade variaram de 0,37 a $0,42 \text{ g/cm}^3$ (REUSS *et al.*, 2010) e aerogéis compósitos de poliimida (PI) e argila que exibiram densidade de $0,09 \text{ g/cm}^3$ (WU *et al.*, 2012).

Os aerogéis anfífilos indicaram densidade expressivamente inferior à do hexano ($0,7 \text{ g/cm}^3$) (Figura 49), solvente menos denso utilizado nos ensaios de sorção. Esta é uma importante observação, tendo em vista a aplicação à qual são destinados os materiais, pois o petróleo e óleos combustíveis derivados apresentam densidade inferior à da água.

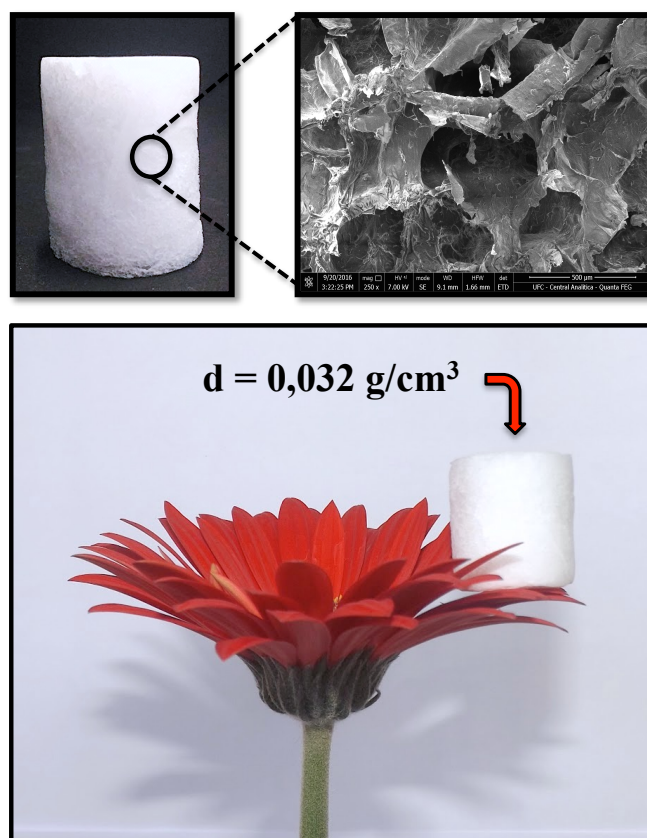
Figura 49 – Flutuabilidade do aerogel AMOG34-2R:8I-30 em sistema hexano/água destilada.



Fonte: Elaborado pela autora.

A mais baixa densidade do AMOG34-2R:8I-30 e a observação de uma estrutura macroporosa, de poros do que os demais aerogéis anfífilos estudados é um excelente fator que pode favorecer tanto a permeação do petróleo e derivados, quanto a permanência do aerogel na superfície de corpos d'água, mesmo após a sorção desses líquidos. A Figura 50, ilustra as relações entre as observações mencionadas.

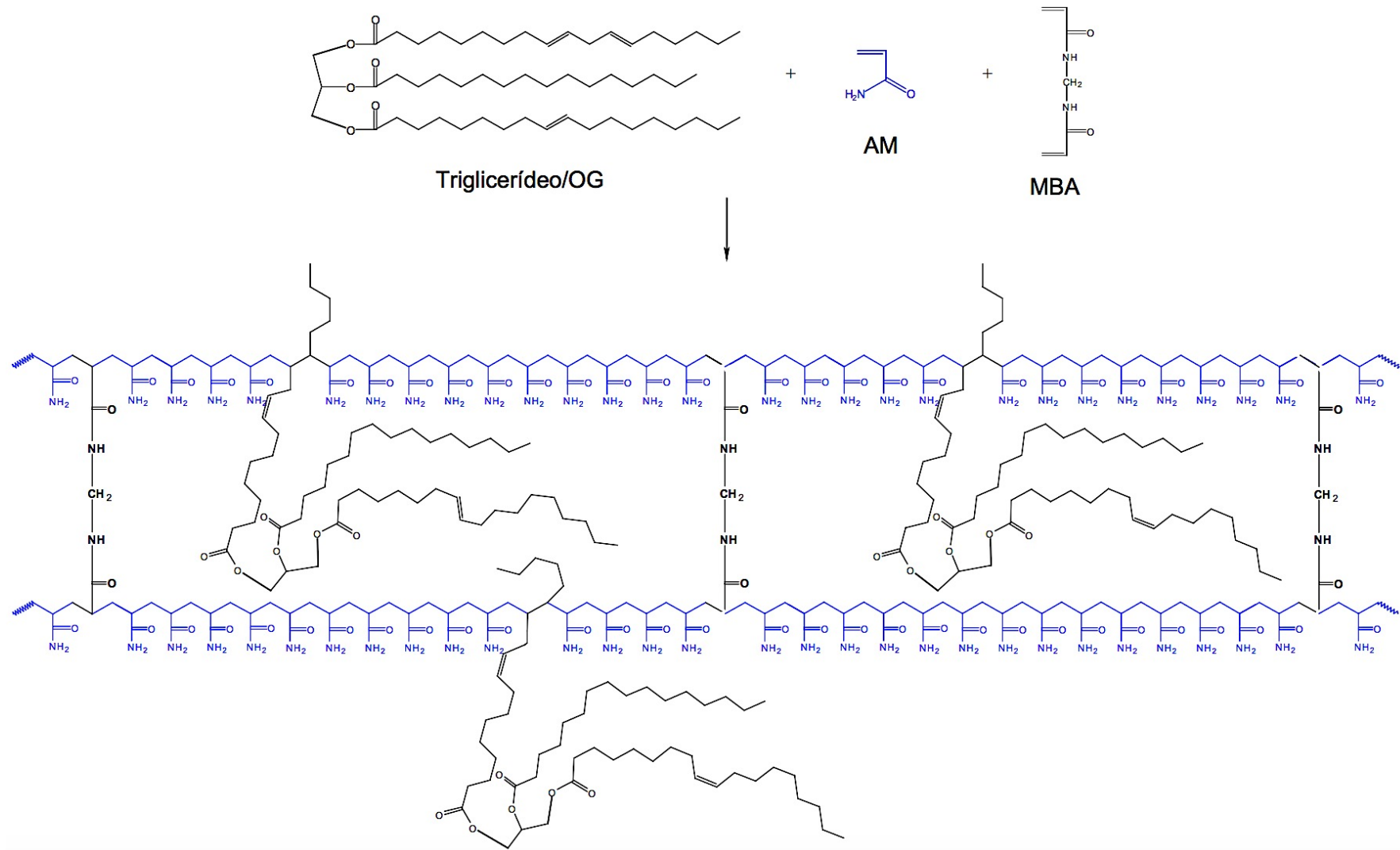
Figura 50 – Conjunto de imagens que indicam a baixa densidade do aerogel anfifílico AMOG34-2R:8I-30.



Fonte: Elaborado pela autora.

Embora a incorporação das espécies hidrofóbicas (triglicerídeos) nas cadeias hidrofílicas ocorra de maneira aleatória, a fim de oferecer um indicativo da possível distribuição dessas espécies na cadeia do copolímero, considerada a reticulação apenas pelo MBA foi proposta a estrutura ilustrada na Figura 51. Vale ressaltar que foram representados os triglicerídeos derivados dos ácidos graxos mais abundantes no óleo de girassol Salada[®], conforme determinado no perfil da análise cromatográfica realizada.

Figura 51 – Proposta da distribuição dos triglicerídeos na estrutura do copolímero.

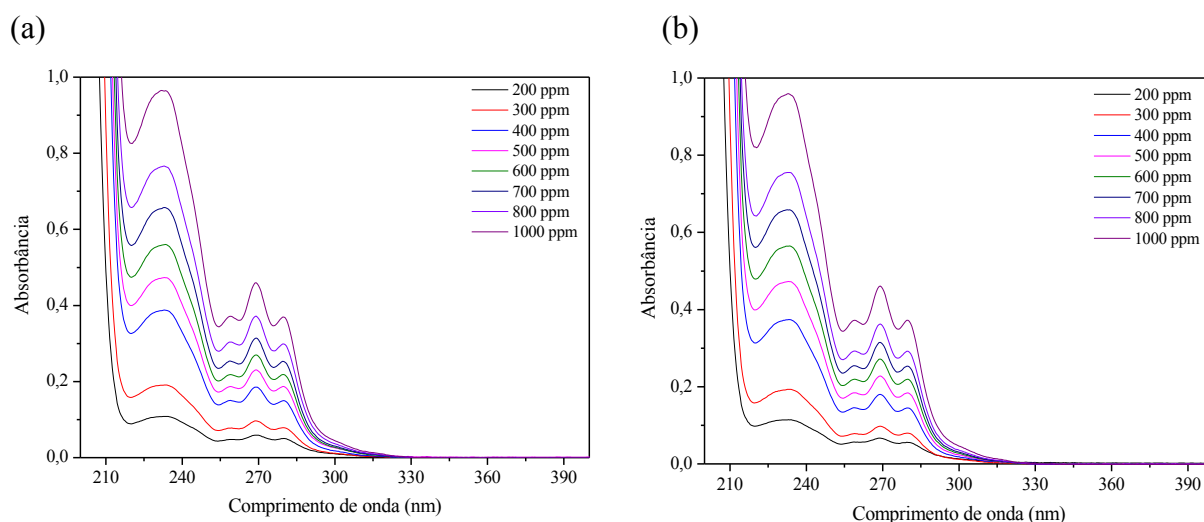


Fonte: Elaborado pela autora.

5.10.8 Estudo de liberação de OG a partir da matriz polimérica do aerogel AMOG34-2R:8I-30: espectroscopia de absorção no UV-Vis

As duas bandas mais pronunciadas no espectro são observadas em 232 e 269 nm, conforme mostrado na Figura 52. A primeira está relacionada à oxidação de ácidos graxos poliinsaturados a dienos conjugados e a segunda, à formação de produtos secundários da oxidação, ou seja, trienos conjugados cuja absorção máxima é em 270 nm (FERRARI *et al.*, 2009).

Figura 52 – Espectros de absorção no UV-Vis para soluções de óleo de girassol/octano em diferentes concentrações medidas em ppm (v/v), usados para construção da curva de calibração.

