

Área: Sustentabilidade | Tema: Temas Emergentes em Sustentabilidade

BIOAEROGÉIS HIDRORREPELENTES À BASE DE NANOCELULOSE

Nanocellulose based foams water repellents

Rodrigo Coldebella, Cristiane Pedrazzi, André Luiz Missio, Marina Gentil e Henrique Weber Dalla Costa

RESUMO

A transição para uma futura e promissora bioeconomia aumenta a exigência sobre materiais advindos de fontes renováveis. As nanoceluloses são matérias primas sustentáveis, biocompatíveis e, principalmente, com alto grau de renovabilidade. As espumas de base biológica, além de biocompatíveis, são materiais leves, porosos, com alta área de superfície específica e com boas propriedades físicas e mecânicas. Os derramamentos de óleos são problemas constantes para o meio ambiente, dessa forma, os aerogéis hidro-repelentes podem ser utilizados como agentes de separação do sistema água/óleo. A suspensão de nanocelulose foi obtida a partir da microfibrilação de um cartão de celulose comercial. Posteriormente foi congelada, liofilizada e as espumas formadas foram tratadas pelo método de deposição de vapor com metiltrimetoxissilano. A morfologia dos aerogéis foi observada através de microscópio eletrônico de varredura, o volume geométrico das espumas foi determinado através da média das medições das alturas e diâmetros e a porosidade e densidade foram calculados a partir desses dados. Sendo assim, o objetivo desse estudo foi desenvolver um aerogel à base de nanocelulose, modificado com deposição de vapor, tornando-o hidrofóbico, para ser utilizado em derramamentos de óleo.

Palavras-Chave: Espumas de base biológica; Hidrofobicidade; Processo verde; Nanotecnologia;

Sustentabilidade; Produtos ecológicos.

ABSTRACT

The transition to a promising future bioeconomy increases the demand on materials from renewable sources. Nanocelluloses are sustainable and biocompatible raw materials with a high level of renewability. Bio-based foams, besides being biocompatible, are lightweight porous materials with a high specific surface area and good physical and mechanical properties. Oil spills are a constant problem for the environment, so water-repellent aerogels can be used as separation agents for the water/oil system. The nanocellulose suspension was obtained from microfibrillation of a commercial cellulose card. Subsequently it was frozen, lyophilized and the foams formed were treated by the vapor deposition method with methyltrimethoxysilane. The morphology of the aerogel was observed by scanning electron microscope. The foams geometric volume was determined by the average of heights and diameters measurements and the porosity and density were calculated from these data. Thus, the aim of this study was to develop a vapor deposition modified nanocelulose-based aerogel, making it hydrophobic for oil spills use.

Keywords: Bio-based foams; Hydrophobicity; Green process; Nanotechnology; Sustainability; Eco-friendly products.

BIOAEROGÉIS HIDRORREPELENTES À BASE DE NANOCELULOSE

1 INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO

As nanoceluloses são matérias primas sustentáveis, biocompatíveis e, principalmente, com alto grau de renovabilidade, demonstrando que a natureza pode ser vista como uma fonte quase inesgotável para a próxima geração de nanomateriais (MORAN-MIRABAN; CRANSTON, 2015).

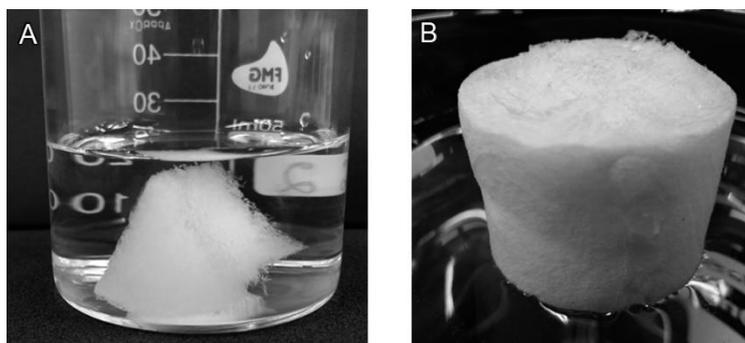
A transição para uma futura e promissora bioeconomia aumenta a exigência sobre materiais advindos de fontes renováveis (BRAS et al., 2013). A grande promessa da nanotecnologia decorre de que o uso de matéria nanoestruturada pode resultar em materiais, tecnologias, ou dispositivos mais eficientes e com propriedades superiores, sempre respeitando o meio ambiente (MORAN-MIRABAN; CRANSTON, 2015).

A nanocelulose ou celulose nanofibrilada (CNF), exibe diâmetros na faixa do nanômetro e comprimentos de até vários micrômetros (TURBAK et al., 1983). Seu uso generalizado, deve-se principalmente, devido às intrínsecas e exclusivas propriedades físicas, químicas e mecânicas, que surgem da organização hierárquica da estrutura da fibra vegetal (MORAN-MIRABAN; CRANSTON, 2015), sendo considerada como um produto natural de alto desempenho.

