



Modificação Química da Celulose Para Utilização Como Adsorvente de Óleos Hidrofóbicos

Matheus V. G. Zimmermann^{1*}, Ademir J. Zattera², Ruth M. C. Santana¹

¹Programa de Pós Graduação em Minas, Metalurgia e Materiais (PPGE3M/ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) (*matheus.vgz@gmail.com)

²Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias /Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Resumo

A crescente exploração do petróleo em ambientes marinhos, adjuntos a descoberta do pré-sal, traz como preocupação potenciais desastres ambientais causados por derramamento do petróleo em ambientes marinhos. Neste sentido, vários materiais estão sendo desenvolvidos e estudados para minimizar os impactos ambientais causados por estes derramamentos de óleos. Entre estes materiais, o uso de adsorventes tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes na separação e coleta do óleo do meio aquoso. Este trabalho apresenta uma metodologia alternativa para hidrofobização da celulose e sua aplicação como adsorvente de óleos em ambientes aquáticos. A modificação química da celulose ocorreu via funcionalização com metacrilato de glicidila (GMA) e estearina. Os resultados demonstram aumento da hidrofobicidade da celulose para 87%, com alta capacidade de adsorção de óleos, porém a eficiência da taxa de adsorção tende a diminuir com a diminuição da viscosidade do óleo adsorvido.

Palavras-chave: Celulose, tratamento hidrofóbico, adsorventes.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

Chemical Modification of Cellulose to Use as Adsorbent of Hydrophobic Oils

Abstract

The increasing of oil exploration in marine environments, combined with the discovery of pre-salt, is a concern because the potential of an environmental disaster caused by oil spills in marine environments. In this sense, various materials are being developed and studied to minimize the environmental impacts caused by these oil spills. Among these materials, the use of adsorbents has appeared as a great potential technique for the treatment of wastewater in the oil separation and collection from the aqueous solution. This paper presents an alternative methodology for cellulose hydrophobization and their use as an adsorbent of oils in water environments. The chemical modification of the cellulose occurred with glycidyl methacrylate (GMA) and stearin. The results demonstrate an increasing of hydrophobicity to 87% of cellulose treated and with a high capacity for oils adsorption, but the efficiency of adsorption rate tends to decrease with the adsorbed oil viscosity decreasing.

Key words: Cellulose, hydrophobic treatment, adsorbents.

Theme Area: Environmental technologies



1 Introdução

A contaminação de ambientes marinhos por óleos tem sido frequentemente reportada com a expansão da exploração do petróleo em ambientes marinhos e transporte aquático dos produtos petrolíferos. Desastres envolvendo derramamento de óleos trazem desastrosas consequências ao ambiente, saúde humana, economia e gestão dos recursos não renováveis. A Figura 1 apresenta imagens da contaminação de ambientes marinhos causado pelo petróleo.

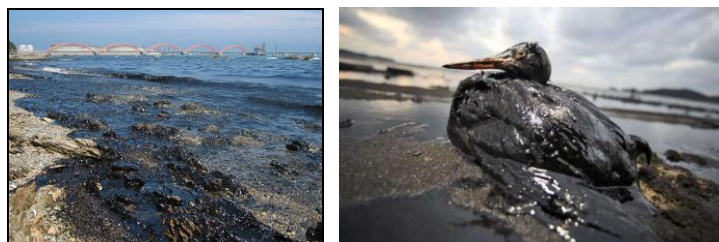


Figura 1: Foto do litoral do Golfo do México atingido pelo derramamento de petróleo e foto de uma ave marinha atingida pelo derramamento (ENVIRONMENT, 2013).

Nos últimos anos o processo de adsorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais. Neste contexto, vários materiais têm sido estudados como adsorventes para recuperação de óleos em ambientes marinhos e minimizar os impactos ambientais causados pelos mesmos (LI et al., 2013). Atualmente, os principais materiais utilizados como adsorventes na recuperação de óleos em derramamento marinhos são classificados em três categorias: inorgânicos naturais (lã de vidro, argilas e perlita) orgânicos naturais (fibras vegetais, musgo de turfa *Sphagnum*, celulose modificada) e sintéticos (mantas de polipropileno e espumas de poliuretano) (ADEBAJO, 2003; PAYNE, 2012; DUONG & BURFORD, 2006).

