



Aerogéis de Sílica Modificados Organicamente para Remoção de Poluentes de Água

Luísa Durães

Universidade de Coimbra, CIEPQPF, Departamento de Engenharia Química – Portugal



Fundação
para a Ciência
e a Tecnologia



REPÚBLICA
PORTUGUESA
MINISTRO DA CIÊNCIA,
TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



1

Conteúdo

Sol-gel – conceitos gerais

Aerogéis Nativos & ORMOSIL

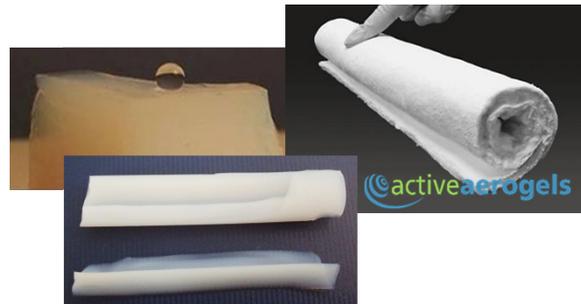
Preocupações ambientais

Aerogéis de sílica como adsorventes

- i. Sorção de VOCs
- ii. Remoção de metais pesados
- iii. Remoção de fármacos

Desafios futuros

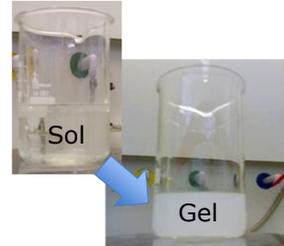
Agradecimentos



2

Sol-gel – conceitos gerais

- **Sol** – dispersão de partículas coloidais em um líquido, pequenas o suficiente para permanecerem em suspensão por movimento browniano
- **Gel** – corpos viscoelásticos, com uma estrutura de poros de tamanho submicrométrico, consistindo em pelo menos duas fases – rede sólida e uma fase líquida nela retida.



- **Aerogel** – materiais sólidos nanoestruturados altamente porosos derivados de géis, em que a fase de preenchimento dos poros é um gás e cujas propriedades/estrutura não são significativamente afetadas pela remoção de agentes de intumescimento.



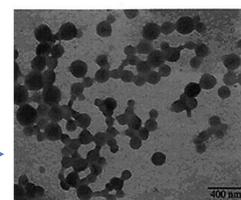
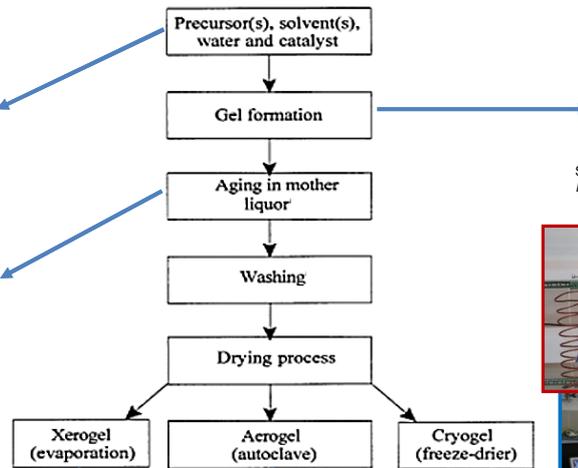
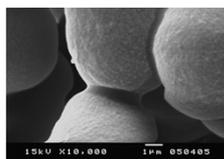
<http://www.aerogel.org>
<http://www.buyaerogel.com>

Vareda et al., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 258 (2018) 211.

3

Sol-gel – conceitos gerais

Principais etapas sol-gel



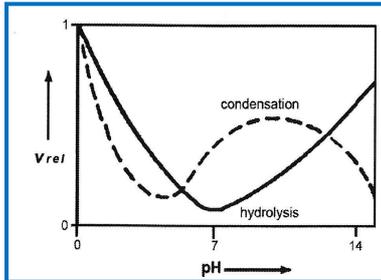
Soleimani Dorcheh and Abbasi, *Journal of Materials Processing Technology*, 199 (2008) 10.



4

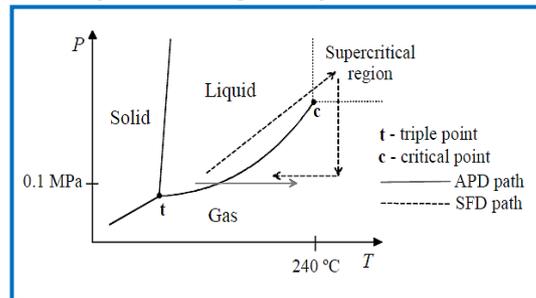
Controlo do process – cruzando todas as etapas

Controlo da síntese por pH



Soleimani Dorcheh and Abbasi, *J. Mater. Process. Technol.*, 199 (2008) 10.