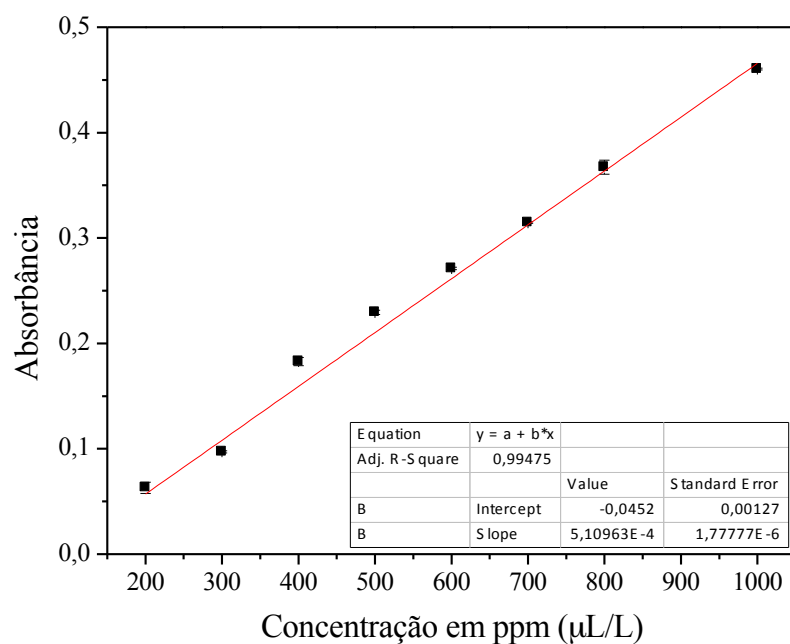


A partir das absorbâncias medidas em 269 nm obteve-se a curva de calibração (Figura 53) com a seguinte equação da reta:

$$A = -0,0452 + 5,10963 \times 10^{-4} \times c \quad (R^2 = 0,99475) \quad (8)$$

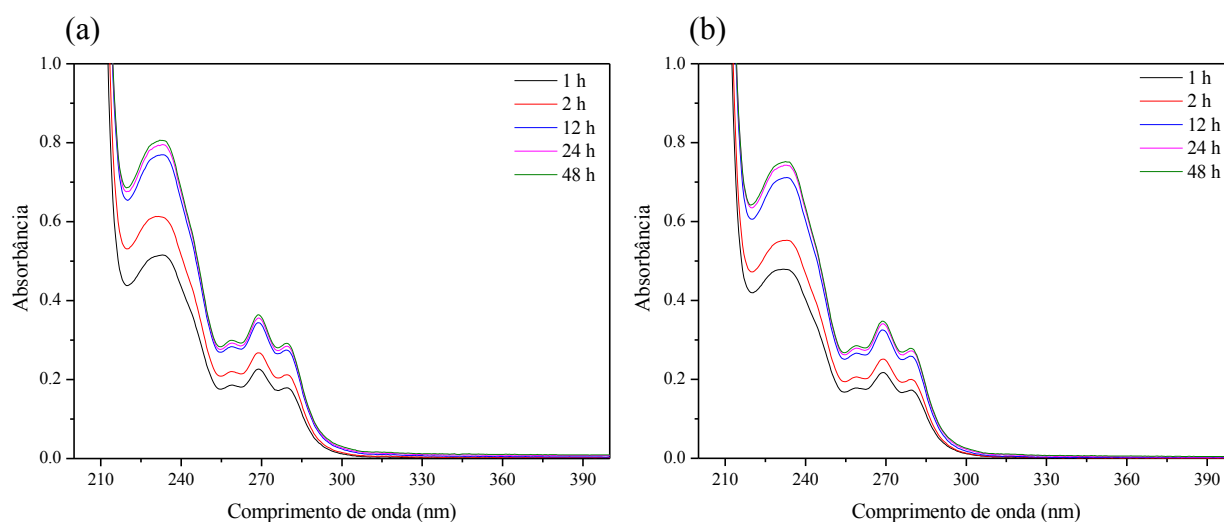
Onde: **A** é a absorbância e **c** a concentração em ppm.

Figura 53 – Curva de calibração obtida a partir da leitura das absorvâncias de oito soluções em duplicata.



Na Figura 54 são apresentados os espectros das soluções obtidas a partir da liberação de OG derivado das amostras do aerogel AMOG34-2R:8I-30 (amostras 1 e 2), ao longo de 48 h.

Figura 54 – Espectros de absorção no UV-Vis das soluções resultantes da lavagem em octano, para as amostras 1 (a) e 2 (b) do aerogel AMOG34-2R:8I-30.



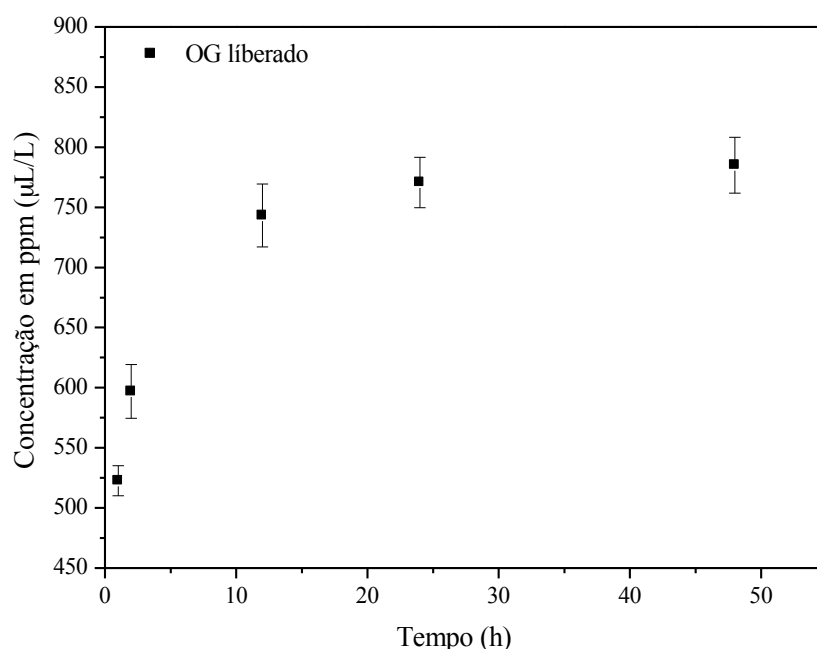
Os valores das absorvâncias em 269 nm e, as concentrações obtidos para cada uma das amostras, nos intervalos de tempo adotados encontram-se na Tabela 25.

Tabela 25 – Absorbâncias em 269 nm e as respectivas concentrações para os sistemas 1 e 2.

Tempo (h)	Amostra 1		Amostra 2	
	Absorbância	Concentração (ppm)	Absorbância	Concentração (ppm)
1	0,2264	531,5	0,2173	513,7
2	0,2679	612,8	0,2517	581,0
12	0,3440	761,7	0,3251	724,7
24	0,3561	785,3	0,3410	755,8
48	0,3640	801,4	0,3475	768,5

A partir da média das concentrações obtidas na análise das amostras 1 e 2 do aerogel, foi construída a curva de liberação de OG, que é exposta na Figura 55. Observa-se a partir dessa curva que, após as primeiras 12 h a quantidade de óleo liberada tende assumir valores muito próximos, sugerindo o estabelecimento de um equilíbrio.

Figura 55 – Liberação de óleo de girassol em função do tempo: médias das concentrações calculadas a partir da análise por UV-Vis.



A partir da concentração de OG liberada em ppm volume/volume ($\mu\text{L/L}$), após as 48 h de lavagem, para cada uma das amostras, foram realizados alguns procedimentos para quantificação do volume de OG no octano. Para tanto, foram feitos alguns cálculos que são divididos nas etapas 1 e 2 a seguir:

Etapa 1 – Determinação do volume de OG liberado a partir de 100 mg de aerogel em 20 mL de solvente

Para determinar o volume final real de solvente no qual o óleo de girassol liberado estava dissolvido (Tabela 26), foram contabilizados o volume de octano sorvido pelo aerogel após 48 h de contato. Esse volume foi calculado determinando-se inicialmente, a diferença de massa entre aerogel intumescido com octano, menos a massa de aerogel seco. A partir da densidade do octano obteve-se um volume de 0,4687 mL, que foi somado ao volume final de solução obtido em cada sistema.

Tabela 26 – Dados utilizados na quantificação do volume total de solução incluindo o volume de octano sorvido pelas amostras de aerogel.

Amostra 1	Amostra 2
V_f	V_f
17,4 mL	16,6 mL
V_f (real)	V_f (real)
17,87 mL	17,07 mL

A diferença de volume ainda observada, considerando os 20 mL iniciais e o volume final real de solução é compreendida como sendo devida a volatilização do octano. Desse modo, multiplicando a concentração obtida pelo volume total da solução tem-se o volume de OG liberado (Tabela 27).

Tabela 27 – Dados utilizados na quantificação de OG liberado a partir das amostras de aerogel 1 e 2.

Amostra 1			Amostra 2		
V_f de solução (L)	Concentração (ppm/ μ L/L)	V de OG liberado (mL)	V_f de solução (L)	Concentração (ppm/ μ L/L)	V de OG liberado (mL)
0,01787	801,4	0,01432	0,01707	768,5	0,01311

Etapa 2 – Determinação da massa de OG liberada e da porcentagem m/m remanescente no aerogel

Dada a densidade do óleo de girassol Salada[®] = 0,91912 g/mL, obteve-se para a amostra 1 e 2 respectivamente, uma massa de OG correspondente a 13,16 e 12,06 mg. Considerando que a porcentagem m/m de OG em relação à massa de AM, OG e SDS é de 14,66 %, em 100 mg de aerogel, não-lavado, tem-se 14,66 mg de OG. Desse modo, subtraindo-se deste valor a massa de OG liberado em cada sistema, obtem-se a porcentagem de óleo, que permanece na matriz de cada amostra de aerogel. A referida porcentagem é equivalente a uma média de $2,36 \pm 0,64$ % (m/m). Em relação à massa de acrilamida o teor corresponde em média a $6,81 \pm 1,71$ % (m/m).

5.10.8.1 Análise da variação de massa das amostras de aerogel

A determinação da massa final das amostras 1 e 2 do aerogel AMOG34-2R:8I-30, após 48 h de volatilização do octano indicou que a perda de massa das amostras (Tabela 28) é consideravelmente próxima ao valor da massa de óleo de girassol liberada, conforme a determinação feita na análise por UV-Vis descrita anteriormente.