Os aerogéis nanocelulósicos, além de biocompatíveis, são materiais leves, porosos e com alta área de superfície específica. Produzidos quando o meio líquido é congelado em um processo de auto montagem e, posteriormente sublimado, substituído por ar, preservando a estrutura tridimensional (3D) da rede emaranhada de CNF (ROJAS et al., 2014; EDWARDS et al., 2016; NECHYPORCHUK et al., 2016).

Nos últimos anos, a fabricação de superabsorventes para derramamentos de óleos tem sido foco de estudos, todos em busca de eficácia e baixo custo (SUN et al., 2015). Para tal, esse material deve flutuar na superfície da água (Figura 1). Assim, os aerogéis hidrorrepelentes podem ser indicados para procedimentos na limpeza de derramamentos de óleo e para qualquer processo que necessite a reciclagem e separação do sistema água/óleo.

Figura 1- A- aerogel sem tratamento por deposição de vapor e, B- com tratamento de silanização.



Fonte: os autores.

Sendo assim, o objetivo desse estudo foi desenvolver um aerogel à base de nanocelulose, modificado com deposição de vapor, tornando-o hidrofóbico, com boas propriedades físicas e mecânicas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A nanocelulose (CNF) foi produzida a partir de um cartão de polpa celulósica kraft branqueada, submetido à microfibrilação em moinho de pedras, como resultado da ação mecânica dos discos em elevada abrasão e alta velocidade. As suspensões foram preparadas de acordo com a metodologia e protocolo adaptados de Dufresne et al. (2012). As suspensões (3% sólidos e 97% água destilada) foram misturadas, resfriadas e congeladas para posterior liofilização. Aerogéis produzidos em seis repetições.

A água foi removida das amostras por sublimação, sem atingir o estado líquido, em um liofilizador da marca Terroni, modelo Fauvel LH-2000/3 durante 60 horas, temperatura de $-4,5^{\circ}\text{C}$. e pressão, aproximada, de 0,5 Bar.

A morfologia das espumas foi observada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEGA3 e com tensão de aceleração de 20 KV.

O volume geométrico das espumas liofilizadas foi determinado através da média de três medições da altura e do diâmetro, assumindo-se que as espumas apresentavam perfeita forma cilíndrica.

Os aerogéis foram silanizados pelo método de deposição de vapor. As amostras foram posicionadas em um frasco de vidro de 250mL onde estavam acondicionados dois microtubos, um com 1mL de água e o outro com 1 mL de metiltrimetoxisilano (Sigma-Aldrich). O frasco foi selado e levado para estufa a 70°C . durante 2h. Após esse período o sistema foi colocado sob vácuo a 60°C para evaporação do produto que não reagiu.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Em concentração de 3% de celulose nanofibrilada, houve a estabilização da suspensão devido a formação de um gel viscoso. Nechyporchuk et al. (2016), citam que a alta viscosidade é resultante da elevada capacidade de absorção de água pela celulose.

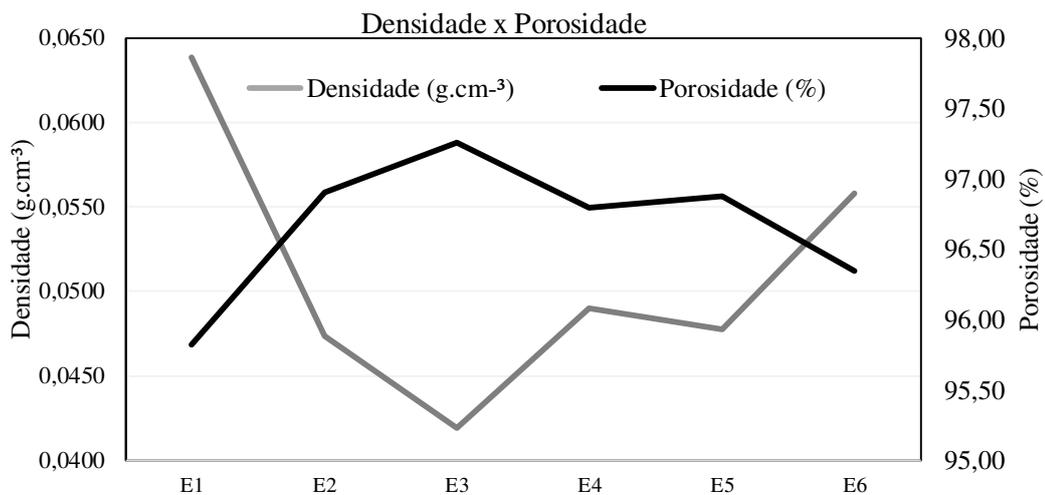
Figura 2- Gel de nanocelulose em concentração de 3%.



Fonte: os autores.

Espumas de nanocelulose extremamente leves e porosas foram preparadas por secagem do solvente pelo método de liofilização. Os aerogéis apresentaram densidade média de $0,0509\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e porosidade média de 96,65% (Figura 3).

Figura 3- Relação densidade x porosidade dos aerogéis.



Fonte: os autores.

