

Caracterização de aerogéis de celulose com adição de metiltrimetoxissilano (MTMS) para adsorção de petróleo

Lídia K. Lazzari¹, Márcia Zanini¹, Vitória B. Zampieri¹, Ademir J. Zattera¹, Camila Baldasso^{1*}

Resumo

A utilização de adsorventes é uma maneira eficaz para a remoção do óleo em terra ou água. Os aerogéis são uma classe de adsorventes, que são caracterizados pela sua estrutura altamente porosa e o seu baixo teor de sólidos, o que confere ao material uma elevada capacidade de adsorção de petróleo. No presente trabalho, foi avaliada a influência da concentração de celulose e metiltrimetoxissilano (MTMS) na capacidade de adsorção de petróleo do aerogel. Os aerogéis produzidos apresentaram baixa massa específica (menor que $0,025 \text{ g cm}^{-3}$) e elevada porosidade (maior que 95%). Pelas micrografias é possível visualizar alterações na superfície das fibras, com a formação de um filme, enquanto que na análise dos espectros obtidos, bandas características do silano foram identificadas nas amostras com tratamento químico. A hidrofobicidade dos aerogéis foram evidenciadas pelas medidas do ângulo de contato da superfície dos mesmos com a água, sendo obtidos valores superiores a 120° . A capacidade de adsorção dos aerogéis atingiu 78 g g^{-1} para o meio homogêneo e 53 g g^{-1} para o meio heterogêneo.

Palavras-chave

Aerogéis, celulose, adsorção, petróleo.

Characterization of cellulose aerogels with addition of methyltrimethoxysilane (MTMS) for oil adsorption

Abstract

The use of adsorbents is an effective way to remove oil on land or water. Aerogels are a class of adsorbents, which are characterized by their highly porous structure and low solids content, which gives the material a high oil adsorption capacity. In the present work, the influence of cellulose and methyltrimethoxysilane (MTMS) concentration on the oil adsorption capacity of aerogel was evaluated. The aerogels produced had low specific mass (less than 0.025 g cm^{-3}) and high porosity (greater than 95%). By the micrographs it is possible to visualize changes in the surface of the fibers, with the formation of a film, while in the analysis of the obtained spectra, characteristic bands of the silane were identified in the samples with chemical treatment. The hydrophobicity of the aerogels was evidenced by the measurements of the contact angle of the surface of the aerogels with water, with values higher than 120° . The adsorption capacity of the aerogels reached 78 g g^{-1} for the homogeneous and 53 g g^{-1} for the heterogeneous medium.

Keywords

Aerogels, cellulose, adsorption, petroleum.

I. INTRODUÇÃO

Devido ao descobrimento e exploração no pré-sal, o Brasil aumentou sua produção de petróleo de 41 mil barris, em 2010, para 1 milhão de barris por dia, em meados de 2016 [1]. Com isso, o risco de acidentes ambientais torna-se maior, sendo o derramamento de petróleo um dos problemas ambientais mais graves relacionados ao petróleo, isso por que além de afetar a fauna e flora, afeta também a população que vive próxima das áreas atingidas, tendo o derramamento acontecido em terra ou mar.

No mar, o óleo se espalha rapidamente sobre a superfície como uma mancha de poucos milímetros de espessura. Os componentes voláteis do petróleo evaporam rapidamente para a atmosfera, incluindo os componentes mais tóxicos. Além disso, a oxidação causada pela radiação UV, transforma alguns hidrocarbonetos em ácidos e fenóis que geralmente são mais tóxicos que os componentes originais. Há também a dissolução de alguns hidrocarbonetos na água do mar, porém é uma fração muito pequena, menos de 1% [2].

Os materiais adsorventes são atraentes para algumas aplicações devido à facilidade da remoção do óleo do local do

¹ Universidade de Caxias do Sul - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia (PGEPROTEC)

*Email: cbaldasso@gmail.com

Data de envio: 02/08/2018

Data de aceite: 01/1/2018

derramamento. A adição de sorventes a áreas de derramamento de óleo promove uma mudança da fase líquida para semi-sólida e uma vez que esta alteração é alcançada, a remoção do óleo através da remoção do material sorvente torna-se muito mais fácil. Além disso, estes materiais podem, em alguns casos, ser reutilizados [3, 4].