Tabela 28 – Determinação das massas das amostras do aerogel AMOG34-2R:8I-30 antes e após lavagem em octano.

	Amostra 1	Amostra 2
Massa inicial (g)	0,1001	0,1001
Tempo de volatilização (h)	Massa após lavagem em octano (g)	
24	0,0902	0,0935
48	0,0876	0,0879
Diferença de massa	0,0125	0,0122

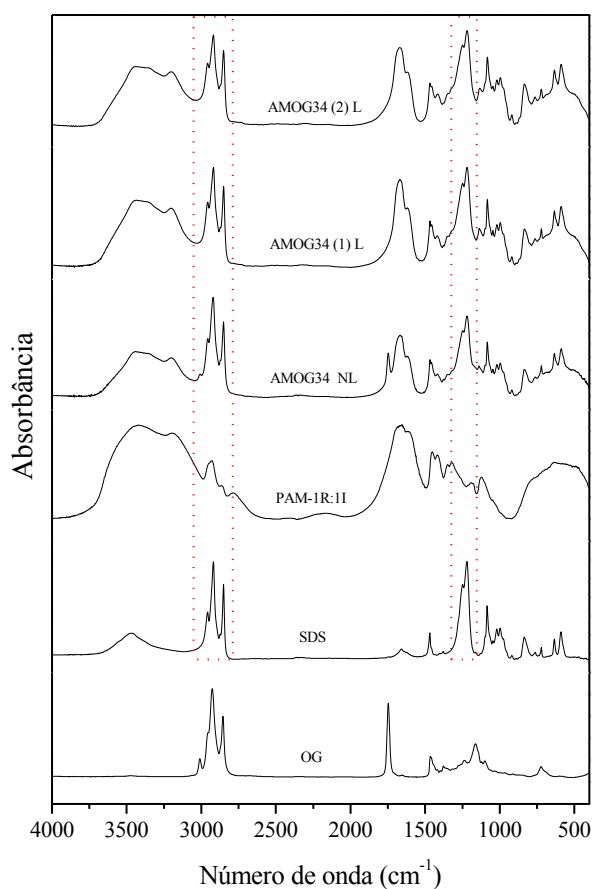
A massa de óleo de girassol liberada na lavagem das amostras 1 e 2 foi respectivamente de 13,16 e 12,06 mg conforme a quantificação por UV-Vis, em contraste com a perda de 12,5 e 12,2 mg determinada após as pesagens das amostras secas, segundo a análise por diferença de massa. A porcentagem m/m de óleo remanescente na estrutura do

aerogel segundo esse procedimento foi de $2,64 \pm 0,17$ %. Foram observados portanto, através de dois procedimentos de análise, valores comparáveis que, confirmam o teor de OG livre determinado nas amostras.

5.10.8.2 Análise por FTIR dos aerogéis antes e após a lavagem em octano

As amostras do aerogel AMOG34-2R:8I-30 submetidas à lavagem em octano por 48 h e secas à temperatura ambiente, foram analisadas por FTIR. Os espectros são expostos na Figura 56, nos quais é indicada a delimitação das bandas de absorção selecionadas para integração das áreas e determinação do teor de OG presente na matriz polimérica do aerogel.

Figura 56 – Espectros FTIR das amostras 1 e 2 do aerogel AMOG34-2R:8I-30, lavadas (L) em octano, respectivamente; espectro do referido aerogel não-lavado (NL); espectro do aerogel de poliácridamida (PAM-1R:1I); espectro do SDS e do óleo de girassol (OG).



Analisados os espectros dos aerogéis AMOG34 (1) L e AMOG34 (2) L, não foram observadas as bandas de estiramento em torno de 3000 e em 1745 cm^{-1} , que caracterizam o estiramento das ligações C–H de carbono insaturado e C=O de éster,

respectivamente. A ausência dessas bandas pode estar relacionada à redução da quantidade de OG no material, conforme observados nas análises por UV-Vis e gravimetria.

A sensibilidade da técnica para detecção das bandas em torno de 3000 e 1745 cm^{-1} pode ser comprometida, devido à menor quantidade de insaturações e de carbonila de éster na molécula de triglicerídeo, em relação ao número de grupos metila e metileno presentes nessa estrutura e no SDS.

Ao ser considerada, nos espectros dos aerogéis analisados, a maior contribuição vibracional das ligações C–H de grupos metila e metileno (CH_3 e CH_2), presentes nos triglicerídeos que compõem o OG e na molécula de SDS, foi feita uma relação entre as áreas das bandas no intervalo de 3000 a 2930 cm^{-1} , que compreendem os estiramentos das ligações C–H e, entre as áreas das bandas no intervalo de 1250 a 1219 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico das ligações S=O e assimétrico das ligações S-O do grupo $-\text{OSO}_3$ do SDS, conforme delimitado em tracejado vermelho nos espectros da Figura 57.

O objetivo dessa relação foi estimar o teor de óleo de girassol nas amostras dos aerogéis após a lavagem em octano, ao eliminar a contribuição do SDS nas bandas entre 3000 e 2930 cm^{-1} .

A integração das áreas das bandas mencionadas foi feita com auxílio do programa Origin 7. A relação entre a área das bandas de 3000 a 2930 cm^{-1} e de 1250 a 1219 cm^{-1} no espectro do SDS, foi utilizada como referencial para determinar a contribuição das absorções pelas ligações C–H de CH_3 e CH_2 do SDS, nos espectros dos aerogéis AMOG2 (NL), AMOG34 (1) L e AMOG34 (2) L. Desse modo, é possível determinar a contribuição do OG nas bandas referentes aos estiramentos dos grupos CH_3 e CH_2 e por conseguinte, o teor de OG nos aerogéis. As áreas das bandas são representadas na Tabela 29

Tabela 29 – Dados obtidos pela integração das áreas das bandas $\nu(\text{C-H})$ de grupos CH_3 e CH_2 e bandas $\nu_{\text{as}}(\text{S=O})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{S-O})$ e do grupo $-\text{OSO}_3$ nos espectros do SDS e das amostras do aerogéis.

Espectros FTIR	Integração da área das bandas entre 3000 e 2930 cm^{-1}	Integração da área das bandas em 1250 e 1219 cm^{-1}
SDS	36,48	33,67
AMOG34 (NL)	53,06	29,02
AMOG34 (1) L	51,40	39,62
AMOG34 (2) L	29,30	23,33

A partir dos dados expostos na tabela anterior, foram estabelecidas as seguintes relações:

- Relação entre a área das bandas de 3000 a 2930 cm^{-1} e de 1250 a 1219 cm^{-1} nos espectros do SDS e AMOG34 (1) L

$$\begin{array}{r} 33,67 \text{ (S=O e S-O)} \text{ ----- } 36,48 \text{ (CH}_3 \text{ e CH}_2\text{)} \\ 39,62 \text{ ----- } x \\ x = 42,92 \text{ de CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ do SDS} \\ \text{no espectro do AMOG34 (1) L} \end{array}$$

A diferença entre a área das bandas de estiramento dos grupos CH_3 e CH_2 no espectro do AMOG2 (1) L e a contribuição em área do SDS para essa banda resultam na contribuição do OG no espectro da referida amostra:

$$51,40 - 42,92 = 8,48 \text{ (de grupos CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ derivados do OG)}$$

- Relação entre a área das bandas de 3000 a 2930 cm^{-1} e de 1250 a 1219 cm^{-1} nos espectros do SDS e AMOG34 (2) L

$$\begin{array}{r} 33,67 \text{ (S=O e S-O)} \text{ ----- } 36,48 \text{ (CH}_3 \text{ e CH}_2\text{)} \\ 23,33 \text{ ----- } x \\ x = 25,28 \text{ de CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ do SDS,} \\ \text{no espectro do AMOG34 (2) L} \end{array}$$

Segundo a mesma consideração feita para o espectro da amostra 1, a diferença que expressa a contribuição do OG nas bandas entre 3000 e 2930 cm^{-1} é dada por:

$$29,30 - 25,28 = 4,02 \text{ (de grupos CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ derivados do OG)}$$

A determinação da porcentagem em massa de óleo de girassol remanescente nas amostras 1 e 2 do aerogel AMOG34, após lavagem em octano, foi obtida relacionando a área das bandas de absorção referentes aos grupos CH_3 e CH_2 no espectro FTIR do aerogel não-lavado (NL), com o teor de OG nesse material. Para tanto, determinou-se inicialmente a contribuição do OG na formação das referidas bandas, conforme descrito a seguir.

- Relação entre a área das bandas de 3000 a 2930 cm^{-1} e 1250 a 1219 cm^{-1} nos espectros do SDS e do aerogel AMOG34 (NL)

$$\begin{array}{r} 33,67 \text{ (S=O e S-O)} \quad \text{-----} \quad 36,48 \text{ (CH}_3 \text{ e CH}_2\text{)} \\ 29,02 \quad \quad \quad \text{-----} \quad \quad \quad x \\ x = 31,44 \text{ de CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ do SDS} \\ \text{no espectro do AMOG34 (NL)} \end{array}$$

Sabendo-se que a área total das bandas de absorção referentes aos estiramentos das ligações dos grupos CH_3 e CH_2 foi de 53,06 e subtraindo-se desse valor a contribuição em área do SDS para as referidas bandas, tem-se:

$$53,06 - 31,44 = 21,62 \text{ (contribuição do OG)}$$

Tendo em vista que a massa das amostras analisadas por FTIR não foi exatamente a mesma, o efeito dessa variação sobre a intensidade das bandas nos espectros foi corrigido através de uma relação de proporção que permite determinar o teor de óleo nas amostras, considerando como padrão a área das bandas relacionadas no espectro do SDS.