Nos últimos anos, a modificação da estrutura química da celulose está sendo bastante pesquisada para promover propriedades específicas de interesse, seja no uso como um adsorvente de óleos hidrofóbico ou agente de reforço no desenvolvimento de compósitos poliméricos (STENSTAD *et al.*, 2007).

A celulose (Figura 2) é um homopolissacarídeo linear constituído por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações glicosídicas. Cada unidade repetitiva contém três grupos de hidroxila que conferem à celulose alto caráter hidrofílico e capacidade em formar ligações com hidrogênio, que governam não só as suas propriedades físicas, como também o empacotamento cristalino. Em geral, a celulose é o componente de maior concentração nas fibras vegetais e é responsável pela resistência, rigidez e estabilidade dimensional à parede celular das espécies vegetais (HON, 2000; KABIR *et al.*, 2012).

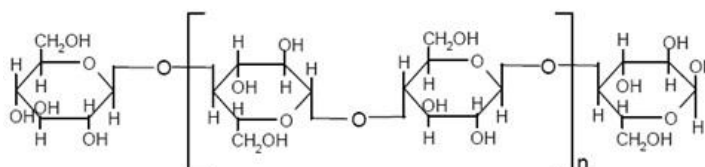


Figura 2: Estrutura química da celulose (HON, 2000).

Os principais tratamentos químicos para hidrofobização da celulose incluem reações de alquilação com substituições dos grupos hidroxilas por grupos apolares. Entre os principais reagentes utilizadas para hidrofobização da celulose destacam-se: anidrido acético (CHUNG



A avaliação da porcentagem de hidrofobicidade foi realizada de acordo com a metodologia apresentada por Brum *et. al.*, (2012), onde $1,0 \pm 0,01$ g de celulose foi colocada em um funil de separação com 20 mL de água. Em seguida, 20 mL de hexano foram adicionados e o funil foi agitado durante 3 minutos. Após a agitação, o funil foi colocado em repouso por 5 minutos. A fase aquosa foi retirada e o material transferido foi seco e pesado. O ensaio foi feito em triplicata e o grau de hidrofobicidade foi calculado de acordo com a Equação 1 (BRUM, 2012):

$$H(\%) = \left(\frac{\text{massa}_{\text{final}}}{\text{massa}_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

O ensaio de adsorção de óleos em meio aquoso foi realizado com três tipos de óleos de diferentes viscosidades: óleo diesel (viscosidade $3,5 \text{ mm}^2/\text{s}$), óleo de soja (viscosidade $64 \text{ mm}^2/\text{s}$) e óleo SAE 90 (viscosidade $201 \text{ mm}^2/\text{s}$). Nos óleos foi adicionada uma pequena quantidade de corante vermelho rubi para melhor visualização dos resultados. Em um béquer com solução de 100 mL de água foi adicionado 20, 40 e 60 mL de óleo, e a quantidade de celulose modificada adicionada foi 1 g. O ensaio ocorreu com agitação manual, por 10 min. e temperatura de 20°C . A amostra de celulose foi retirada da solução e colocada sob uma malha de inox para escoamento do excesso de óleo por 10 min. Após, a amostra foi pesada para calcular a quantidade de óleo retida na amostra. A eficiência da adsorção foi calculado pela Equação 2:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(M_{\text{final}} - M_{\text{adsorbente}})}{M_{\text{óleo}}} \times 100 \quad (2)$$

3 Resultados

A reação de funcionalização da celulose com GMA foi desenvolvida como uma metodologia para compatibilização de fibras polares e matrizes apolares no desenvolvimento de compósitos poliméricos (PRACELLA, 2010). Partindo deste contexto, neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia alternativa para hidrofobização da celulose, funcionalizando com GMA e estearina. A análise química estrutura por FTIR da celulose pura e funcionalizada é apresentada na Figura 5.