No processo de adsorção, as moléculas do sorvato (óleo) se acumulam na superfície do sorvente (sólido) sem penetrar no mesmo, além disso, o sólido não sofre alterações na sua composição química. A adsorção é uma tecnologia de remoção de óleo preferível em comparação com outras tecnologias de remoção de óleo devido à sua simplicidade e, geralmente, baixo custo de processamento [5].

O aerogel, um tipo de adsorvente, é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como um "composto de um gel sólido microporoso em que a fase dispersa é um gás". Os aerogéis são caracterizados pela sua estrutura altamente porosa, baixa densidade (cerca de 95% do seu volume é ar), baixo teor de sólidos e elevada área superficial.

A utilização de matérias-primas naturais, como a celulose, ou de resíduos industriais para a fabricação de aerogéis, para a remoção de poluentes da água, apresenta muitas características atraentes, especialmente sua contribuição na redução de custos para a eliminação de resíduos, contribuindo assim para a proteção ambiental [6].

A superfície das fibras de celulose apresenta um grande número de grupos hidroxilas, concedendo à fibra elevada polaridade e alta sorção de água. Uma abordagem fácil e eficaz para resolver este problema é encontrar meios de reduzir a energia superficial das fibras ou torná-las hidrofóbicas. Devido a esta abundância de grupos hidroxilas, diferentes modificações químicas são realizadas para permitir a adsorção de diferentes tipos de poluentes a partir de soluções aquosas [7, 8].

A modificação de superfície por silanos é um método atrativo para mudar o caráter hidrofílico para hidrofóbico da celulose, em virtude do custo e simplicidade de operação. Após o tratamento, as ligações (silano-fibra) formadas na interface agem como um sistema de separação, impedindo que a fibra interaja com a água presente no meio, quando a mesma é utilizada para sorção de óleo em um sistema heterogêneo [9, 10, 11]. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da concentração de celulose e metiltrimetoxissilano em aerogéis de celulose na capacidade de adsorção de petróleo.

II. MATERIAL E MÉTODOS

A. Materiais

A celulose utilizada no presente trabalho foi fornecida pela empresa Celulose Riograndense (Guaíba – RS). O tipo de celulose utilizado foi a fibra curta branqueada (FCB) da espécie *Eucalyptus sp.* Os reagentes ácido acético (CH_3COOH) P.A. ($\rho = 1.050 \text{ kg m}^{-3}$, líquido à 25°C) foi adquirido da Neon Comercial e o metiltrimetoxissilano (MTMS - $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) 98% ($\rho = 955 \text{ kg m}^{-3}$, líquido à

25°C) foi adquirido da Sigma–Aldrich®. O petróleo bruto ($\rho = 891 \text{ kg m}^{-3}$, líquido à 25°C) foi fornecido pela Refinaria Alberto Pasqualini (Canoas - RS).

B. Preparação dos aerogéis

A celulose foi misturada com água nas concentrações de 0,5 e 1,0% (m/m) e então colocada em um micronizador de pedras Masuko Sangyo - modelo MKCA6-2J (Japão) para a realização da moagem das fibras pelo período de 5 horas. Para a adição do MTMS, a suspensão de celulose obtida ao final da moagem foi centrifugada. O pH do sobrenadante foi medido e ajustado para 3,0 com ácido acético P.A. Em seguida, foi adicionado 0,5, 1,0 e 2,0% (m/m) de MTMS e mantido sob agitação mecânica por 5 min. Ao precipitado foi adicionado, gota a gota, o sobrenadante, e então a suspensão foi agitada a 500 rpm por 1 h, seguida de manutenção na estufa a 70°C por 2 h. Por fim, foram pesados 30 g da suspensão de celulose e acondicionada em moldes cilíndricos. As amostras foram então congeladas em um ultra freezer a -80°C por 24 horas e depois liofilizadas em um liofilizador da marca Lio Top – Modelo L101 (Brasil) por cerca de 70 h para a sublimação do gelo e secagem do aerogel. O método utilizado para a adição de MTMS à suspensão de celulose foi baseado no método utilizado por Lazzari et al. [12], Zanini et al. [13], Zhang et al. [14] e Lee et al. [15].