- Determinação da contribuição do OG no espectro do AMOG34 (NL), considerada a mesma intensidade das bandas de absorção do SDS.

$$\begin{array}{r} 29,02 \text{ (S=O e S-O)} \quad \text{-----} \quad 21,62 \text{ (CH}_3 \text{ e CH}_2\text{)} \\ 33,67 \quad \quad \quad \text{-----} \quad \quad \quad x \\ x = 25,08 \text{ de CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ do OG} \\ \text{no espectro do AMOG34 (NL)} \end{array}$$

- Determinação da contribuição em área do OG, para formação das bandas de absorção dos CH_3 e CH_2 nos aerogéis AMOG34 (1) L e AMOG34 (1) L, considerada a mesma intensidade para as bandas de estiramento S=O e S-O, que caracterizam a presença do SDS nesses espectros.

$$\begin{array}{r}
 39,62 \text{ (S=O e S-O)} \text{ ----- } 8,48 \text{ (CH}_3 \text{ e CH}_2\text{)} \\
 33,67 \text{ ----- } x \\
 x = 7,20 \text{ de CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ do OG} \\
 \text{no espectro do AMOG34 (1) L}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 39,62 \text{ (S=O e S-O)} \text{ ----- } 4,02 \text{ (CH}_3 \text{ e CH}_2\text{)} \\
 33,67 \text{ ----- } x \\
 x = 5,80 \text{ de CH}_3 \text{ e CH}_2 \text{ do OG} \\
 \text{no espectro do AMOG34 (2) L}
 \end{array}$$

Ao considerar que 25,08 corresponde à contribuição em área do teor total de OG utilizado na síntese do aerogel AMOG34 (NL), igual a 14,66 % m/m, através dessa relação é possível determinar o teor de OG nas amostras de aerogel AMOG34 (1) L e AMOG34 (2) L. Para tanto, foram considerados os valores da contribuição em área do OG nas bandas de absorção de CH₃ e CH₂ dessas amostras, determinados anteriormente:

- Teor de OG remanescente na amostra de aerogel AMOG34 (1) L:

$$\begin{array}{r}
 25,08 \text{ ----- } 14,66 \text{ \% de OG} \\
 7,20 \text{ ----- } x \\
 x = 4,20 \text{ \% m/m}
 \end{array}$$

- Teor de OG remanescente na amostra de aerogel AMOG34 (2) L:

$$\begin{array}{r}
 25,08 \text{ ----- } 14,66 \text{ \% de OG} \\
 5,80 \text{ ----- } x \\
 x = 3,39 \text{ \% m/m}
 \end{array}$$

O valor médio é, portanto, equivalente a $3,8 \pm 0,41$ % (m/m) de OG.

Comparados os três métodos para determinação do teor de OG nas amostras de aerogel (Tabela 30), observou-se que os valores médios obtidos são relativamente próximos, sendo, entretanto, o valor obtido nas análises por UV-Vis, mais aproximado do determinado por gravimetria.

As variações observadas para os valores podem ser compreendidas tanto em função dos possíveis erros experimentais envolvidos nos procedimentos, quanto da estrutura heterogênea das amostras. Para regiões mais porosas, por exemplo, a liberação do OG não-reagente pode ser facilitada e conseqüentemente, o teor de OG na matriz, reduzido. Outro fator consiste na forma como o OG livre encontra-se distribuído no material, pois, quanto mais heterogênea essa distribuição, mais diferentes podem ser as quantidades solubilizadas pelo octano, ao considerar maior ou menor contato com o referido solvente.

Tabela 30 – Porcentagem em massa de OG nas amostras de aerogel após lavagem em octano determinadas através de três métodos.

Amostras	UV-Vis	Gravimetria	FTIR
AMOG34 (1) L	1,72	2,47	4,20
AMOG34 (2) L	2,97	2,80	3,39
Média (% m/m)	2,36 ± 0,64	2,64 ± 0,17	3,80 ± 0,41

Estudos indicam sínteses de copolímeros anfífilicos lineares, derivados da acrilamida e *N*-(4-etil-fenil) acrilamida (monômero hidrofóbico - MH), através da técnica de copolimerização micelar, na qual o teor de MH utilizado é equivalente a 3 % m/m em relação à acrilamida (BIGS *et al.* 1992).

Du *et al.* (2015) reportaram a síntese por copolimerização micelar de copolímeros anfífilicos derivados da acrilamida, ácido acrílico (monômeros hidrofílicos) e *N*-fenetil-*N*-tetradecil metacrilamida (monômero hidrofóbico de dupla cadeia lateral) cujo teor m/m de monômero hidrofóbico em relação ao de hidrofílico utilizado foi de aproximadamente 2,5 %.

O teor de espécies lipofílicas reativas derivadas do óleo de girassol na matriz do copolímero é superior ao utilizado nas sínteses dos copolímeros anfífilicos lineares não-reticulados mencionados anteriormente, ou seja, foram determinados através da análise por UV-Vis em torno de 7 % m/m dessas espécies em relação ao monômero hidrofílico acrilamida.

É evidenciada desse modo, uma influência considerável dos segmentos hidrofóbicos sobre as propriedades do copolímero AMOG sob a forma de aerogel, mesmo sendo a poliacrilamida o segmento majoritário na estrutura do material, que é de caráter hidrofílico. Tal segmento pode, entretanto, exercer influência sobre as interações apolares do AMOG34-2R:8I-30 devido à sua estrutura hidrocarbônica principal.

6 SUMÁRIO DE RESULTADOS

A síntese dos aerogéis anfílicos envolveu inicialmente a avaliação de três tipos de óleos vegetais refinados, a fim de identificar qual o óleo de maior potencial para utilização como fonte de espécies lipofílicas reativas, derivados de ácidos graxos insaturados (triglicerídeos). Entre os óleos de soja, milho e girassol, o que apresentou maior porcentagem (m/m) dessas espécies foi o óleo de girassol, com 88,3 %.

A densidade do óleo de girassol (OG) de marca Salada[®] encontra-se em conformidade com o estipulado pela ANVISA na resolução RDC n. 482. O valor obtido foi de $0,91912 \pm 0,00001 \text{ g/cm}^3$ à $20,03 \text{ }^\circ\text{C}$.

O índice de acidez (IA) obtido foi de $0,15 \pm 0,026 \text{ mg de KOH/g}$ em conformidade com a instrução normativa n. 49, de 22 de dezembro de 2006, elaborada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Obteve-se uma porcentagem de AGL equivalente à $0,080 \pm 0,013$, correspondente ao baixo valor de IA observado.

A análise do índice de Iodo permitiu determinar um valor médio de $83,15 \pm 0,81$ (g $\text{I}_2/100 \text{ g}$), que segundo a instrução normativa mencionada, evidencia o elevado teor de ácidos graxos insaturados no óleo de girassol de marca Salada[®].

O OG indicou baixo teor de umidade $204,4 \pm 1,4 \text{ ppm}$ em relação aos valores obtidos para óleos de girassol submetidos a procedimentos de secagem, conforme reportado na literatura.

A análise por CG indicou teor de ácidos graxos insaturados correspondente a 90,3 % m/m, um pouco superior ao obtido com a análise da porcentagem em massa das espécies insaturadas, através da tabela nutricional no rótulo do produto comercial. Esses dados também corroboram com o valor obtido para o índice de Iodo. Os ácidos graxos são representados por: 63,1 % de ácido linoléico (C18:2) e 27,2 % de ácido oléico (C18:1). Os resultados mostram, portanto, o potencial do OG enquanto matéria prima, pois favorece a incorporação de domínios lipofílicos nas cadeias de poliácridamida pelo mecanismo radicalar, devido ao elevado teor de ligações duplas.

Em 0,6 mL de óleo, equivalentes à 34,40 % (m/m), utilizados para síntese do aerogel de melhor desempenho de sorção em hexano, avaliado em petróleo e outros derivados, encontra-se um total de $1,78 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de AGI esterificados. A razão em mols de duplas ligações AM/DAGI foi de 5:1, indicando a maior tendência para formação de longos segmentos hidrofílicos derivados da acrilamida.

A presença das espécies lipofílicas derivadas do OG em amostras dos aerogéis anfílicos foi evidenciada nas análises por FTIR, que permitiu observar ainda a presença de SDS residual, não removido durante a lavagem do gel em água destilada. A partir das variações reacionais dos teores de óleo, de iniciadores e de reticulante nos aerogéis, foi evidenciado também que aumentando o teor de iniciadores, são incorporadas menores quantidades de espécies lipofílicas provenientes do óleo. Aumentado o teor de reticulante, mais espécies lipofílicas foram incorporadas. O teor de SDS residual na matriz dos aerogéis do tipo AMOG34-2R:8I, sintetizados a partir de 10, 30 e 50 x a CMC do surfactante, aumentou, quanto maior a quantidade de SDS utilizada.

O estudo da influência das variações reacionais do teor de iniciadores, de reticulante, óleo de girassol e surfactante sobre a CS dos aerogéis, permitiu identificar como aerogel de melhor desempenho de sorção nas análises preliminares em hexano, ao longo de 2 h, o AMOG34-2R:8I-30, cuja CS foi de $7,87 \pm 0,05 \text{ g.g}^{-1}$, no referido intervalo de tempo. O aerogel foi então submetido a ensaios em outros meios de imersão.

O estudo da CS em hexano, nos intervalos de tempo entre 3 e 1440 min, para os aerogéis que representam as variações mais expressivas dos teores de reagentes utilizados, mostrou que nas variações do teor de iniciadores, foi alcançada mais rapidamente a saturação pelo hexano.

Os aerogéis com menor e maior reticulação, AMOG34-1R:8I-30 e AMOG34-3R:8I-30, incluídos na classe de variações do teor de reticulante, exibiram nas suas curvas de CS *versus* tempo, uma saturação mais rápida e desempenho inferior ao AMOG34-2R:8I-30. Este, ao longo do intervalo analisado, elevou sua CS de forma mais expressiva, especialmente a partir das 2 primeiras horas de contato com o hexano.

O perfil das curvas de CS *versus* tempo, dos aerogéis que representam variações do teor de OG, indicaram que AMOG21, AMOG44 e AMOG57, semelhantemente aos aerogéis nos quais foi variada a reticulação, apresentaram um tempo inferior de saturação pelo solvente e também um menor desempenho, comparado ao do AMOG34.

Foi observado nos ensaios de sorção em derivados do petróleo, segundo o método do cadinho úmido, no intervalo de contato entre 3 e 2880 min, que o AMOG34-2R:8I-30 exibiu desempenho mais pronunciado na sorção de hexano ($CS_{\text{máx.}} = 12,8 \pm 0,15 \text{ g.g}^{-1}$); gasolina ($CS_{\text{máx.}} = 13,0 \pm 0,67 \text{ g.g}^{-1}$) e diesel ($CS_{\text{máx.}} = 13,0 \pm 0,14 \text{ g.g}^{-1}$).