Os aerogéis de nanocelulose mostraram-se altamente repelentes às gotas de água (Figura 4). As microgotas ficaram depositadas na superfície do aerogel.

Figura 4- Microgota na superfície do aerogel.



Fonte: os autores.

Em testes, o aerogel pôde ser mergulhado sucessivamente em água sem absorção significativa (Figura 5), demonstrando a hidrofobicidade da espuma e sua capacidade de repelir solventes polares.

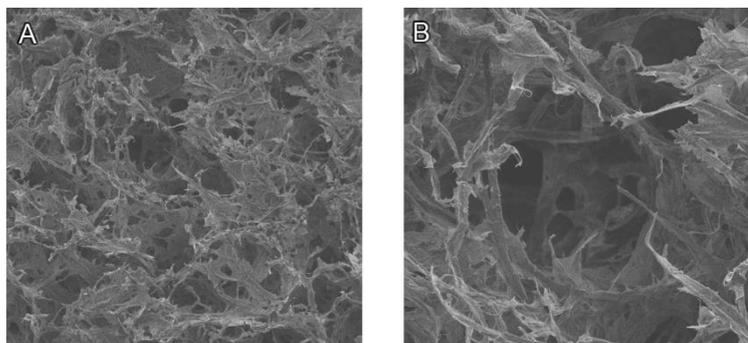
Figura 5- Aerogel imerso em água.



Fonte: os autores.

As Figura 6, revela uma estrutura macroporosa e uma sub estrutura mesoporosa, com poros no intervalo de nanômetros. A ordem hierárquica é aleatória, devido à auto montagem do sistema durante o processo de congelamento e liofilização das espumas. Para Ragauskas et al. (2012), as estruturas porosas e os poros são uma réplica dos cristais formados pelo solvente e sublimados durante o processo de liofilização.

Figura 6- Micrografia do aerogel. A- aumento de 150x e, B- aumento de 500x, detalhe da estrutura.



Fonte: os autores.

4 CONCLUSÕES:

- Através do processo de congelamento e liofilização, produziu-se aerogéis arranjados em micro, meso e macro poros, ou seja, estruturas extremamente leves.
- Os aerogéis ultraleves apresentaram densidade média de $0,0509\text{g.cm}^{-3}$ e porosidade média de 96,65%;
- Todas as características avaliadas nesse estudo foram relevantes para a aplicação prática dessa espuma como um aerogel hidrorrepelente.

5 LIMITAÇÕES:

- Os desafios técnicos estão relacionados à produção de bioaerogéis com características comparáveis aos produtos encontrados no mercado (derivados do petróleo);
- Obviamente, uma barreira está relacionada aos desafios financeiros, quanto à produção em larga escala desses polímeros biodegradáveis.
- Outro impasse é a integridade física e o teste de eficácia em grandes derramamentos de óleos.

6 RECOMENDAÇÕES DE ESTUDOS:

- Possíveis formulações da concentração de nanocelulose e testes com outros métodos de deposição de vapor;
- Capacidade e reciclagem e reutilização do aerogel;
- Estudos de possível toxicidade do aerogel silanizado em ambiente aquático.

6 REFERÊNCIAS:

- BRAS, J.; MISSOUM, K.; BELGACEM, M. N. Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. **Materials**. Volume 6, p. 1745-1766, 2013.
- DUFRESNE, A. LIN, N.; BRUZZESE, C. TEMPO-Oxidized Nanocellulose Participating as Crosslinking Aid for Alginate-Based Sponges. **ACS Applied Materials & Interfaces**. 4 (9), p. 4948–4959, 2012.
- EDWARDS, J. V.; FONTENOT, K. R.; PREVOST, N. T.; PIRCHER, N.; LIEBNER, F.; CONDON, B. D. Preparation, Characterization and Activity of a Peptide-Cellulosic Aerogel Protease Sensor from Cotton. **Sensors**. 16, 1789, 2016.
- MORAM-MIRABAN, J. M.; CRANSTON, E. D. Cellulose nanotechnology on the rise. **Industrial Biotechnology**. Volume 11, Issue 1, p. 14-15, 2015.
- NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**. Volume 93, p. 2–25, 2016.
- RAGAUSKAS, A. J.; SANDEEP, N. S.; ZHU, J. Y.; DENG, Y. Hydrogels Prepared from Cross-Linked Nanofibrillated Cellulose. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**. 2 (4), p. 772–780, 2014.
- ROJAS, O. J.; SALAS, C.; NYPELO, T.; ABREU, C. R.; CARRILLO, C. Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. Issue 5, Volume 19, p. 383-396, 2014
- SUN, R.; WANG, S.; PENG, X.; ZHONG, L.; TAN, J.; JING, S.; CAO, X.; CHEN, W.; LIU, C. An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup. **Journal of Materials Chemistry A**. 3, p. 8772–8781, 2015.
- TURBAK, A. F; SNYDER; F. W, SANDBERG, K. R. 1983. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses and commercial potential. **Journal of Applied Polymer Science**. 37:815–827.