C. Caracterização dos aerogéis

Os aerogéis foram caracterizados quanto: a massa específica (Equação 1) e porosidade (Equação 2):

$$\rho_{\text{aerogel}} = \frac{m}{v} \quad (1)$$

sendo, ρ a massa específica do aerogel (g cm^{-3}); m a massa do aerogel (g) e v o volume do aerogel (cm^3).

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{aerogel}}}{\rho_{\text{celulose}}}\right) \times 100 \quad (2)$$

sendo, ρ_{aerogel} a massa específica do aerogel (g cm^{-3}) e ρ_{celulose} a massa específica da celulose ($0,533 \text{ g cm}^{-3}$).

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca) com tensão de aceleração utilizada nessa análise foi de 15 kV; espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizada em um espectrofotômetro Nicolet IS10 Termo Scientific (EUA), cada espectro foi obtido por 32 varreduras, com número de onda compreendido entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} por Reflexão Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante; hidrofobicidade através do ângulo de contato e capacidade de adsorção em meio homogêneo e heterogêneo conforme adaptação a norma F726-12 da American Society of Testing and Materials [16] e calculada pela Equação 3.

$$C_{ads} = \frac{m_f - m_o}{m_f} \quad (3)$$

sendo, m_f a massa do aerogel após o ensaio (g) e m_o a massa do aerogel inicial (g).

III. RESULTADOS

Tabela 1: Massa específica e porosidade dos aerogéis.

Aerogel	Concentração de celulose (%)	Concentração de metiltrimetoxissilano (%)	Massa específica ¹ (g cm ⁻³)	Porosidade ² (%)
FCB-0,5%	0,5	-	0,010	98,06
FCB- 0,5%C/0,5%S	0,5	0,5	0,013	97,53
FCB- 0,5%C/1,0%S	0,5	1,0	0,017	96,76
FCB- 0,5%C/2,0%S	0,5	2,0	0,021	96,08
FCB-1,0%	1,0	-	0,017	96,71
FCB- 1,0%C/0,5%S	1,0	0,5	0,019	96,38
FCB- 1,0%C/1,0%S	1,0	1,0	0,021	96,05
FCB- 1,0%C/2,0%S	1,0	2,0	0,025	95,37

¹Desvio padrão inferior a 0,003 g.cm⁻³. ²Desvio padrão inferior a 0,5%.

Conforme a Tabela 1, os aerogéis apresentaram uma massa específica entre 0,010 e 0,025 g cm⁻³ e porosidade entre 95,37 e 98,06%. Em relação a concentração de celulose têm-se um aumento de 0,007 g cm⁻³ na massa específica e uma diminuição de 1,35% na porosidade entre os aerogéis FCB-0,5%C e FCB-1,0%C.

Pode-se, também, notar que quanto maior a concentração de MTMS maior é a massa específica e conseqüentemente menor a porosidade. Porém, ao considerar os valores de desvio padrão calculados, os aerogéis não apresentam diferenças

significativas de massa específica e porosidade, independentemente da composição de cada um.

Na etapa de congelamento do gel há a formação de cristais de gelo de diferentes tamanhos. Esses cristais formarão os poros do sólido após o gelo ser sublimado durante a liofilização, essa porosidade obtida pode ser visualizada na Figura 1 (A) e (C). Devido às pequenas diferenças entre a massa específica e porosidade dos aerogéis, as micrografias foram realizadas apenas nos aerogéis FCB-0,5%C e FCB-1,0%C, e são apresentadas na Figura 1.