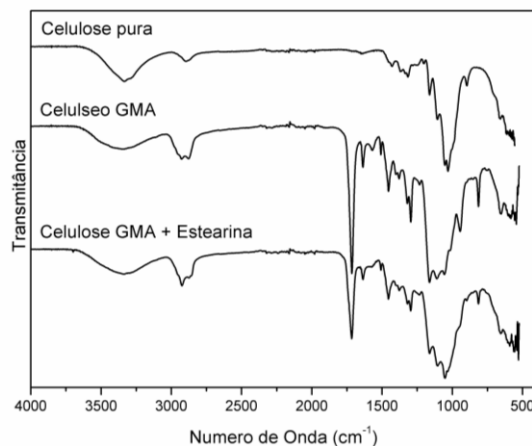


Figura 5: FTIR da celulose, celulose funcionalizada com GMA e estearina



A redução da intensidade da banda 3500 cm^{-1} , relacionado à hidroxila (OH), é uma indicação da reação de substituição da hidroxila pelo GMA. A celulose modificada com GMA, em comparação a celulose pura, apresentou as bandas adicionais em: 1715 cm^{-1} referente à carbonila (C=O), aumento da intensidade das bandas 2926 e 2839 cm^{-1} relacionadas a grupamentos CH e CH_2 e 810 cm^{-1} relacionado à $\text{RC}=\text{CH}$.

Os resultados do teste de hidrofobicidade da celulose pura indicaram resultados de 0% de hidrofobicidade para a celulose pura, $35 \pm 5\%$ para a celulose funcionalizada com GMA e $87 \pm 3\%$ para a celulose funcionalizada com GMA e reagida com estearina.

O ensaio de adsorção de óleos, representados na Figura 6 e apresentado na Tabela 1.

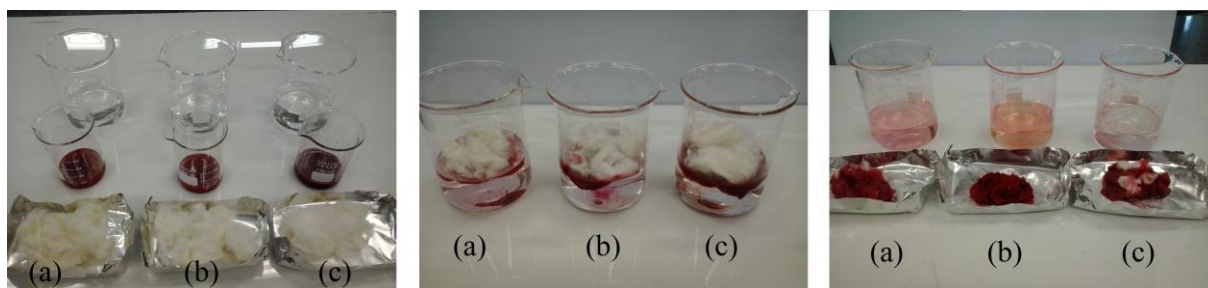


Figura 6: Ensaio de adsorção de óleos em ambiente aquático em (a) óleo de soja, (b) diesel e (c) óleo SAE 90.

Tabela 1: Peso do adsorvente de celulose modificada (1g) + óleo absorvido (g) após ensaio de adsorção em ambiente aquático.

Tipo de Óleo	Quantidade de Óleo (g) em 100 mL de água		
	20	40	60
Diesel	$17,2 \pm 2,1$	$20,5 \pm 4,3$	$24,1 \pm 8,1$
Óleo de Soja	$21,6 \pm 0,5$	$30,2 \pm 3,5$	$31,5 \pm 5,2$
Óleo SAE 90	$23,3 \pm 0,9$	$41,8 \pm 1,1$	$54,0 \pm 1,2$

Tabela 2: Eficiência da adsorção (%) em relação ao tipo de óleo e concentração.