Tais resultados são superiores aos observados para diversos aerogéis orgânicos e inorgânicos e híbridos, reportados na literatura.

O ensaio de sorção de longa duração (24 h de contato) em óleo de bomba, segundo o método proposto na norma da ASTM F726-12, revelou um desempenho considerável do aerogel AMOG34-2R:8I-30, superior em 58,0 % ao da manta comercial de PP.

O resultado obtido para o petróleo foi 115 % maior ($13,0 \pm 0,8 \text{ g.g}^{-1}$) em relação ao mesmo material comercial ($6,02 \pm 0,27 \text{ g.g}^{-1}$). Vale ressaltar que a saturação do aerogel pelo petróleo ocorreu nos primeiros 15 min de contato. Comparando-se a CS em petróleo com a observada nos ensaios em água do mar simulada, foi obtido um desempenho cerca de 106 % a mais que em água, no intervalo de curta duração (15 min), no qual o aerogel anfífilico já se encontraria saturado por petróleo. No ensaio de longa duração, a sorção foi 14 % maior em água do mar simulada ($14,83 \pm 0,20 \text{ g.g}^{-1}$), resultado este praticamente igual ao observado no ensaio em água destilada ($14,60 \pm 0,19 \text{ g.g}^{-1}$).

O estudo morfológico através da análise por MEV permitiu observar que o aerogel AMOG34-2R:8I-30 exibiu poros de tamanhos superiores aos de todos os aerogéis analisados. A distribuição heterogênea de macroporos de formato irregular, consiste em um relevante resultado obtido em termos da microestrutura do material, pois viabiliza significativamente a sua interação com as moléculas dos solventes/meios utilizados nos ensaios de sorção.

As análises de densidade, realizadas para os aerogéis anfífilicos que representam variações do teor de OG, reticulante (MBA) e surfactante (SDS) nas suas sínteses, mostrou uma tendência apenas para aqueles em que foi variado o de óleo e MBA, ou seja, quanto maior a quantidade utilizada desses reagentes, maior a densidade dos materiais. Para as variações de SDS, não foi observada a mesma tendência identificada nas análises dos espectros de FTIR, de um maior teor residual com o aumento do SDS utilizado, aumentando assim, a densidade dos aerogéis. Essa observação pode ser justificada diante de uma remoção irregular de SDS a partir da lavagem em água destilada. É observado um aumento da referida propriedade, apenas quando comparados os aerogéis AMOG34 e AMOG57 pertencentes à classe 2R:8I-n.

A densidade do AMOG34-2R:8I-30 identificado como melhor condição de síntese foi inferior à de diversos aerogéis reportados na literatura, o que evidencia os resultados positivos em relação aos materiais de partida, tipo de síntese e secagem adotados.

A determinação do teor de SDS residual nos aerogéis AMOG34 e AMOG57-2R:8I-30, a partir da análise elementar do tipo CHNS, indicou que são removidos,

respectivamente, cerca de 48,4 e 29,3 % m/m de SDS, sendo possível inferir que a lavagem não é efetiva na remoção de todo o surfactante.

A análise por UV-Vis do teor de OG livre a partir da lavagem do aerogel AMOG34-2R:8I-30 em octano, por 48 h, evidenciou que o OG constitui em torno de 7 % m/m. Esses resultados corroboram com a determinação por gravimetria, juntamente com a determinação a partir da contribuição do OG na formação das bandas de estiramento C-H de grupos CH₂/CH₃ nos espectros FTIR.

Apesar do teor de espécies hidrofóbicas/lipofílicas derivadas do OG, inferior ao de partida (34,40 % m/m), este é superior ao de monômeros hidrofóbicos tradicionalmente utilizados na síntese de materiais anfílicos, normalmente entre 1 e 3 % m/m. É possível inferir, portanto, que a porção hidrofóbica no aerogel anfílico deve ter uma influência significativa no desempenho de sorção desse material.

7 CONCLUSÕES

A síntese por copolimerização micelar, de aerogéis anfifílicos derivados da acrilamida e óleo de girassol, permitiu a obtenção de material sorvente com um considerável teor de espécies hidrofóbicas incorporadas à rede polimérica, morfologia caracterizada pela presença de poros de variados tamanhos, especialmente macroporos, além de uma baixa densidade.

As características físicas mencionadas são resultantes não apenas da estrutura da matriz polimérica, mas do processo de secagem utilizado, a criosecação. Comparado ao método de secagem supercrítica, geralmente empregada na obtenção de materiais sorventes de alta eficiência de remoção, a criosecação é menos dispendiosa e permite obter microestruturas que favorecem interações do material com os meios de imersão.

A baixa densidade dos materiais viabiliza sua aplicação tanto em corpos de água doce (líquido menos denso), quanto de água salgada. Os métodos utilizados na determinação da capacidade de sorção dos materiais podem ser considerados simples e viáveis e permitiram avaliar os aerogéis em solventes apolares com densidade e viscosidade variadas.

Os ensaios de sorção em petróleo e derivados indicaram resultados satisfatórios, que apontam o potencial do aerogel AMOG34-2R:8I-30, quando comparado à outros materiais sorventes, cuja obtenção envolve um maior número de etapas ou matéria prima de custo mais elevado, fatores que dificultam a aplicação em escala industrial.

A capacidade de sorção em petróleo e óleo de bomba usado, em termos de grama de óleo por grama de aerogel, foi expressivamente superior ao obtido para mantas comerciais de PP 100 % sintéticas, destinadas à sorção de petróleo e outros óleos combustíveis.

É evidente, portanto, o potencial do aerogel anfifílico do tipo AMOG, enquanto tecnologia para remoção dos líquidos mencionados, em casos de derramamento em ambientes aquáticos, possivelmente como material para preenchimento de barreiras e “travesseiros” sorventes de óleo, caracterizando-se como uma alternativa aos materiais totalmente sintéticos disponíveis no mercado.

REFERÊNCIAS

- ABDOLMALEKI, A.; KESHAVARZ, A.; ZILOUEI, H.; ASADINEZHAD, A.; NIKKHAH, A.A. Impregnation of polyurethane foam with activated carbon for enhancing oil removal from water. **International Journal of Environment Science and Technology**, v. 13, p. 699–710, 2016.
- AEGERTER, M.A.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M.M. **Aerogels Handbook**; Springer: New York, NY, USA, 2011.
- ALI, A.; BUSHANA, V.; MALIKA, N.A.; BEHERA, K. Study of mixed micellar aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate and amino acids. **Colloid Journal**, v. 75, n. 4, p. 357-365, 2013.
- ALVES, K.S. **Obtenção de polímeros graftizados de quitosana e estudo das propriedades físico-químicas para aplicação na indústria do petróleo**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal: RN, 2013.
- AMARO, A.D. **Consciência e cultura do risco nas organizações**. *Revista Territorium*, n. 12, p. 5-9.
- ANDRADE, J. B.; LOPES, W. A.; MARTINS, C.R. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (1999), **Resolução RDC no 482, de 23 de setembro de 1999**. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 13 mar. 2016.
- ARRIGHI, V.; COWIE, J.M.G. **Polymers: chemistry and physics of modern materials**, CRC Press: Taylor & Francis group, 3. ed. 2007.
- ARISSETO, A.P.; TOLEDO, M.C.F. Estimativa preliminar da ingestão de acrilamida no Brasil. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 21, n. 1, p. 9 – 14, 2008.
- ARMBRÜSTER, M.; ZIEGLER, C.; KLOSZ, S.; BORCHARDT, L.; OSCHATZ, M.; KASKEL, S.; FRIEDRICH, M.; KRIEGEL, R.; KEILHAUER, T.; EYCHMÜLLER, A. Aerogels ZnPd/ZnO as potential catalytic materials. **Advanced Functional Materials**, v. 26, p. 1014–1020, 2016.
- ASTM, (American Society for Testing and Materials) **F716-09: Standard test methods for sorbent performance of absorbents**, Philadelphia, 2009.
- ASTM, (American Society for Testing and Materials) **F726-12: Standard test methods for sorbent performance of adsorbents**, Philadelphia, 2012.
- BAI, B.; HANKINS, N.P.; HEY, M.J.; KINGMAN, S.W. In situ mechanistic study of SDS adsorption on hematite for optimized froth flotation. **Industrial Engineering Chemistry**

Research, v. 43, n. 17, p. 5326–5338, 2004.

BAI, G.; WAN, Y.; DING, Y.; ZHU, K.; WANG, J. BASTOS, M. Thermodynamics of self-assembling of mixture of a cationic gemini surfactant and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution: calorimetry, conductivity and surface pressure measurements. **Chemistry Thermodynamics**, n. 94, p. 221–229, 2016.

BAI, B.; YANG, L.; DING, C.; WANG, H.; SUO, Y. Synthesis and properties of the rapeseed meal- grafted-poly (methyl methacrylate-co-butyl acrylate) oil-absorbents. **RSC Advanced**, v. 6, p. 9507–9517, 2016.

BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**, Viçosa: Ed. UFV, p. 189, 2007.

BARREIRA ABSORVENTE.COM, **Materiais sorventes de óleo**. Disponível em: <<http://barreira-absorvente.com.br>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

BARRY, E.; MANE, A.U.; LIBERA, J.A.; ELAMB, J.W. DARLING, S.B. Advanced oil sorbents using sequential infiltration synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, p. 1-7, 2017.

BAUMANN, T.F.; KIM, S.H.; WORSLEY, M.A.; VALDEZ, C.A.; SHIN, S.J.; DAWEDEIT, C.; BRAUN, T.; LETTS, S.A.; KUCHEYEV, S.O.; WU, K.J.J.; BIENER, J.; SATCHER JR., J.H.; HAMZ, A.V. Exploration of the versatility of ring opening metathesis polymerization: an approach for gaining access to low density polymeric aerogel. **Advances**, v. 2, p. 8672 – 8680, 2012.

BAZARGAN, A.; TAN, J.; MCKAY, G. Standardization of oil sorbent performance testing. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 43, n. 6, p. 1-8, 2015.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. L. **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal**, Palestra apresentada na Conferência APINCO, Santos, SP, 2004. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/sgc/sgc_arquivos/palestras_k9r8d4m.pdf> Acesso em: 26 maio 2010.

BEZERRA, M. N. **Hidrogéis superabsorventes compósitos de poli(acrilamida-co-acrilato de potássio) e carbonatos para aplicação agrícola**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará (UFC). Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza: CE, p. 139, 2015.