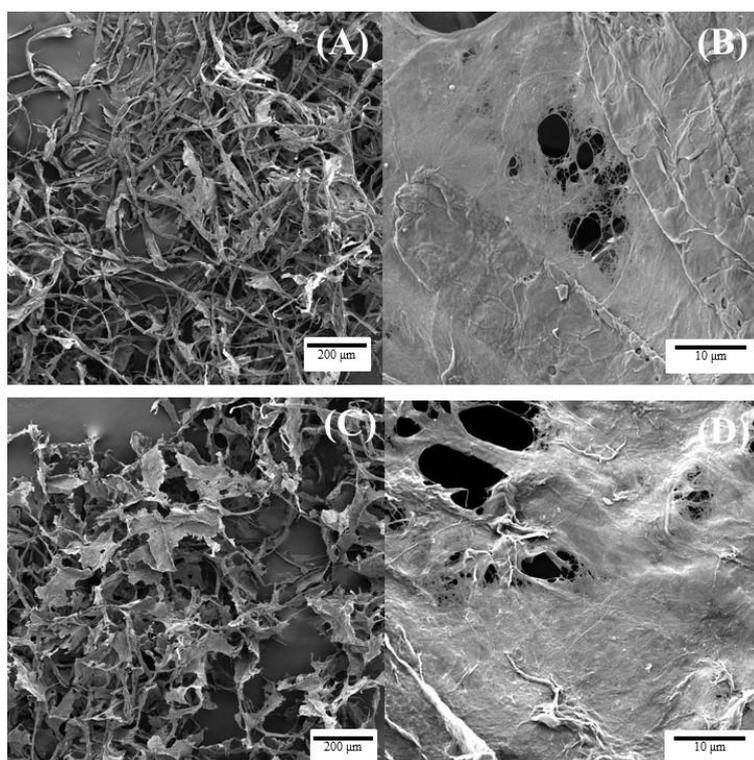


Fig. 1: Micrografias das amostras: FCB-0,5%C: (A) aumento de 150 vezes e (B) aumento de 5.000 vezes; FCB-1,0%C: (C) aumento de 150 vezes e (D) aumento de 5.000 vezes.

Como nota-se na Figura 1 (B) e (D) também não é perceptível mudanças na estrutura dos aerogéis, as micrografias apresentam fibras longas e aglomeradas, formando uma espécie de filme. Porém é possível perceber a formação de uma película de MTMS na superfície das mesmas.

A Figura 2 mostra os espectros obtidos dos aerogéis após o tratamento químico com MTMS, em comparação com a amostra de celulose e o MTMS utilizado. A atribuição das principais bandas de absorção correspondentes é apresentada na Tabela 2.

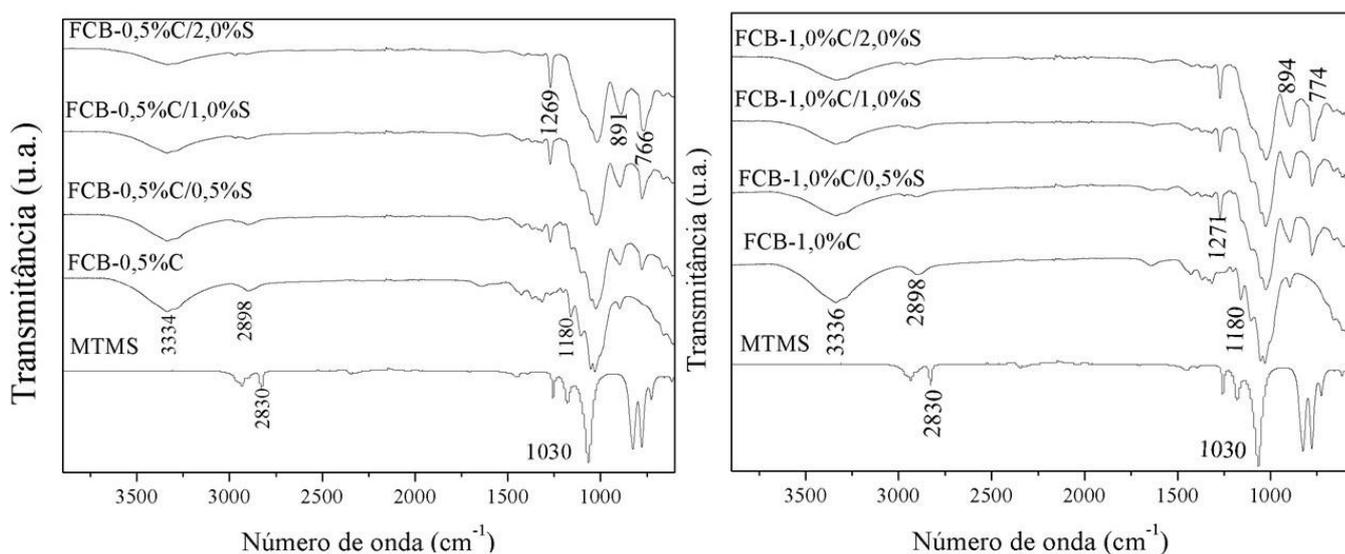


Fig. 2: Espectros de FTIR da celulose de fibra curta branqueada e aerogéis com e sem tratamento químico.

