



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102015024028-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102015024028-7

(22) Data do Depósito: 17/09/2015

(43) Data da Publicação Nacional: 21/03/2017

(51) Classificação Internacional: B01D 17/02; C08B 3/00; B01J 20/24; C09K 3/32; B82Y 30/00.

(52) Classificação CPC: B01D 17/0202; C08B 3/00; B01J 20/24; C09K 3/32; B82Y 30/00.

(54) Título: KIT DE NANOFIBRAS DE CELULOSE ACETILADA EM UM ENVOLTÓRIO POLIMÉRICO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS E MÉTODO DE SORÇÃO DE ÓLEOS

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: R. Francisco Getúlio Vargas 1130, Bloco A, Sala 301, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95070-560

(72) Inventor: ADEMIR JOSÉ ZATTERA; MATHEUS VINICIUS GREGORY ZIMMERMANN; RUTH MARLENE CAMPOMANES SANTANA; VINÍCIUS DE MACEDO.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 17/09/2015, observadas as condições legais

Expedida em: 16/08/2022

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

KIT DE NANOFIBRAS DE CELULOSE ACETILADA EM UM ENVOLTÓRIO POLIMÉRICO, PROCESSO DE OBTENÇÃO DAS NANOFIBRAS E MÉTODO DE SORÇÃO DE ÓLEOS

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção descreve um kit composto de nanofibras de celulose acetilada envoltas em um polímero para a sorção de óleos em meios aquáticos e terrestres. A presente invenção se situa nos campos da Química e da Engenharia de Materiais.

Antecedentes da Invenção

[0002] O derramamento e vazamento de óleos em desastres ambientais é tema de crescente preocupação para a preservação e recuperação do meio ambiente, visto que diversos materiais são desenvolvidos e pesquisados com a finalidade de diminuir os impactos ambientais causados por estes derramamentos de óleos a curto prazo, e evitar os danos que possam ser proporcionados a longo prazo.

[0003] Atualmente, métodos como separação gravimétrica, filtração, tratamento térmico e sorção oleofílica são utilizados para separar óleos dos meios em que foram derramados, sendo que a sorção oleofílica vem apresentando bons resultados para esta aplicação.

[0004] No método de sorção oleofílica há três componentes envolvidos: o solvente, que é o meio em que o óleo foi derramado; o soluto, neste caso, o óleo; e o sorvente, que são materiais que apresentam uma significativa capacidade de remoção de solutos. Neste método ocorrem simultaneamente os processos de absorção e adsorção, sendo que no primeiro, o soluto é retido no interior do sistema sorvente, enquanto que no segundo, o soluto é retido na superfície do sorvente.

[0005] Diversos materiais têm sido estudados como sorventes para a remoção e recuperação de óleos derramados em diferentes ambientes, procurando aumentar a eficiência da sorção e, conseqüentemente, minimizar os impactos ambientais causados por estes. Atualmente, os materiais sorventes utilizados para esta finalidade são classificados em três categorias: inorgânicos naturais, tais como lã de vidro, argilas e perlita; orgânicos naturais, como as fibras vegetais, musgo de turfa *Sphagnum* e celulose modificada; e sintéticos, como as mantas de polipropileno e as espumas de poliuretano. (Adebajo, 2003; Payne, 2012; Duong & Burford, 2006).

[0006] Dentre estas categorias de materiais utilizados, há alguns fatores que diminuem a eficiência de sorção destes aparatos. No caso de sorventes inorgânicos minerais, como a maioria deles possui densidade superior a da água, fato que inviabiliza a sua flutuabilidade, e geralmente comercializado na forma de pós, o seu uso é limitado a ambientes não aquáticos ou leitos fluidizados. Por outro lado, os sorventes sintéticos, geralmente são produzidos a partir de fontes não renováveis e em também possuem um alto custo de fabricação, além de não serem facilmente reciclados. Desta forma, sob a perspectiva destas limitações, os sorventes orgânicos, principalmente de origem vegetal, têm se destacado como uma espécie de materiais promitentes para o uso de sorção de óleos devido à abundância de matéria prima, biodegradabilidade, baixo custo e ao fato de advirem de fontes renováveis, como as fibras vegetais.

[0007] Neste contexto, a celulose é o componente predominante na constituição das fibras vegetais, sendo responsável pelas características de rigidez, resistência e estabilidade dimensional e estrutural da parede celular presente nas células destas espécies. Por ser um material de baixa densidade, proveniente de fonte renovável, biodegradável, produzido em larga escala e de baixo custo, o uso da celulose como sorvente de óleos mostra-se mais vantajoso em relação às outras categorias de materiais. (Özgür, 2008)

[0008] Entretanto, para um material ser considerado um bom sorvente e mostrar-se eficiente na sorção de óleos e outros materiais apolares, este deve apresentar propriedades hidrofóbicas, principalmente quando se deseja remover óleos de ambientes aquáticos. Para atender este requisito, a celulose, que apresenta caráter hidrofílico, deve ser quimicamente modificada, que ocorre pela substituição dos grupos hidroxilas por segmentos apolares. Esta modificação estrutural confere maior porcentagem de hidrofobicidade a celulose, de forma que esta torna possível a interação deste material com óleos.

[0009] A reação mais comum utilizada na hidrofobização de materiais lignocelulósicos é a acetilação, que ocorre pela substituição das hidroxilas estruturais da celulose por grupos acetila. Esta reação geralmente é realizada utilizando reagentes como anidrido acético e ácido acético em condições específicas de calor, com ou sem a presença de algum catalisador.

[0010] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0011] O documento WO9206146 revela um método de absorção de líquidos hidrofóbicos e imiscíveis em água (por exemplo, óleo) usando um material celulósico vegetal modificado por reação dos grupos hidroxila, como a esterificação - preferencialmente a acetilação - com objetivo de tornar o material relativamente mais absorvente de líquidos hidrofóbicos. O documento diferencia-se do presente projeto, pois utiliza materiais celulósicos distintos dos descritos nesta invenção, além de não apresenta estruturas semelhantes às produzidas obtidas pelo método da presente invenção.