BIGGS, A.; CANDAU, F.; HILL, J.; SELB. Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure. **Journal of Physical Chemistry**. v. 96, n. 3, 1992.

BIOMODEL, **Electroforesis de proteínas y de ácidos nucleicos**. Disponível em:<<http://biomodel.uah.es/tecnicas/elfo/inicio.htm>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

BOCK, F.C; SILVA, L.F.F.; SCHNEIDER, R.C.S.; MARDER, L. Epoxidação de óleos de soja, girassol e mamona e avaliação quimiométrica por PCA e HCA. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 4, n. 3, p. 77-89, 2014.

BONNIN, C.; BORREDON, M.E.; CARUEL, G.; DESCHAMPS, G.; VIGNOLES, V. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers: study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 5, p. 1013 – 1015, 2003.

BORGES, M.F.M.; SILVA, F.A.M.; FERREIRA, M.A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, n. 22, v. 1, p. 94-103, 1999.

BORSALI, B.; STEMMELLEN, M.; TRAVELET, C.; LAPINTE, V.; ROBINA, J.J. Synthesis and self-assembly of amphiphilic polymers based on polyoxazoline and vegetable oil derivatives. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 1445–1458, 2013.

BORTOLINI, E.; CUNHA, D. A.; D'ANDRÉA, M. S. C.; FERREIRA JR. C. T. D.; GAZZOLA, A.; OLIVEIRA, M. S.; PAIAO, G. D.; PRIMIANO I. V.; PESTANA, J. **A cultura do girassol**. Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Produção Vegetal, p. 1-69, 2012.

BRASIL. Lei federal n. 9.966, de 28 de abril de 2000. **Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, abr., 2000.

_____, (Marinha do Brasil, 2001). **Acidente com a Plataforma P-36 - Relatório de Investigação**. Disponível em:

<https://www.dpc.mar.mil.br/sites/default/files/diian/rel_acidentes/p36.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2016.

_____, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2015**, Rio de Janeiro, 2015.

_____, (Petrobras, 2014). **Índice de vazamentos: respostas à Reuters**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/indice-de-vazamentos-respostas-a-reuters.htm>> Acesso em: 25 fev. 2016.

_____, (Petrobras) Disponível em <<http://www.petrobras.com/pt/magazine/post/participacao-do-setor-de-petroleo-e-gas-chega-a-13-do-pib-brasileiro.htm>> Acesso em: 16 mar. 2016.

_____, (Petrobras), **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)**, p. 1-6, 2016. Disponível em: <<http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/2a3a300043a79e0ebbc6bfec2d0136c/fispq-quim-sol-alif-hexanobr.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

BRINKER, C. J; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, Boston, 1990.

BV AMBIENTAL, **Materiais para absorção de derivados de hidrocarbonetos (petróleo e derivados) e óleos lubrificantes**. Disponível em: <www.bvambiental.com.br> Acesso em: 30 mar. 2016.

CANDAU, F.; BIGGS, S.; HILL, A. SELB, J. Synthesis, structure and properties of hydrophobically associating polymers. **Progress in Organic Coatings**, n. 24, II-19, 1994.

CANDAU, F.; SELB, J.; VOLPERT, E. Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization. **Macromolecules**. n. 29, p. 1452-1463, 1996.

CANDAU, F.; REGALADO, J. E.; SELB, J. Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains. **Macromolecules**, v. 32, p. 8580-8588, 1999.

CANDAU, F.; SELB, J.; VOLPERT, E. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide. **Polymer**, v. 39, n. 5, p. 1025-1033, 1998.

CAO, X.; ZANG, L.; BU, Z.; SUN, L.; GUO, D.; WANG, C. Microfluidic fabrication of magnetic porous multi-walled carbon nanotube beads for oil and organic solvent adsorption. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, p. 10479–10485, 2016.

CARNEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.

CARVALHO, A. J. F. Caracterização de géis termorreversíveis de SEBS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 1-7, 2000.

CARVALHO, G. M. X. MANSUR, H.S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98-103, 2007.

CASTILHO-ALMEIDA, E. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1752-1757, 2012.

CAULFIELD, M. J.; HAO, X.; QIAO, G. G. & SOLOMON, D. H. Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. **Polymer**, 44: 1331, 2003 a.

CAULFIELD, M. J.; HAO, X.; QIAO, G. G. & SOLOMON, D. H. Degradation on polyacrylamides. Part II. Polyacrylamide gels. **Polymer**, 44: 3817, 2003 b.

CENPES. Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello. **Procedimento operacional padronizado: avaliação do nível de absorventes de óleo com a água**. Rio de Janeiro: CENPES, 2001.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza, manual de orientação**, p. 120, 2007.

CHEN, J.; LI, J.; PENG, J.; WANG, S.; ZHAI, M. New lipophilic polyelectrolyte gels containing quaternary ammonium salt with superabsorbent capacity for organic solvents. **Applied Material & Interfaces**, n. 6, p. 14894-14902, 2014.

CHEN, J. F.; LI, C.; LIANG, H. W.; YU, S. H. WANG, X.; WU, Z. Y.; ZHANG, Y. N. Carbon nanofiber aerogels for emergent cleanup of oil spillage and chemical leakage under

harsh conditions. **Scientific Reports**, n. 4, v. 4079, p. 1-6, 2014.

CHEN, X.; LIU, L.; LIU, K.; MIAO, Q.; FANG, Y. Facile preparation of porous polymeric composite monoliths with superior performances in oil–water separation – a low-molecular mass gelators-based gel emulsion approach. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, p. 10081-10089, 2014.

CHEN, D.; HE, J.; LI, N.; LI, H.; LU, J.; YANG, S.; XU, Q.; ZHU, H. A robust absorbent material based on light-responsive superhydrophobic melamine sponge for oil recovery. **Advanced Material Interfaces**, v. 3, p. 1-7, 2016.

CHUNG, T.C.M.; YUAN, X. Novel solution to oil spill recovery: using thermodegradable polyolefin oil superabsorbent polymer (oil-SAP). **Energy e Fuels**, n. 26, p. 4896-4902, 2012.

CHINAGLIA, C.R.; CORREA, C.A. Análise de falhas em materiais através de técnicas avançadas de microscopia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 3, p. 19-23, 1997.

COASNE, B.; JAIN, S. K.; NAAMAR, L.; GUBINS, K. E. Freezing of argon in ordered and disordered porous carbons. **Physical Review**, n. 76, p. 085416–0854121, 2007.

COLOMBO, C; GATTI, S; FERRARI, R; CASALINI, T; CUCCATO, D; MOROSI, L; Zucchetti, M.; Moscatelli, D. Self-assembling amphiphilic PEGylated block copolymers obtained through RAFT polymerization for drug-delivery applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 1-8, 2016.

COSTA, A. D.; NETO, J. B. O. A Petrobras e a exploração de petróleo offshore no Brasil: um approach evolucionário. **RBE**, v. 61, n. 1, p. 95–109, mar. 2007.

COTET, L. C.; FORT, C. I.; VASILIU, F.; MARGINEAN, P.; DANCIU, V.; POPESCU, I. C. Methanol oxidation at carbon paste electrodes modified with (Pt-Ru)/carbon aerogels nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 172, p. 179-188, 2016.

DAL BÓ, A. G.; MODOLON, S. M.; MINATTI E.; FELIPPE, A. C.; ZANETTE, D. Auto-associação do dodecilsulfato de sódio (SDS) com o polímero hidrofobicamente modificado etil(hidroxietil) celulose (EHEC). **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2046-2050, 2009.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 20, 2002.

DENG, Y.; ZHANG, Z. MULYADI, A. Fluorine-free oil absorbents made from cellulose nanofibril aerogel. **Applied Materials & Interfaces**, n. 8, p. 2732-2740, 2016.

DU, A.; SHEN, J.; ZHOU, B.; ZHANG, Z. A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel. **Materials**, v. 6, p. 941-968, 2013.

DU, D.; JIANG, F.; PU, W.; LI, Y. A double-tailed acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and solution properties. **Journal Applied Polymer Science**, 2015.

ELBERT, D. L. Liquid-liquid two phase systems for the production of porous hydrogels and hydrogel microspheres for biomedical applications: A tutorial review, *Acta Biomater*, v. 7, n. 1, p. 31-56, 2011.

FACCHINATTO, W. M. **Preparação e caracterização de nanosuspensões e hidrogéis de N,O-metoxipoli(etilenoglicol)-g-quitosana para aplicação em sistemas de liberação de fármacos antitumorais.** 136 p. Dissertação (Mestrado em Físico-química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

FANG, Y.; CHEN, X.; LIU, L.; LIU, K.; MIAO, Q.; LU, Y. Compressible porous hybrid monoliths: preparation via a low molecular mass gelators- based gel-emulsion approach and exceptional performances. *Journal of Materials Chemistry*, v. 3, p. 24322-24332, 2015.

FEIJÓ, F. D.; MAGALHÃES, W. F.; FREITAS, R. F. S.; SOUSA, R. G. Estudo da influência das concentrações de monômero principal e de agente reticulante na estrutura do gel poli(N-isopropilacrilamida) através de espectroscopia de aniquilação de pósitrons. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999.

FERRÃO, C. M. **Derramamentos de óleo no mar por navios petroleiros.** Especialização Executiva em Meio Ambiente. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2010.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 106-11, 2009.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry.** Cornell University Press: New York, 1953.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry.** Cornell University Press: New York, 1978.

FRONAPE (Frota Nacional de Petroleiros). **Plano de emergência para derrames de hidrocarbonetos.** PETROBRAS - FRONAPE, Inspeção Geral, Rio de Janeiro – RJ, 2002.

GARCIA-GONZALEZ, C.A.; ALNAIEF, M.; SMIRNOVA, I. Polysaccharide-based aerogels: promising biodegradable carriers for drug delivery systems. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, p. 1425–1438, 2011.

GAZI, M.; SAMANDARI, S.S.; GULCAN, H.O.; SAMANDARI, S.S. Efficient removal of anionic and cationic dyes from an aqueous solution using pullulan-graft-polyacrylamide porous hydrogel. *Water air Soil Pollution*, p. 1-14, 2014.

GEORGIEV, G.L.; PETROVA, P.D. Ice-mediated coating of macroporous cryogels by carbon nanotubes: a concept towards electrically conducting nanocomposites. *Chemistry Communication*, n. 47, p. 5768–5770, 2011.