Tabela 2: Atribuição das bandas de FTIR das amostras de FCB, do MTMS e dos criogéis com tratamento químico.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3334-3336	ν _{O-H}
2898-2899	ν _{C-H}
2830	
1269-1271	ν _{(CH)₃}
1180	δ _{O-C-O}
1030-1032	δ _{C-O C6 da celulose}
891-894	δ β-glicosídica do anel de glicose da celulose
766-774	ν _{Si-C}

Fonte: [12, 13, 15, 17, 18].

Nota: ν = estiramento e δ = deformação.

A diminuição da transmitância da banda em 3330 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação OH, que pode ser atribuída à redução das características hidrofílicas devido as partículas de Si, advindas do MTMS, e a modificação da superfície das fibras, onde os grupos -OH foram substituídos por grupos OSi(CH₃)₃ de MTMS para tornar os criogéis hidrofóbicos. As bandas de absorção da ligação de O-H enfraqueceram-se quando o aerogel modificado com metiltrimetóxisilano tornou-se hidrofóbico, com menos moléculas de água adsorvidas [12, 17, 18].

No processo de silanização, há a formação de silanol pela hidrólise do silano, que em seguida, reage com o grupo hidroxila da fibra formando ligações covalentes quimicamente estáveis na superfície da fibra, enquanto que os grupos vinil,

presentes no silano, ficam livres para interagirem com óleos e polímeros. Após o tratamento, as ligações (silano-fibra) formadas na interface agem como um sistema de separação, impedindo que a fibra interaja com a água presente no meio, quando a mesma é utilizada para sorção de óleo em um sistema heterogêneo [9, 10, 11].

A hidrofobicidade foi avaliada através do método do ângulo de contato, a Tabela 3 mostra os resultados obtidos nos testes realizados. Um material é considerado hidrofóbico quando o ângulo de contato da gota de água com a superfície do mesmo é maior que 90° [19]. Todos os aerogéis testados apresentaram o ângulo de contato superior a 120°, mostrando que a hidrofobicidade do material foi atingida.

Tabela 3: Ângulo de contato de água com os criogéis após o tratamento químico.

Aerogel	Ângulo de contato	Fotografia do ensaio
FCB-0,5%C/0,5%S	137,26° ± 2,23	
FCB-0,5%C/1,0%S	129,16° ± 2,91	
FCB-0,5%C/2,0%S	134,14° ± 0,90	
FCB-1,0%C/0,5%S	128,36° ± 2,48	
FCB-1,0%C/1,0%S	129,41° ± 0,66	
FCB-1,0%C/2,0%S	121,12° ± 4,14	

Na literatura, para aerogéis de celulose é comum encontrar valores de ângulo de contato entre 100 e 150° [13, 14, 18, 20, 21].

A capacidade de adsorção em meio homogêneo e heterogêneo foi avaliada apresentada na Figura 3. Os dados apresentados na Figura 3 mostram que quanto maior a concentração de celulose e MTMS, menor é a capacidade de adsorção. Em relação à celulose, com maior concentração da

mesma, há a diminuição da porosidade do aerogel, conforme apresentado na Tabela 1. Quanto ao MTMS, um aumento na concentração do silano cria uma tensão superficial maior entre a superfície do aerogel e a superfície do petróleo, por isso há uma dificuldade do aerogel submergir e adsorver o petróleo.