[0012] O documento "Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials" revela o emprego de bagaço de cana-de-açúcar, acetilado usando N-bromossuccinimida (NBS) como catalisador sob condições brandas de reação, na produção de materiais sorventes de óleos. Entretanto, o documento

diferencia-se da presente invenção, pois este utiliza materiais diferentes, além das diferenças de estrutura entre estes artigos, que propicia resultados inferiores aos obtidos pela presente invenção.

[0013] O documento US3788984 revela um método de remoção de óleos derramados em superfícies aquáticas através da aplicação de um carboidrato - esterificado a partir de ácidos graxos - na forma de pó, grânulos ou fibras na superfície coberta de óleo, sendo destacada a preferencia do uso do acetato de celulose e a possibilidade de reuso deste material, além da recuperação do óleo absorvido. Contudo, o documento se diferencia da presente invenção devido a ausência de certos elementos estruturais, tanto do material utilizado para a sorção de óleos quanto do kit descrito pela invenção, no artigo descrito por este documento, o que propicia resultados inferiores aos obtidos pela invenção.

[0014] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0015] Procurando aumentar a eficiência de sorção de óleos e outras substâncias apolares, necessita-se de maior desenvolvimento, pesquisa e aprimoramento de materiais sorventes que não tenham o seu uso limitado pelo meio em que se encontra o soluto, ou pelo alto custo de produção ou pelo impacto ambiental gerado pela sua não biodegradabilidade.

Sumário da Invenção

[0016] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir da melhora da eficiência de sorção do material sorvente, neste caso a celulose acetilada, aumentando a sua área de contato com o meio e o óleo, por meio da produção de nanofibras neste material inseridas dentro de pelo menos um envoltório polimérico

utilizado para evitar a dispersão do material sorvente e facilitar a retirada deste material do meio de sorção.

[0017] Nanofibras de celulose são entidades de construção primárias na estrutura das plantas obtidas principalmente por processos mecânicos - com alta tensão de cisalhamento ou por tratamentos químicos – apresentando a vantagem de não gerar de efluentes por meio deste (Chang, 2011). O recente uso de desfibriladores mecânicos, como moinho de rebolos, para a obtenção de nanofibras de celulose tem se mostrado mais econômico quando comparado aos tratamentos químicos devido ao uso de solventes menos agressivos e baratos do que aqueles usados nestes tratamentos. Além disso, o processamento mecânico apresenta maior rendimento devido à manutenção das regiões amorfa e cristalina das fibras de celulose, enquanto que o tratamento químico permite apenas a recuperação da região cristalina destas fibras. (Sauders, 2014).

[0018] Nota-se que quando micro e nanofibras de celulose são isoladas a partir de fibras vegetais, características como biocompatibilidade, biodegradabilidade e reprodutibilidade também são observadas nas mesmas. O que ressalta as vantagens anteriormente citadas do uso de fibras vegetais como material sorvente.

[0019] Como primeiro objeto, a invenção apresenta um kit compreendendo nanofibras de celulose acetilada e pelo menos um envoltório polimérico.

[0020] Como segundo objeto, a invenção apresenta um processo de obtenção das nanofibras de celulose acetilada compreendendo:

- a) Acetilação da celulose com adição de anidrido acético e ácido acético na presença de NBS;
- b) Desfibrilação mecânica da celulose acetilada por um moinho de rebolos;
- c) Secagem por extração supercrítica da celulose desfibrilada e acetilada.

[0021] Como um terceiro objeto, a invenção apresenta um método de sorção de óleos em um meio compreendendo o contato direto das nanofibras de celulose acetilada com o óleo.

[0022] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é o uso de nanofibras de celulose acetilada para a sorção de óleos, que ao serem inseridas em um envoltório polimérico promovem a sorção de óleos com a vantagem de não se dispersarem pelo ambiente, facilitando a coleta e recuperação destes óleos.

[0023] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0024] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presente figuras:

[0025] A figura 1 mostra uma imagem fotográfica dos corpos de prova para ensaio de sorção com envelopes de: a) polipropileno 1; b) poliéster e c) polipropileno 2.

[0026] A figura 2 mostra os gráficos dos espectros de FTIR da celulose e da celulose tratada, por meio da relação transmitância (%) e número de onda (cm^{-1}).

[0027] A figura 3 mostra um gráfico da análise termogravimétrica da celulose pura e da celulose acetilada.

[0028] A figura 4 mostra imagens de micrografias obtidas por MEV da (a) celulose pura e (b) da celulose acetilada.

[0029] A figura 5 mostra uma micrografia obtida via MEV das nanofibrilas de celulose.

[0030] A figura 6 mostra um gráfico comparando a capacidade de sorção estática dos sorventes de celulose em função do tipo de óleo, todos em um envelope de poliéster (tipo b).

[0031] A figura 7 mostra um gráfico comparando a capacidade de sorção de óleo 20W50 dos sorventes de celulose em função do tipo de envelope.

[0032] A figura 8 mostra um gráfico da capacidade de sorção do sistema sorvente de nanofibras de celulose comparado com um sorvente comercial de polipropileno (PP) em diferentes tipos de envelopes, por meio da relação g/g.

[0033] A figura 9 mostra uma imagem fotográfica do ensaio de sorção dinâmica água/óleo, com o sorvente nano celulose acetilada com envelope de PP (tipo c).

Descrição Detalhada da Invenção

[0034] A presente invenção descreve um kit compreendendo nanofibras de celulose acetilada em um envoltório polimérico, processo de produção destas nanofibras de celulose acetiladas e método de sorção de óleos em um meio compreendendo o contato direto das nanofibras de celulose acetilada com o óleo.

[0035] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um kit de sorção de óleos compreendendo nanofibras de celulose acetilada e pelo menos um envoltório polimérico.

[0036] Em uma concretização do kit da presente invenção, o envoltório polimérico é de polipropileno.