GILBERT, R. G. **Emulsion polymerization: a mechanistic approach**, p. 190, Academic Press: London, 1995.

GIOIELLI, L.A. Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 5, n. 2, p. 211-232, 1996.

- GIROTO, J. A. **Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, p. 254, 2007.
- GUPTA, M.K.; BANSIL, R. Polymer Preprints, **Division of Polymer Chemistry**, n. 22, v. 375, 1981.
- GUPTA, S.S.; KUMAR, R.; KATIYAR, S.; RAMAN, V.K.; VARIGALA, K.S.; SHARMA, P.A. Carbon aerogels through organo-inorganic co-assembly and their application in water desalination by capacitive deionization. **Carbon**, v. 99, p. 375-383, 2016.
- GUO, X.; BI, H.; ZAFAR, A.; LIANG, Z.; SHI, Z.; SUN, L.; NI, K. Investigation of dodecane in three-dimensional porous graphene sponge by Raman mapping. **Nanotechnology**, v. 27, p. 1-6, 2016.
- GUO, H. Q.; MEADOR, M. A. B.; MCCORKLE, L.; QUADE, D. J.; GUO, J. A.; HAMILTON, B.; CAKMAK, M.; SPROWL, G. Polyimide aerogels cross-linked through amine functionalized polyoligomeric silsesquioxane. **Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 546– 552, 2011.
- GUO, X.; QIU, Q. K. Y.; FENG, X. D. Scientia sinica series b-chemical. **Biological Agricultural Medical & Earth Sciences**, v. 30, p. 897-906, 1987.
- HE, C. J.; LIU, D. P.; WANG, H. Y.; ZHANG, L.; ZHAO, X. Polyvinylpyrrolidone-polydimethyl siloxane amphiphilic co-networks: Synthesis, characterization, and perm-selective behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 42985, 2016.
- HUSSEIN, M. Z. B.; RAMIMOGHADAM, D.; YAP, Y. H. T. The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the Properties of ZnO synthesized by hydrothermal method, **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 13275-13293, 2012.
- HILL, A.; CANDAU, F.; SELB, J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. **Macromolecules**, v. 26, n. 17, 1993.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, S. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, n. 18, v. 2, 1995.
- HIROTA, W. H.; REIS, M. M.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Efeitos da temperatura e do tipo de iniciador na redução do teor de monômero residual durante reações de copolimerização em emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 51-56, 2004.
- HUG, S. J. In situ fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 188, n. 2, p. 415–422, 1997.
- HU, Y.; LIU, X.; ZOU, J.; GU, T.; CHAI, W.; LI, H. Graphite/isobutylene-isoprene rubber highly porous cryogels as new sorbents for oil spills and organic liquids. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p.7737–7742, 2013.

IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry. **Pure Appl. Chem.**, v. 31, 1972.

(ILO – ICSC) International Labour Organization – International Chemistry Safet Cards. Governmental Organizations, **Curation Efforts**. Disponível em: <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0078>. Acesso em: 12 fev. 2017.

(ILO – ICSC) International Labour Organization – International Chemistry Safet Cards. Governmental Organizations, **Curation Efforts**. Disponível em: <http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0933> Acesso em: 12 fev. 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JANA, S.; WANG, X. Synergistic hybrid organic–inorganic aerogel. **Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 6423–6429, 2013.

JBRAZ ENGENHARIA, **Mantas absorventes**. Disponível em: <<https://jbrazrepres.wordpress.com/tag/vazamento-de-petroleo/>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

JIN, Y.C.; MYSORE, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of oily waters using vermiculite. **Water Research**, n. 39, p. 2643–2653, 2005.

JIANG, L.; WU, J.; WANG, N.; ZHAO, Y. Simple synthesis of smart magnetically driven fibrous films for remote controllable oil removal. **Nanoscale**, v. 7, p. 2625–2632, 2015.

JOB, N.; THÉRY, A.; PIRARD, R.; MARIEN, J.; KOCON, L.; ROUZAUD, J.N.; BÉGUIN, F.; PIRARD, J.P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. **Carbon**, n. 43, p. 2481–2494, 2005.

JORGE, N.; SOARES, B.P.P; LUNARDI, V.M.; MALACRIDA, C.R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, 947–951, 2005.

JUCIKĖ, A.; PAULAUSKIENĖ, P. Aquatic oil spill cleanup using natural sorbents. **Research Article**, v. 22, p. 14874–14881, 2015.

KANAMORI, K.; HAYASE, G.; FUKUCHI, M.; KAJI, H.; NAKANISHI K. Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water. **Angewandte communications**, v. 52, p. 1986 –1989, 2013.

KARADAG, E.; KUNDAKCI, S. A Novel polymeric adsorbent for water and dye uptake: acrylamide/sodium acrylate copolymers and semi-interpenetrating polymer networks composed of gelatin and/or PVA. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 51, ed. 15, p. 1513–1523, 2012.

KARATUM, O.; STEINER, S.; GRIFFIN, J. S.; SHI, W.; PLATA, D. L. Flexible, mechanically durable aerogel composites for oil capture and recovery. **Applied Materials & Interfaces** v. 8, p. 215–224, 2016.

- KICA, M.; RONKA, S. The removal of atrazine from water using specific polymeric adsorbent. **Separation Science and Technology**, v. 49, p. 1634-1642, 2014.
- KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 10, p. 1637-1659, 1996.
- KIZIL, S.; SONMEZ, H. B. Investigation of organic solvent/oil sorption capabilities of phenylene-bridged cross-linked poly(alkoxysilane)s. **Journal of Polymer Research**, v. 23, n. 55, p.1-10, 2016.
- KONGPARAKU, S.; RATCHA, A.; SAMART, C.; YOOSUK, B.; SAWADA, H.; REUBROYCHAROEN, P. Polyisoprene modified poly(alkyl acrylate) foam as oil sorbent material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 42, 2015.
- KUNATANED, S.; NGAOTHEPPITAK, V.; SIRIWATWECHAKUL, W.; TERAPHONGPHOM, N.; Thermo-sensitive hydrogel: control of hydrophilic-hydrophobic transition. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, v. 2, n. 11, p. 1-6, 2008.
- LABOME: **The world of laboratories: Detergentes**. Disponível em: <<http://www.labome.com.br/method/Detergents-Triton-X-100-Tween-20-andMore.html#ref3>>. Acesso em: 29 mar.2016.
- LEI, W.; PORTEHAULT, D.; LIU, D.; Q. S.; CHEN, Y. Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning. **Nature Communications**, v. 4, p. 1-7, 2013.
- LENG, J.; LIU, Y.; LU, H.; WANG, W. Sodium dodecil sulfate/epoxy composite: water-induced shape memory effect its mechanism. **Journal of Materials Chemistry Advanced**, v. 2, p. 5441-5449, 2014.
- LENZI, M. K.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modelagem da polimerização simultânea de estireno em suspensão e emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 112-121, 2004.
- LIMA, B. V. **Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal: RN, p. 112, 2010.
- LI, Y.; PENG, H.; WENG, W. XU, Y. ZHANG, H. Compositional-and time-dependent dissipation, recovery and fracture toughness in hydrophobically reinforced hybrids hydrogels. **Polymer**, v. 80, p. 130-137, 2015.
- LI, Z.; XU, Z.; LIU, Y.; WANG, R.; GAO, C. Multifunctional non-woven fabrics of interfused graphene fibers. **Nature Communications**, v. 7, p. 1-11, 2016.
- LIN, Y.; HE, D.; CHEN, Z.; WANG, L.; LI, G. Double-crosslinked network design for self-healing, highly stretchable and resilient polymer hydrogels. **Advanced**, v. 6, p. 12479–12485, 2016.

- LIU, N.; ZHANG, S.; FU, R.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Carbon aerogel spheres prepared via alcohol supercritical drying, **Carbon**, v. 44, p. 2430–2436, 2006.
- LIU, X.; YU, S.; TAN, H.; WANG, J.; ZHOU, K. High porosity supermacroporous polystyrene materials with excellent oil–water separation and gas permeability properties. **Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 6745–6753, 2015.
- LIU, H.; ZHANG, X.; ZHAO, S.; ZHANG, Y.; WEI, J. Key factors for grafting modified polypropylene fiber as a sorbent for the removal of oil from water. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 12, p. 983-989, 2015.
- MACHIDA, M.; KAWAMURA, A.; KAWANO, T.; ZHANG, D.; IKEUE, K. Layered Pr-dodecyl sulfate mesophases as precursors of Pr₂O₂SO₄ having a large oxygen-storage capacity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 30, p. 3084–3090, 2006.
- MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **Compendium of chemical terminology**, Blackwell Science Oxford: Cambridge, UK, 1997.
- MAGALHÃES, A. S. G., **Síntese e caracterização de hidrogéis superabsorventes a base de acrilamida e acrilato de sódio**. Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, Tese de Doutorado. 2008.
- MAGALHÃES, A. S. G.; FEITOSA, J. P. A.; NETO, M. P. A.; BEZERRA, M. N., Superabsorbent hydrogel composite with minerals aimed at water sustainability. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 24, n. 2, p. 304-313, 2013.
- MAJUMDER, S.; SHAKIL, N. A.; SINGH, B. B.; WATTERSON, A. C. Synthesis and characterization of functionalized amphiphilic polymers for utilization as surfactants. **Journal of Macromolecular Science Part A-Pure And Applied Chemistry**. v. 53, 2 ed., p. 75-81, 2016.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**, Material de estudo e suporte, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Departamento de Engenharia Mecânica (EMC), Laboratório de Materiais (LABMAT), p. 98, 2010.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução aos polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.
- MASUCHI, M. H.; CELEGHINNI, R. M. S.; GONÇALVES, L. A. G.; GRIMALDI, R. Quantificação de TBHQ (Terc Butil Hidroquinona) e avaliação da estabilidade oxidativa em óleos de girassol comercial. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1053-1057, 2008.
- MAVER, U.; STERGAR, J. Review of aerogel-based materials in biomedical applications, **Journal of Sol-Gel. Science and Technology**, v. 77, p. 738-752, 2016.
- MORETTO, E; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Varela, 1998. 149 p.