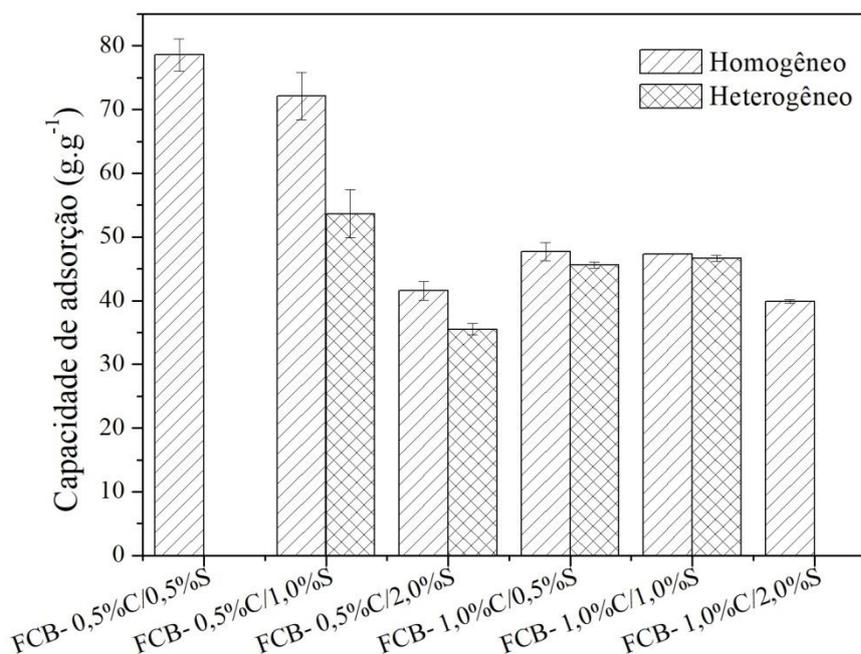


Fig. 3: Capacidade de adsorção dos aerogéis com tratamento químico.

Analisando os dados obtidos na Figura 3, para os aerogéis FCB-0,5%C/0,5%S e FCB-1,0%C/2,0%S não foi possível mensurar a quantidade de petróleo adsorvido, pois os mesmos adsorveram quantidade de água significativa como mostra a Figura 4.A. Isso aconteceu, pois provavelmente a

diluição do MTMS não foi completa na suspensão de celulose, ou seja, as moléculas do silano não interagiram totalmente com as fibras formando o “filme” de silano apenas em algumas regiões específicas do aerogel.

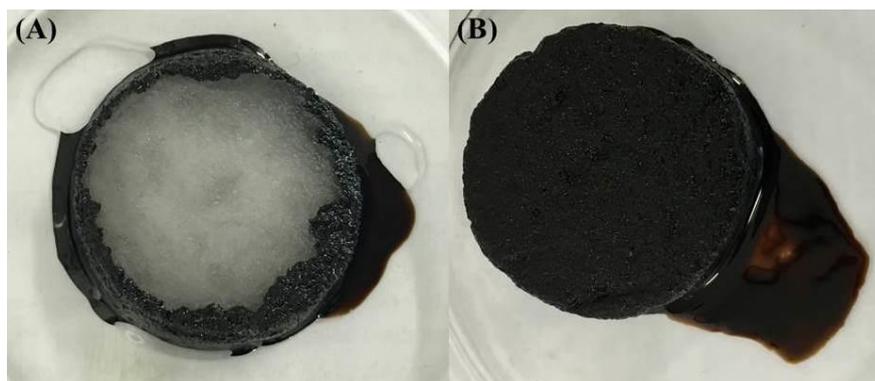


Fig.4: Ensaio de adsorção em meio heterogêneo dos aerogéis. (A) aerogel FCB-0,5%C/0,5%S e (B) aerogel FCB-0,5%C/1,0%, ambos após ensaio realizado em meio heterogêneo.

Nos dois meios estudados (homogêneo e heterogêneo) os aerogéis estudados apresentaram capacidade de adsorção superior a 35 g g^{-1} , sendo o aerogel FCB-0,5%C/1,0%S o que apresentou maior capacidade de adsorção (Figura 4.B) (72 g g^{-1} para o meio homogêneo e 53 g g^{-1} para o meio heterogêneo). Segundo estudos realizados por Feng et al. (2015), quanto menor a concentração de celulose utilizada maior será a capacidade de adsorção do aerogel, porém o

mesmo possui uma estrutura mais fraca e desintegra-se facilmente após a adsorção do óleo, este comportamento não foi observado no presente trabalho. Para aerogéis utilizando 0,5% de celulose reciclada de resíduo de papel, os autores obtiveram uma capacidade de adsorção de óleo motor de $62,6 \text{ g g}^{-1}$ enquanto que para amostras com 1,0% de celulose a capacidade foi de $45,9 \text{ g g}^{-1}$.