[0037] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção das nanofibras de celulose acetilada compreendendo:

a) Acetilação da celulose com adição de anidrido acético e ácido acético na presença de NBS;

b) Desfibrilação mecânica da celulose acetilada por um moinho de rebolos;

c) Secagem por extração supercrítica da celulose desfibrilada e acetilada.

[0038] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta um método de sorção de óleos em um meio compreendendo o contato direto das nanofibras de celulose acetilada com o óleo.

[0039] Em uma concretização, o método compreende o contato direto do kit da presente invenção com o óleo.

[0040] Em uma concretização do método da presente invenção, o meio é um ambiente terrestre ou aquático. Em uma outra concretização, o referido ambiente aquático é um ambiente marítimo.

Celulose

[0041] A celulose é um polissacarídeo linear constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações glicosídicas. Cada unidade deste polímero apresenta três grupos de hidroxila que lhes conferem alto caráter hidrofílico e capacidade em formar ligações com hidrogênio, características que governam não só as suas propriedades físicas, como também o empacotamento cristalino. (Hon, 2000; Kabir, 2012).

Nanofibras de celulose

[0042] As nanofibras de celulose apresentam estrutura semi-cristalina, constituída de partículas longas, flexíveis, de comprimentos na escala micrométrica variáveis e largura entre, preferencialmente, 10 e 100 nm. (Kalia, 2014). Podem ser oriundas de fontes distintas, que apresentam diferentes diâmetros e números de cadeias elementares as quais estão associadas. (Tejado, 2012). Também exibem elevada resistência mecânica e alta capacidade de formar redes por meio de ligações secundárias, incluindo as ligações de hidrogênio (Sehaqui, 2012).

Desfibrilação mecânica das fibras celulósicas

[0043] O processo de desfibrilação mecânica fundamenta-se na quebra da estrutura da parede celular vegetal por meio das forças de corte geradas pelas pedras de moagem que constituem o moinho. Em moinhos de reboło,

aparelho utilizado nesta invenção, o procedimento consiste em forçar a passagem de uma suspensão de fibras de celulose e água entre dois rebolos, um rotatório e outro estático. O contato destas fibras com as superfícies e ranhuras dos rebolos aliadas às tensões cíclicas repetidas resultam na desfibrilação da celulose. É necessário que as fibras de celulose sejam dispersas em baixas concentrações de água, pois o uso deste solvente como meio base auxilia no inchamento destas fibras, o que facilita a quebra de ligações de hidrogênio entre as paredes celulares da celulose e, consequentemente, o processo de desfibrilação.

Extração supercrítica

[0044] A extração supercrítica é um processo preciso e controlado de separação de um componente (extratante) de outro (matriz) utilizando fluidos supercríticos como o solvente de extração. Neste processo o líquido supercrítico é aquecido a condições supercríticas – condição em que o fluido exibe as propriedades dos gases e dos líquidos, como a compressibilidade semelhante a um gás, e a dissolução de solutos como um líquido – e, em seguida, é encaminhado para um vaso de extração, onde se difunde rapidamente dentro de uma matriz sólida e dissolve o componente a ser extraído.

[0045] Como fluido supercrítico, o dióxido de carbono (CO_2) é a substância mais utilizada neste processo devido as suas condições moderadas de obtenção – temperatura crítica ($31,3^\circ\text{C}$) e pressão crítica (72,9 atm) – que proporcionam facilidades nas condições de operações dos equipamentos, além de exibir características de um gás inerte, o que proporciona baixo risco de reações secundárias, e ser não tóxico e de baixo custo. (Sehaqui, 2012).

[0046] No processo descrito nesta invenção, a extração supercrítica é utilizada visando manter a escala nanométrica das fibras, pois durante o procedimento de secagem convencional por evaporação da água a altas temperaturas, as fibras de celulose sofrem atração entre si devido a ligações de hidrogênio decorrentes da presença de hidroxilas na superfície da celulose,

fator que promove a formação de aglomerados de fibras e perda da escala nanométrica e, conseqüentemente, da superfície de contato do material. A extração supercrítica é uma técnica relativamente simples e que consegue remover a água desta matriz sem o comprometimento do seu volume ou estrutura das suas nanofibras de celulose (Peng, 2011).

[0047] Dentre as vantagens presentes nesta invenção encontram-se o aumento da eficiência de sorção do material sorvente por meio da presença de nanofibras, que promove uma ampliação da superfície de contato entre o óleo e o a celulose acetilado.

[0048] O envoltório polimérico utilizado para evitar a dispersão do material sorvente (nanofibras de celulose acetilada) no meio não limita a aplicação do kit ao ambiente em que o óleo de encontra, permitindo a sorção de óleos tanto em ambientes terrestres quanto aquáticos, além de facilitar a retirada deste material do local de sorção.

[0049] No processo de obtenção destas nanofibras de celulose, a etapa de extração supercrítica tem a vantagem de apresentar a retirada de água do sistema sem danificar a estrutura nanométrica deste material.

Exemplos - Concretizações

[0050] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplo 1 - Obtenção das nanofibras e preparação do kit

[0051] A acetilação da celulose (AA) foi realizada com por meio da adição de 15 g adicionadas em um balão de fundo redondo de 1000 mL com 400 mL de uma solução de anidrido acético e ácido acético (1,5:1 v/v) e 1% de NBS (4g dissolvido na solução). A solução foi mantida em aquecimento a 120°C durante 3 horas. Utilizou-se um condensador com refluxo para minimizar os efeitos da evaporação da solução. Após a reação, a celulose tratada foi

filtrada e lavada com água, etanol e acetona para remoção de segmentos não reagidos. As fibras foram então secas em uma estufa a 60 °C por 24 h, seguido de um aquecimento a 120 °C por 4 horas.

[0052] A celulose acetilada foi adicionada, em uma concentração de 3%, a uma solução água/etanol (90:10) e desfibrilada utilizando um moinho de rebolos, Masscolloider Masuko Sangyo, modelo MKCA6 – 2J, com velocidade de 1500 rpm. Realizaram-se 200 ciclos de passagem da suspensão no moinho.