- MOURA, F. A.; LAMEIRO, M. G. S.; TAVARES, R. A.; BUCHWEITZ, M. R. D.; DIAS, NAKAMIYA, K.; KINOSHITA, S. Isolation of polyacrylamide-degrading bacteria. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, n. 80, p. 418-420, 1995.
- NARDECCHIA, S.; CARRIAZO, D.; FERRER, M. L.; GUTIÉRREZ, M.; DEL MONTE, F. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications. **Chemical Society Reviews**, n. 42, p. 794-830, 2013.
- NASCIMENTO, C. A. O.; MORO, L. F. L. Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro?. **Revista USP**, n. 89, p. 90-97. 2011.
- NGUYEN, S. T.; FENG, F.; LE, N. T.; LE, A. T. T.; HOANG, N.; TAN, V. B. C.; DUONG, H. M. Cellulose aerogel from paper waste for crude oil spill cleaning. **I&EC Research**, v. 52, p. 18386–1839, 2013.
- OLEKHNOVICH, R.O; VOLKOVA, K. V.; USPENSKII, A. A.; SLOBODOV, A.A.; USPENSKAYA, M.V. Synthesis of poly(acrylic acid)-co-acrylamide/bentonite polymer nanocomposite as an absorbent for removal of heavy metal ions from water. **Ecology, Economics, Education and Legislation**, p. 477-484, 2015.
- OLIVEIRA, M. F.; VIEIRA, O. V. **Extração de óleo de girassol utilizando miniprensa**. Londrina: Embrapa Soja, 2004. (Documentos Embrapa Soja, ISSN 1516-781X, n. 237).
- PANG, Y.; WANG, S.; WANG, K.; LI, Y.; WU, F.; WANG, S.; ZHENG, W. Open-cell polypropylene/polyolefin elastomer blend foams fabricated for reusable oil-sorption materials. **Applied Polymer Science**, p. 1-10, 2016.
- PAVIA-SANDERS, A.; ZHANG, S.; FLORES, J.A.; SANDERS, J.E.; RAYMOND, J.E.; WOOLEY, K.L. Robust magnetic/polymer hybrid nanoparticles designed for crude oil entrapment and recovery in aqueous environments. **Nano**, v. 7, n. 9, p. 7552–7561, 2013.
- PENTEADO, J. C.; MAGALHÃES, D.; MASINI, J. C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2190-2193, 2008.
- PEFFERKORN, E. Polyacrylamide at solid/liquid interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 216, p. 197-220, 1999.
- PIMENTEL, A.S.; SILVA, A.B. F.; VIANA, R.B. Infrared spectroscopy of anionic, cationic, and zwitterionic surfactants. **Advances in Physical Chemistry**, p. 1-14, 2012.
- PINTO, E. L.; ZÍLIO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 45, n. 1, p. 21-25, 2002.
- PIRES, P. A. R. **Síntese e propriedades de soluções de tensoativos catiônicos derivados de (3- dimetilaminopropil)amidas de ácidos carboxílicos**. Tese (Doutorado). Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Departamento de Química Fundamental. São Paulo: SP, 163 p., 2002.

POSSOBON, R. ZAPELINI. **Vazamentos de Óleo: Uma proposta de dimensionamento de barreiras para estuários**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica & Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 138 p., 2012.

PUBCHEM (PubChem Compound Database), **National Center for Biotechnology Information**. Disponível em: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8058> >. Acesso em: 12 fev. 2017.

RACT, N. L. R.; GIOIELLI, A. L. Lipídios modificados obtidos a partir de gordura do leite, óleo de girassol e ésteres de fitosteróis para aplicação em spreads, **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1960-1965, 2008.

REUSS, M.; RATKE, L. RF-aerogels catalysed by ammonium carbonate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 53, p. 85–92, 2010.

RODRIGUES, F. H. A.; BRITO, C. W. DE Q.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D. RICARDO, N. M. P. S. FEITOSA, J. P. A. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro, **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 40-45, 2013.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 276-286, 2003.

RUDZINSKI W. E., CHIPUK T., DAVE A. M., KUMBAR S. G., AMINABHAVI T. M.: pH-sensitive acrylic-based copolymeric hydrogels for the controlled release of a pesticide and a micronutrient. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 394–403, 2002.

SADICOFF, B. L.; BRANDÃO, E. M.; LUCAS, E. F.; AMORIM, M. C. V. Copolimerização micelar de poli(acrilamida-g-óxido de propileno): avaliação reológica e caracterização de suas soluções. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 41-50, 2011.

SAMAD, Y. A.; LI, Y. Q.; POLYCHRONOPOULOU, K.; ALHASSAN, S. M.; KIN, L. Carbon aerogel from winter melon for highly efficient and recyclable oils and organic solvents absorption. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, p. 1492-1497, 2014.

SCHEER, A. de. P.; IIDA, P. H.; WEINSCHUTZ, R.; SANTOS, B. M. dos. **Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo**, 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

SHI, Y; MA, C.; PENG, L. Conductive "smart" hybrid hydrogels with PNIPAM and nanostructured conductive polymers. **Advanced Functional Materials**, v. 25, p. 1219- 1225, 2015.

SILVA, P.R. **Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais**. Programa de Pós-graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ): Dissertação de Mestrado, 123 p., 2004.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Pore size**, **Pure Applied Chemistry**, n. 57, 1985.

SOJKA, R. E.; ENTRY, J. A.; FUHRMANN, J. J. The influence of high application rates of polyacrylamide on microbial metabolic potential in an agricultural soil. **Applied Soil Ecology**, v. 32, p. 243–252, 2006.

SVAGAN, A. J.; JENSEN, P.; DVINSKIKH, S. V.; FURO, I.; BERGLUND, L. A. Towards tailored hierarchical structures in cellulose nanocomposites biofoams prepared by freeze-drying. **Journal of Material Chemistry**, n. 20, p. 6646–6654, 2010.

TAO, Y.; ENDO, M.; KANEKO, K. A review of synthesis and nanopore structures of organic polymer aerogels and carbon aerogels. **Recent Patents on Chemical Engineering**, 2008, v. 1, p. 192-200, 2008.

TAO, Y.; XIE, X.; LU, W.; TANG, D.M.; KONG, D.; HUANG, Z.; NISHIHARA, H.; ISHII, T.; LI, B.; GOLBERG, D.; KANG, F.; KYOTANI, T.; YANG, Q. H. Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for supercapacitors. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1-8, 2013.

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

THODE FILHO, S.; CABRAL, G. B.; MARANHÃO, F. S.; SENA, M. F. M.; SILVA, E. R. Deterioração de óleos vegetais expostos a diferentes condições de armazenamento. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental (REGET)**, v. 18, p. 07-13, 2014.

TURCO, A.; MALITESTA, C.; BARILLARO, G.; GRECO, A.; MAFFEZZOLIC, A.; MAZZOTTA, E. A magnetic and highly reusable macroporous superhydrophobic/superoleophilic PDMS/MWNT nanocomposite for oil sorption from water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, p. 17685–17696, 2015.

U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **Independent Statistics & Analysis: petroleum marketing monthly**, p. 156-162, 2012. Disponível em: <http://www.eia.gov/pub/oil_gas/petroleum/data_publications/petroleum_marketing_monthly/current/pdf/glossary.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2017.

VIANA, R. B. **Espectroscopia de infravermelho de cristalitos de surfactantes**, Dissertação (Mestrado) Departamento de Ciências (Química Analítica), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo: SP, p. 90, 2008.

VON MÜHLEN, C.; ZINI, C. A.; CAMARÃO, E. B. MARRIOTT, P. J. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC x GC). **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006.

WANG, Z.; JIN, P.; WANG, M.; WU, G.; DONG, C.; WU, A. Biomass-derived porous carbonaceous aerogel as sorbent for oil-spill remediation. **Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 32862–32868, 2016.

WEI, Y.; WANG, J.; ZHANG, Y.; WANG, L.; ZHANG, X. Autocatalytic synthesis of molecular-bridged silica aerogels with excellent absorption and super elasticity. **RSC Advanced**, v. 5, p. 91407–91413, 2015.

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

WEN, C.; WANG, X.; OUYANG, X. Flexible superhydrophobic and superoleophilic MoS₂ sponge for highly efficient oil-water separation, **Scientific Reports**, n. 6, p. 1-8, 2016.

WEVER, D. A. Z. **Synthesis and evaluation of novel linear and branched polyacrylamides for enhanced oil recovery**. Tese de Doutorado. University of Groningen. p. 1-234, 2013.

WIKIPÉDIA, Fat. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Fat>>. Acesso em: 29 mar. 2016.

WU, W.; WANG, K.; ZHAN, M. S. Preparation and performance of polyimide-reinforced clay aerogel composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 12821–12826, 2012.

YI, J. Z.; ZHANG, L. M. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. **Bioresource Technology**, n. 99, p. 2182–2186, 2008.

YANG, J.; ZHANG, E.; LI, X.; ZHANG, Y.; QU, J.; YU, Z. Z. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage. **Carbon**, v. 98, p. 50-57, 2016.

YU, H.; CHEN, W.; ZHANG, Q.; UETANI, K.; LI, Q.; LU, P.; CAO, J.; WANG, Q.; LIU, Y.; LI, J.; QUAN, Z.; ZHANG, Y.; WANG, S.; MENG, Z. Sustainable carbon aerogels derived from nanofibrillated cellulose as high-performance absorption material, **Advanced Materials Interfaces**, n. 3, p. 1-9, 2016.

ZARO, M. **Avaliação dos processos de sorção de óleos em mantas não tecidas de PP**, Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2014.

ZHANG, A.; CHEN, M.; DU, C.; GUO, H.; BAI, H.; LI, L. Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton. **Applied materials & interfaces**, v. 5, p. 10201 -10206, 2013.

ZOU, F.; PENG, L.; FU, W.; ZHANG, J.; LI, Z. Flexible superhydrophobic polysiloxane aerogels for oil–water separation via one-pot synthesis in supercritical CO₂. **RSC Advanced**, v. 5, p. 76346-76351, 2015.

ZUO, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; MIAO, Y. E.; FAN, W.; LIU, T. Polymer carbon-based hybrid aerogels: preparation, properties and applications. **Materials**, n. 8, p. 6806–6848, 2015.

APÊNDICE A – CURVAS TG/DTG EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO DE AMOSTRAS DOS AEROGÉIS ANFIFÍLICOS AMOG34 E AMOG57-2R:8I-30, (A) E (B) RESPECTIVAMENTE, UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE ÁGUA ABSORVIDOS.