Tipo de Óleo	Quantidade de Óleo (g) em 100 mL de água		
	20	40	60
Diesel	$81 \pm 10,5$	$65 \pm 10,7$	$38 \pm 13,5$
Óleo de Soja	$103 \pm 2,5$	$73 \pm 8,7$	$50 \pm 8,7$
Óleo SAE 90	$111 \pm 4,5$	$102 \pm 2,7$	$88 \pm 2,0$

Duong & Burford, 2005 relatam que com o aumento da viscosidade do óleo, maior é a taxa de adsorção e retenção do óleo no adsorvente. Nos resultados de adsorção de óleos apresentados nas Tabelas 1 e 2, a maior taxa de adsorção de óleo é também observada com o aumento da viscosidade do óleo. A eficiência de adsorção do óleo mais viscoso SAE 90 foi maior entre os óleos analisados, mesmo a altas concentrações. Já os óleos de soja (média viscosidade) e diesel (baixa viscosidade) a eficiência de adsorção foi menor em maiores concentrações de óleo.



4 Conclusões

A modificação da celulose com funcionalização de GMA e estearina mostrou-se um método alternativo e eficiente na modificação da hidrofobicidade da celulose e um potencial produto na aplicação como adsorvente de óleos em ambientes marinhos. Pela análise de FTIR, a diminuição da banda 3500 cm^{-1} , aumento da intensidade das bandas 2926 e 2839 cm^{-1} e surgimento de bandas em 1715 e 810 cm^{-1} são indicativos da reação entre a celulose e o GMA. A eficiência da adsorção de óleos pela celulose/GMA/estearina está relacionada com a viscosidade do óleo, sendo que esta eficiência aumenta com o aumento da viscosidade do óleo.

Referências

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M.N.; DUARTE, A.P.; SALAH, A.B.; GANDINI, A. Modification of Cellulosic Fibres With Functionalised Silanes: Development of Surface Properties. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 24, 43-54, 2004.

ADEBAJO, M.O.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; CARMODY, O.; KOKOT, S. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, 10, p. 159–170, 2003

BAIARDO, M.; FRISONI, G.; SCANDOLA, M.; LICCIARDELLO, A. Surface Chemical Modification of Natural Cellulose Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 38-45, 2002.

BRUM, S.S.; OLIVEIRA, L.C.A; BIANCHI, M. L.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.K.; CARVALHO, K.T.G. Síntese de Acetato de Celulose a partir da Palha de Feijão Utilizando N-bromossuccinimida (NBS) como Catalisador. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 22, 5, p. 447-452, 2012.

DUONG, H.T.T.; BURFORD, R.P. Effect of Foam Density, Oil Viscosity, and Temperature on Oil Sorption Behavior of Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, P. 360–367, 2006.

ENVIRONMENT, Derramamento de óleo - uma Catástrofe Ambiental, Out 2013. Disponível em: <http://ambientaleng.blogspot.com.br/2011/01/derramamento-de-oleo-uma-catastrofe.html>. Acesso em 04 de outubro de 2013.

HON, D.N.S. **Wood and cellulosic chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2000.

KABIR, M. M.; WANG, H.; LAU, K. T.; CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fiber reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B*, vol. 43, p. 2883-2892, 2012.

LI, J.; LOU, M.; ZHAO, C.J.; LI, C.Y.; WANG, W.; ZU, Y.G.; FU, Y.J. Oil removal from water with yellow horn shell residues treated by ionic liquid. *Bioresource Technology*, 128, p. 673-678, 2013.



PAYNE, K.C.; JACKSON, C.D.; AIZPURUA, C.E.; ROJAS, O.J.; HUBBE, M.A. Oil Spills Abatement: Factors Affecting Oil Uptake by Cellulosic Fibers. *Environmental Science & Technology*, 46, p. 7725-7730, 2012.

PRACELLA, M., HAQUE, M. M.U.; ALVAREZ, V. Compatibilization and Properties of EVA Copolymers Containing Surface-Functionalized Cellulose Microfiber. *Macromolecular Materials*, 295, p. 949-957, 2010.

STENSTAD, P.; ANDRESEN, M.; TANEM, B.S.; STENIUS, P. Chemical Surface Modifications of Microfibrillated Cellulose. *Cellulose*, 15, 35-45, 2008.