[0053] A secagem da celulose foi realizada por meio de extração supercrítica. Utilizou-se CO₂ como o fluido supercrítico em um extrator supercrítico da marca Supercritical Fluids Technologies, modelo STF 150; e um vaso de pressão com volume útil de 1 litro, o qual possui uma bomba de impulsionado o CO₂ líquido para dentro do recipiente. As taxas de fluxo variaram de 1 a 330 mL.min⁻¹ (250 gramas.min⁻¹) de CO₂ líquido sob condições normais de funcionamento. Para o processo de secagem da nanofibras de celulose, primeiro realizou-se a troca de solventes da suspensão água/celulose por álcool/celulose. Para esta condição, a celulose foi filtrada a vácuo, pesada e, então, calculou-se o teor de umidade presente e para em seguida adicionar o álcool até obter uma concentração de 5% de celulose no sistema. Após a troca de solventes, a suspensão álcool/celulose foi agitada em um agitador mecânico com hélice cisalhante por 1 hora. Em seguida, a amostra foi adicionada ao vaso de pressão e o CO₂ foi injetado até a estabilização da pressão em 2.000 psi, e a temperatura foi programada em 45°C e mantido nesta condição por 1 hora. Após a válvula de extração dinâmica e a alimentação de CO₂ foram abertas. O tempo total de extração foi de 6 horas. A despressurização do cilindro ocorreu por aproximadamente 20 horas.

[0054] Os sorventes foram produzidos com 0.5 ± 0,01 g de celulose, revestidos por envelopes de 50 x 50 mm, conforme apresentado na Figura 1. Foram utilizados 3 tipos de tecidos sintéticos na confecção dos envelopes: não tecido de polipropileno, poliéster e tela de polipropileno.

[0055] Foram realizadas avaliações morfológicas, químicas, térmicas e adsorptivas (estática e dinâmica) nas amostras de sorventes preparadas anteriormente.

Exemplo 2 – Caracterização Química

[0056] As propriedades químicas da celulose quimicamente tratada foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um equipamento THERMO SCIENTIFIC, modelo NICOLET iS10, por ATR. As amostras foram conduzidas com varredura na região de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

[0057] Os resultados na análise de FTIR antes e após o tratamento químico de acetilação nas fibras de celulose estão representados na figura 2. Nota-se que as bandas características da celulose pura são: 3500 cm^{-1} , relacionado aos grupos hidroxilas (OH); 2950 cm^{-1} , relacionado ao grupo CH_2 ; e 1049 cm^{-1} , relacionado ao C-O. Enquanto que na celulose acetilada, a presença da banda 1740 cm^{-1} está relacionada ao grupo carbonila (C=O), 1365 cm^{-1} é relacionada ao grupo C- CH_3 , e as bandas 1225 e 1033 cm^{-1} estão relacionadas a presença do grupo C-O (Sun, 2002; Chum, 2011; Jonobi, 2010).

[0058] Desta forma, após o tratamento químico da celulose a presença de grupos característicos do grupo acetila no espectro de infravermelho são indicativos da reação entre a celulose e o anidrido acético. A diminuição da intensidade da banda relacionada à hidroxila também pode ser observado na celulose acetilada.

Exemplo 3 – Caracterização térmica

[0059] As propriedades térmicas da celulose foram avaliadas por termogravimetria (TGA), utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e rampa de aquecimento de 0 a 800°C, sob atmosfera de nitrogênio (N_2), (50 mL.min⁻¹). Utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra para cada ensaio. Os resultados da

análise termogravimétrica da celulose pura e da celulose acetilada estão apresentados na Figura 3.

[0060] Nota-se que o gráfico apresenta dois patamares. O primeiro patamar destacado, entre 60 e 100°C, é relacionado a presença de umidade na celulose (Madera-Santana, 2013; Lum 2013), onde observa-se que na celulose pura ocorre uma perda de massa de 5%, em função da alta hidrofiliabilidade da celulose pura. Porém, após o tratamento químico, este fenômeno não é mais observado, devido ao aumento da hidrofobicidade da celulose, que repele a infiltração de água nas fibras acetiladas.

[0061] O segundo patamar é relacionado a degradação da celulose. Observa-se um aumento na estabilidade térmica da celulose acetilada em comparação a celulose pura, constatado pelo deslocamento da curva termogravimétrica. Este aumento da estabilidade térmica é decorrente de grupos acetilas serem mais termicamente estáveis que as hidroxilas.

Exemplo 4 – Caracterização Morfológica

[0062] Avaliou-se a morfologia das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento SHIMADZU, modelo superscan SS-550, com revestimento em ouro (Au).

[0063] A avaliação da morfologia das fibras de celulose antes e após o tratamento químico por microscopia eletrônica (MEV) está apresentada na Figura 4. Na celulose pura é observada uma textura de superfície lisa com algumas irregularidades. Enquanto a celulose acetilada apresenta uma superfície rugosa após o tratamento químico, com grande erosão da superfície e presença de crostas, exibindo algumas regiões trincas e desprendimento de camadas e com formação de precipitados sob a superfície da amostra, que podem advir da agressividade da acidez do tratamento químico.

[0064] Dados da literatura demonstram que a maior rugosidade das fibras de celulose acetiladas depende muito da presença de catalisadores (neste caso, o NBS), que favorecem a infiltração dos reagentes (anidrido

acético e ácido acético) no interior das fibras de celulose, rompendo assim parte de sua estrutura celular na superfície.