IV. CONCLUSÕES

No presente trabalho, foram estudados aerogéis produzidos com diferentes concentrações de celulose e MTMS. Os tratamentos químicos realizados proporcionam alterações na superfície das fibras, sendo evidenciada a presença de bandas características do silano nos aerogéis obtidos. No ensaio de adsorção obtiveram-se os melhores resultados para o aerogel FCB-0,5%C/1,0%S 72 g g^{-1} e 53 g g^{-1} para os meios homogêneo e heterogêneo, respectivamente. A hidrofobicidade deste aerogel é comprovada pelo ângulo de contato superior a 129° .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul (UCS), o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia (PGEPROTEC) e Ministério do Trabalho e Emprego (MTE).

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 04 abr. 2017.
- [2] KINGSTON, P. F. Long-term environmental impact of oil spills. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 7, p. 53-61, 2002.
- [3] LIN, J. et al. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup. *Marine Pollution Bulletin*, n. 64, p. 347-352, 2012.
- [4] ADEBAJO, M. O. et al. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. *Journal of Porous Materials*, n. 10, p. 159-170, 2003.
- [5] WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview. *Separation and Purification Technology*, v. 113, p. 51-63, 2013.
- [6] BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal*, n. 157, p. 277-296, 2010.
- [7] HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, v. 91, p. 156-173, 2016.
- [8] PAN, Y.; WANG, F.; WEI, T.; ZHANG, C.; XIAO, H. Hydrophobic modification of bagasse cellulose fibers with cationic latex: adsorption kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 33-43, 2016.
- [9] ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; SALAH, A.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Interaction of silane coupling agents with cellulose. *Langmuir*, v. 18, p. 3203-3208, 2002.
- [10] ISLAM, M. T.; ALAM, M. M.; ZOCCOLA, M. Review on modification of nanocellulose for application in composites. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, v. 2, p. 5444-5451, 2013.
- [11] KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 99, p. 649-665, 2014.
- [12] LAZZARI, L. K.; ZAMPIERI, V. B.; ZANINI, M.; ZATTERA, A. J.; BALDASSO, C. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods. *Cellulose*, v. 24, p. 3421-3431, 2017.
- [13] ZANINI, M.; LAVORATTI, A.; LAZZARI, L. K.; GALIOTTO, D.; PAGNOCELLI, M.; BALDASSO, C.; ZATTERA, A. J. Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension. *Cellulose*, v. 27, p. 769-779, 2017.
- [14] ZHANG, Z.; SEBE, G.; RENTSCH, D.; ZIMMERMANN, T.; TINGAUT, P. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 2659-2668, 2014.
- [15] LEE, E. S.; LIM, D. Y.; KIM, K. Y. Preparation and characterization of cellulose nanofibers (CNFs) from microcrystalline cellulose (MCC) and CNF/Polyamide 6 composites. *Macromolecular Research*, v. 22, n. 7, p. 738-745, 2014.
- [16] ASTM. F726-12: Standard test methods for sorbent performance of adsorbents. Philadelphia, 2012.
- [17] FU, J.; WANG, S.; HE, C.; LU, Z.; HUANG, J.; CHEN, Z. Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold. *Carbohydrate Polymers*, v. 147, p. 89-999666, 2016.
- [18] XIAO, S.; GAO, R.; LU, Y.; LI, J.; SUN, Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. *Carbohydrate Polymers*, n. 119, p. 202-209, 2015.
- [19] AEGERTER, M. A., LEVENTIS, N., & KOEBEL, M. M. *Aerogels handbook*. New York: Springer, 2011.
- [20] JIN, C.; HAN, S.; LI, J.; SUN, Q. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for adsorbents. *Carbohydrate Polymers*, n. 123, p. 150-156, 2015.
- [21] FENG, J.; NGUYEN, S. T.; FAN, Z.; DUONG, H. M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. *Chemical Engineering Journal*, n. 300, p. 98-118, 2015.