[0065] Por outro lado, a Figura 5 apresenta as micrografias obtidas por MEV das fibras de celulose após a desfibrilação mecânica. Observa-se a presença de algumas microfibras com diâmetros aproximados de 5 μm e paralelamente a estas a desfibrilação de nanofibras, com diâmetros entre 200 a 50 nm

Exemplo 5 – Caracterização Adsorptiva Estática

[0066] O ensaio de adsorção estático foi realizado de acordo com adaptações da norma ASTM F726-12. O sorvente foi exposto ao óleo e água (separados) por um período de 15 min, retirado e mantido suspenso por 30 segundos para escoar o excesso de óleo. A amostra foi pesada antes e após o ensaio. Neste experimento foram utilizados três diferentes tipos de óleos com viscosidades distintas, conforme apresentados na tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Óleos utilizados no ensaio de sorção

Óleo	Densidade a 20- 40°C (g/cm³)	Viscosidade cinemática (cSt)	Classificação ASTM F726-12
SAE 140w	0.91	398	Médio
SAE 20W50	0.88	64	Médio
Querosene	0.82 – 0.85	3.5	Leve

[0067] A Figura 6 apresenta os resultados comparativos de sorção estática com a variação do tipo de óleo e utilizando sorventes com envelope tecido de poliéster (tipo b). Neste experimento, além de óleos com diferentes viscosidades, avaliou-se a capacidade de sorção de água dos sorventes, utilizando a mesma metodologia descrita. Foi observado que as amostras de

celulose acetiladas apresentaram baixos valores de sorção de água quando comparado às amostras de celulose não tratadas. Esta baixa capacidade de sorção está associada ao tratamento químico aumentar a hidrofobicidade da celulose, conforme já descrito anteriormente.

[0068] Ao comparar os 3 tipos de óleo utilizados neste ensaio, é possível observar uma tendência de aumento da capacidade de sorção em todas as amostras conforme aumenta-se a viscosidade do óleo. Este aumento pode estar associado a capacidade de desorção e escoamento do óleo quando retirado do sistema, tendo em vista que o tempo adotado para o escoamento de 15 segundo foi adotado para todas as amostras, possivelmente pode ter influenciado na retenção do óleo pelo sorvente.

[0069] O aumento da área de contato, promovido pela desfibrilação mecânica, deverá resultar em um aumento da capacidade da sorção estática dos sorventes de nano celulose e nano celulose acetilada. Porém, de acordo com os dados apresentados na Figura 6, observa que a amostra de nano celulose também apresenta uma alta capacidade de sorção de água, o que limita o seu uso para ambientes não aquáticos, pois este poderá ter maior afinidade em sorver água. Por outro lado, o sorvente de nano celulose acetilada, além de apresentar alta capacidade de sorção, apresenta baixo grau de sorção de água.

Exemplo 6 – Caracterização Adsorbtiva Estática em relação ao tipo de envelope utilizado

[0070] A Figura 7 apresenta o gráfico de sorção em função do tipo de envelope utilizado. Observa-se que quanto maior a abertura da malha do tecido, menor a capacidade de retenção do óleo pelo sorvente. Os maiores valores de sorção são observados nos sorventes com envelope de TNT de PP (tipo c). A capacidade de retenção de óleo pelo sorvente é decorrente tanto pelos fenômenos de sorção quanto a dessorção (período de escoamento do óleo após retirada deste do meio oleofílico). Quanto maior o fechamento da

malha do tecido, menor é a dessorção do kit sorvente, pela resistência do escoamento do óleo para fora do sistema.

[0071] Na Figura 8 são apresentados os resultados de sorção do sorvente produzido com a nanocelulose acetilada comparando-os com um sorvente comercial de fibras de polipropileno, em diferentes envelopes. Observa-se que comparando os dois sorventes, o sistema produzido com nanofibras de celulose acetilada apresentaram resultados superiores de sorção quando comparado ao sorvente comercial de PP, em todas as amostras com diferentes envelopes.

Exemplo 7 – Caracterização Adsorativa Dinâmica

[0072] O teste de sorção dinâmico com água/óleo foi realizado adicionado 20g de óleo (20W50) em uma bacia com 2 litros de água. O sorvente foi adicionado e mantido em agitação lenta pelo período de 15 minutos. Retirado o sorvente da água, o tempo de escoamento do óleo do sistema foi de 15 segundos. O sorvente então foi novamente pesado e descontou-se o peso inicial deste.

[0073] A Figura 9 apresenta a imagem fotográfica do ensaio de sorção dinâmica água/óleo dos sorventes produzidos com nanofibras de celulose e diferentes envelopes. Os valores de sorção, baseado no tipo de envelope foram de: $16,5 \pm 0,5$ g/g para o envelope de PP (envelope A), $18 \pm 0,6$ para o sorvente com envelope de poliéster (envelope B) e $18,5 \pm 0,5$ para o sorvente produzido com o envelope de TNT de PP (tipo c).

[0074] Mesmo com o fato de a capacidade de sorção estática de óleo ser superior a 20 gramas de óleo por gramas de sorvente, nenhum corpo de prova foi 100% eficiência na remoção de todo o óleo inserido no experimento, mas com valores próximos ao total de óleo inserido no meio. Pelo balanço de massa, foi observado baixos índices de sorção de água (inferiores a 5%) em todas as amostras analisadas.

[0075] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo de obtenção das nanofibras de celulose acetilada **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) Acetilação da celulose com adição de anidrido acético e ácido acético na proporção de 1,5:1 v/v na presença de 1% em peso de NBS, em que a solução foi mantida em aquecimento a 120 °C durante 3 horas;

b) Desfibrilação mecânica da celulose acetilada resultante da etapa a) por um moinho de rebolos, em que a concentração de celulose na suspensão é de 3% em peso;

c) Secagem por extração supercrítica da celulose desfibrilada e acetilada resultante da etapa b).

2. Kit **caracterizado** por compreender:

- nanofibras de celulose acetilada obtidas por um processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações anteriores; e
- pelo menos um envoltório polimérico.

3. Kit, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de o envoltório polimérico ser de polipropileno.

4. Método de sorção de óleo em um meio **caracterizado** por compreender o contato direto do kit, conforme definido na reivindicação 2 ou 3, com o óleo.

5. Método de acordo com a reivindicação 4 **caracterizado** pelo fato de que o meio é um ambiente terrestre ou aquático.

6. Método de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de o ambiente aquático é um ambiente marítimo.

FIGURAS

Figura 1

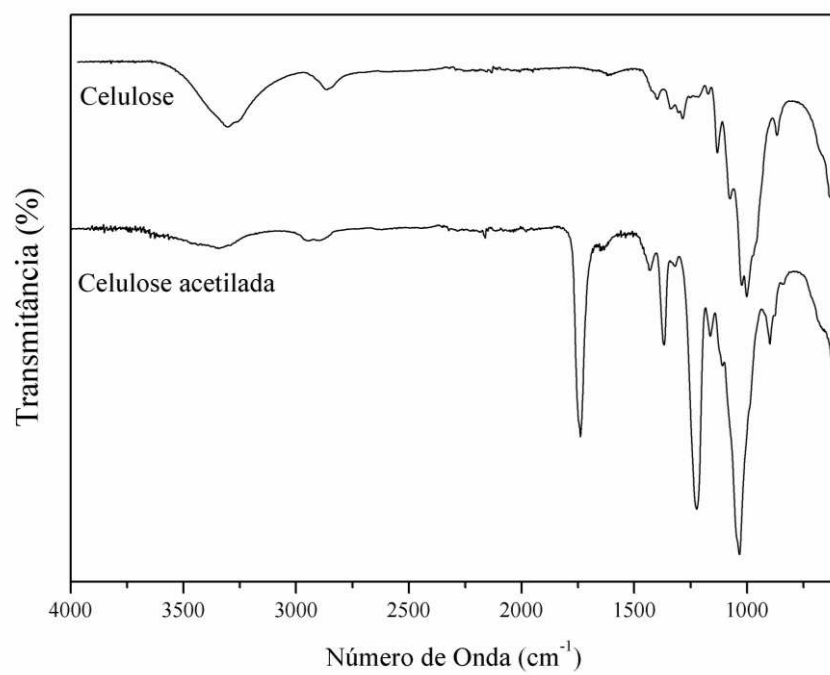


Figura 2

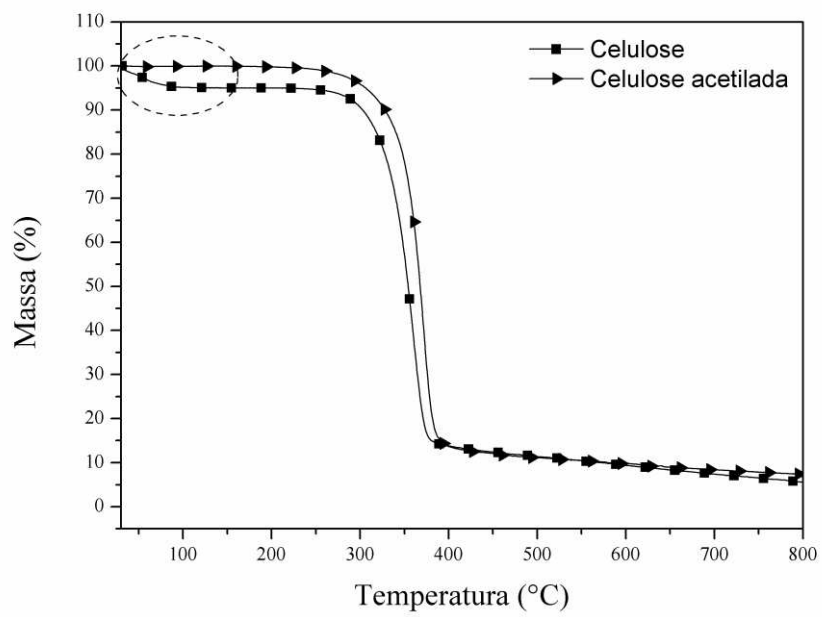


Figura 3

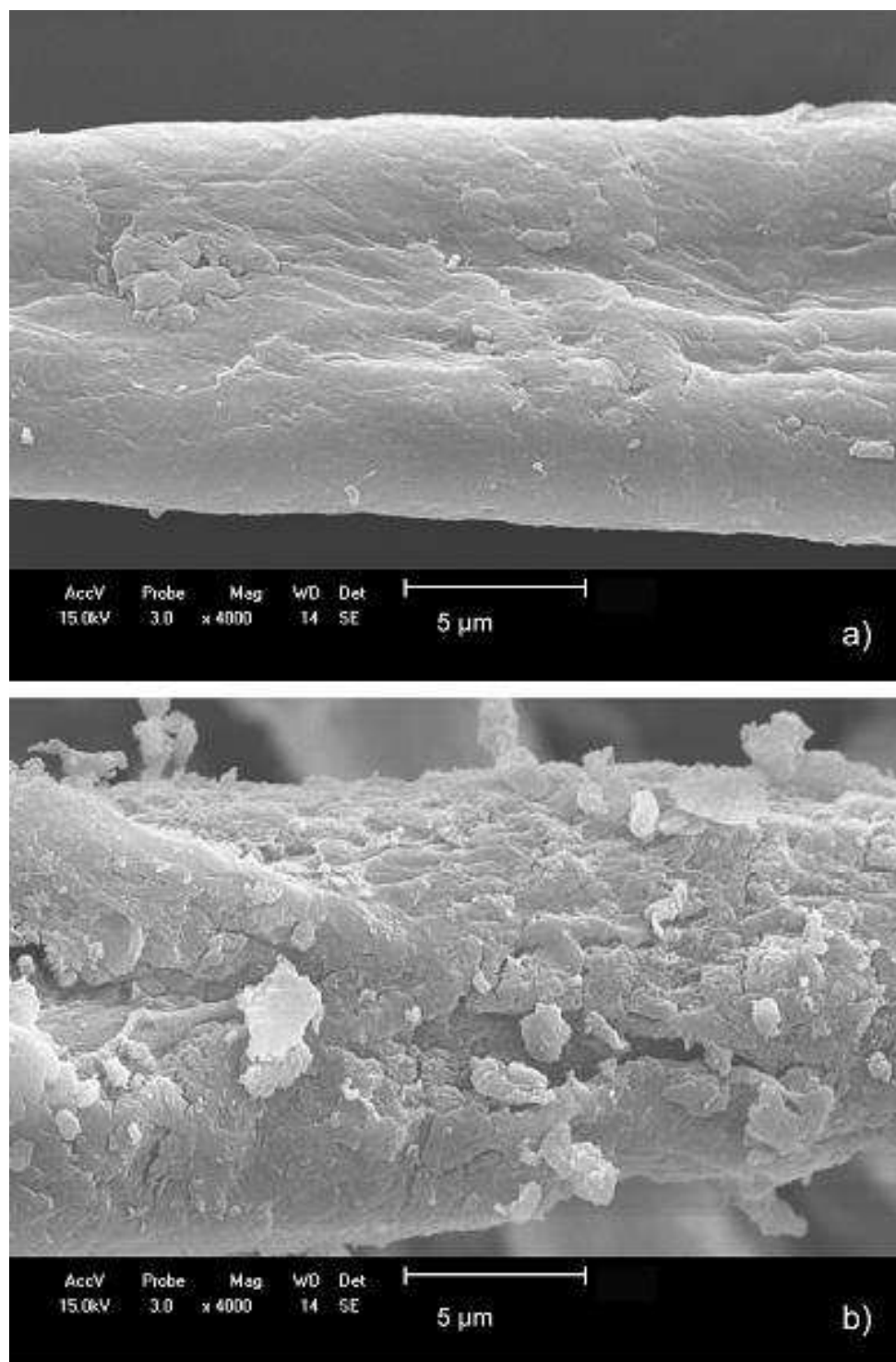


Figura 4

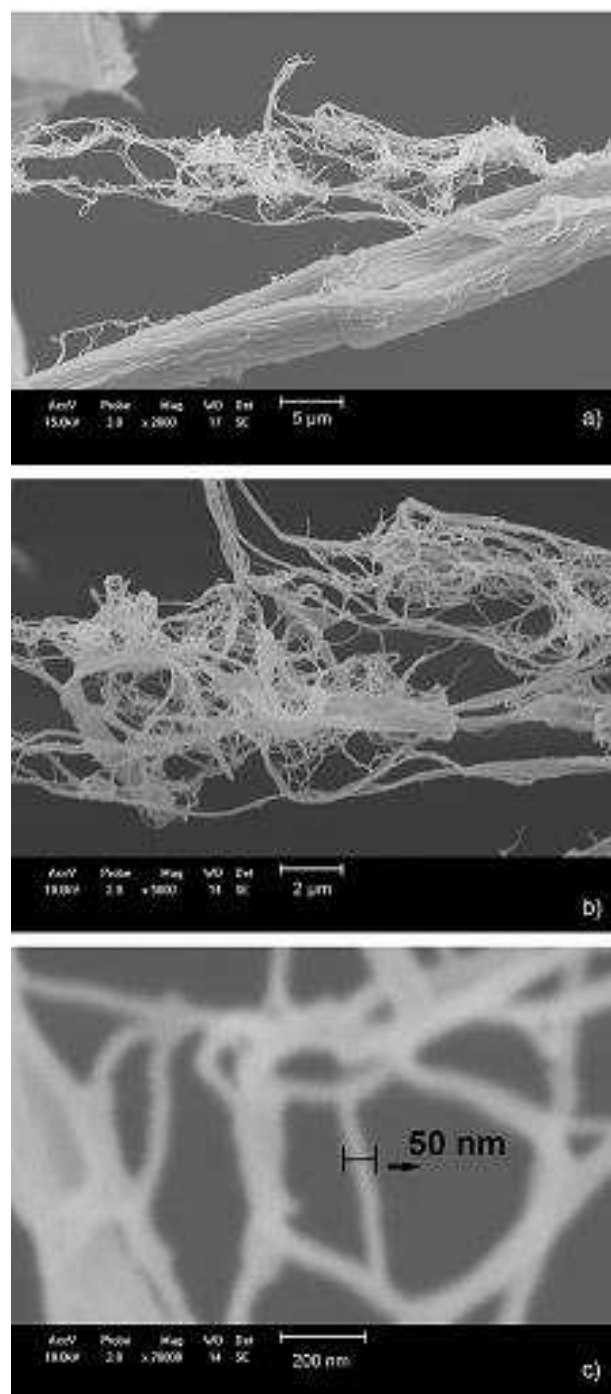


Figura 5

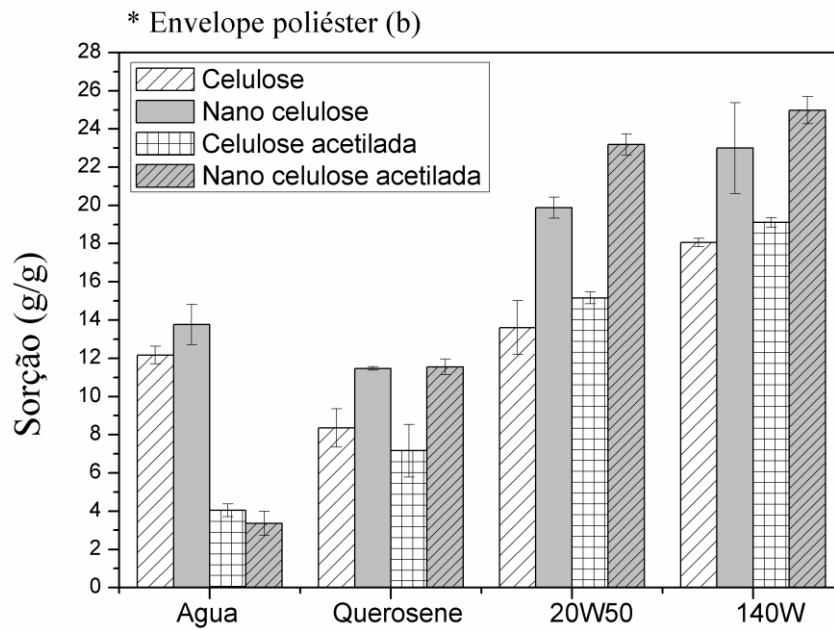


Figura 6

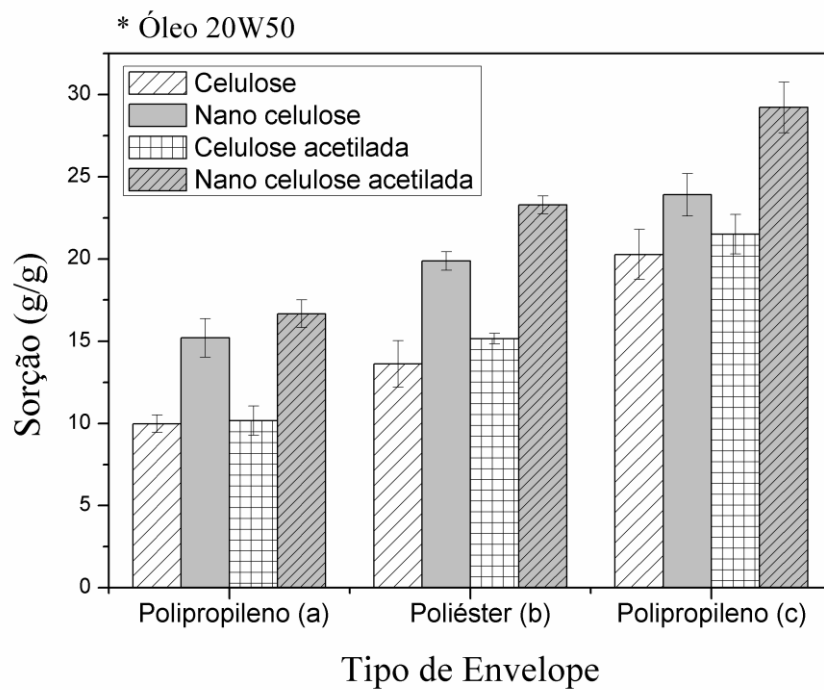


Figura 7

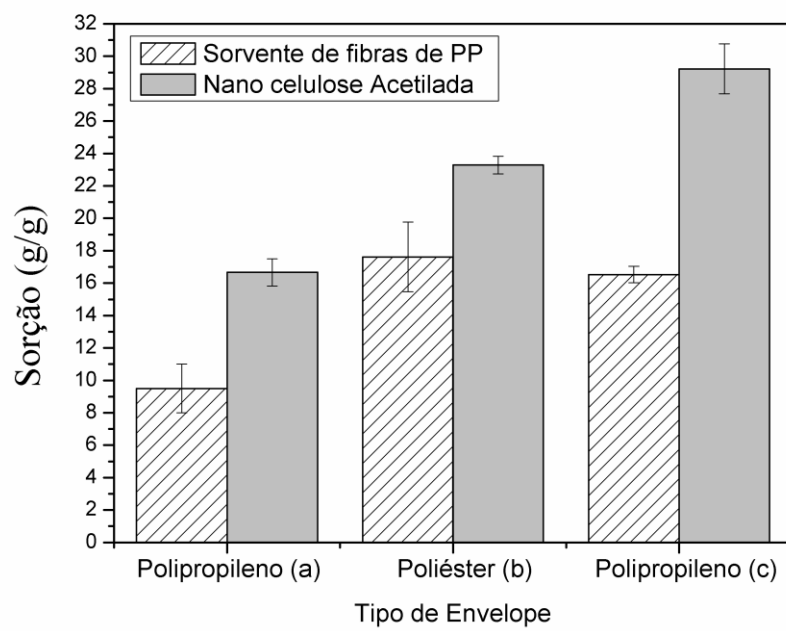


Figura 8

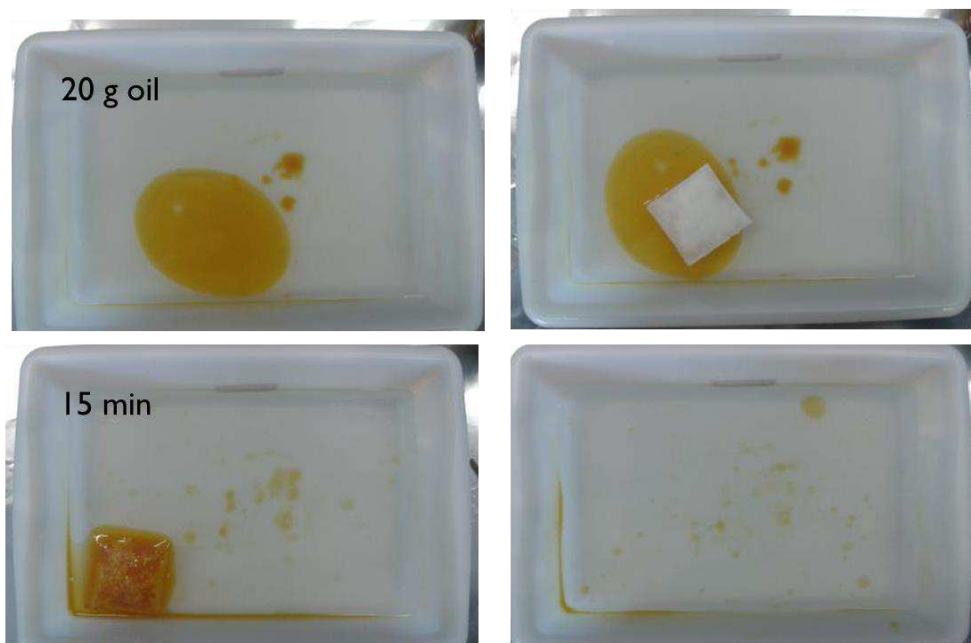


Figura 9