Etapa de secagem – passo crucial

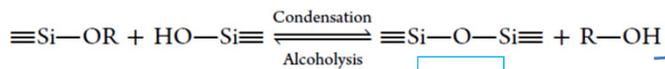
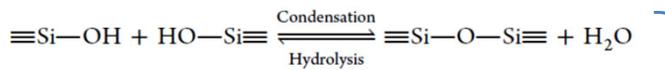
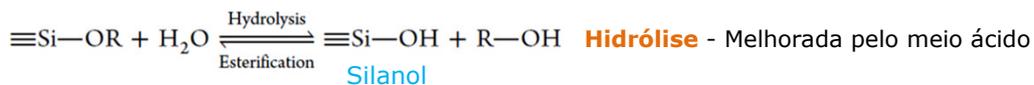


Durães et al., *Adv. Sci. Technol.*, 63 (2010) 41.

5

Aerogéis Nativos & ORMOSIL

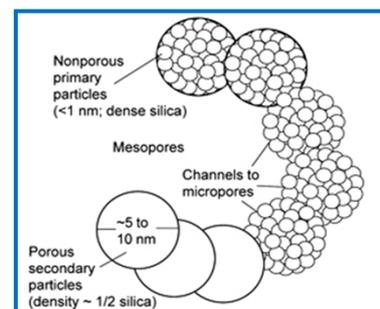
Química sol-gel de alcóxidos de silício



Ligações siloxano
(muito estáveis, até > 1000 °C)

Condensação - Melhorada por meio neutro ou alcalino

Policondensação ou Gelificação

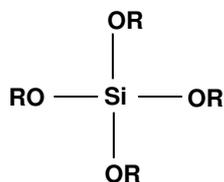


Maximiano et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 18905.
<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20050217168.pdf>

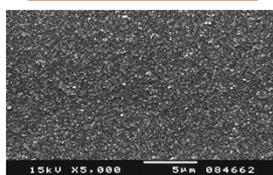
6

Aerogéis Nativos & ORMOSIL

Aerogéis nativos de sílica



R=metilo: TMOS
R=etilo: TEOS



Vantagens

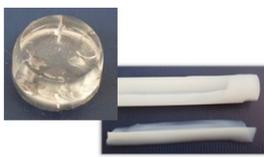
Baixa densidade
(100-350 kg.m⁻³)

Condutividade térmica reduzida
Superisolante (< 20 mW.m⁻¹K⁻¹)

Área de superfície muito alta
(500-1000 m².g⁻¹)

Elevada porosidade
(85-98%)

Transparente/Translúcido

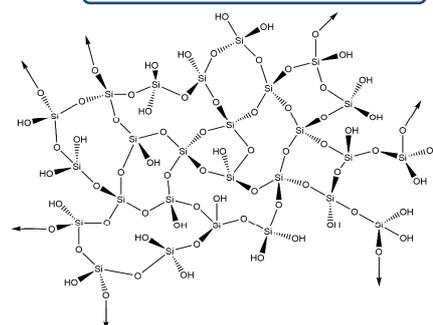


Desvantagens

Rígido

Frágil

Absorve humidade
i.e. deteriora com o tempo

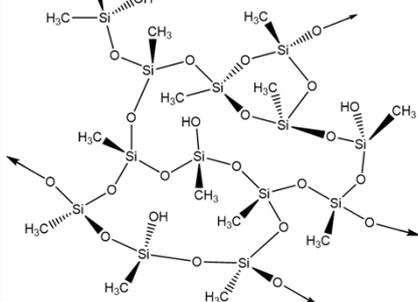
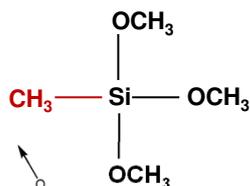


Rao et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 350 (2004) 216.
Aegerter, Leventis and Koebel, *Aerogels Handbook*, Springer, 2011.
Soleimani Dorcheh and Abbasi, *J. Mater. Process. Technol.*, 199 (2008) 10.
Maleki et al., *Microporous and Mesoporous Mater.*, 197 (2014) 116.

7

Aerogéis Nativos & ORMOSIL

Aerogéis de sílica modificados organicamente (ORMOSIL) – exemplo do MTMS



Vantagens

Densidade muito baixa (40-50 kg.m⁻³)

Condutividade térmica baixa
(~30-40 mW.m⁻¹K⁻¹)

Área de superfície elevada
(~500 m².g⁻¹)

Porosidade elevada (>95%)

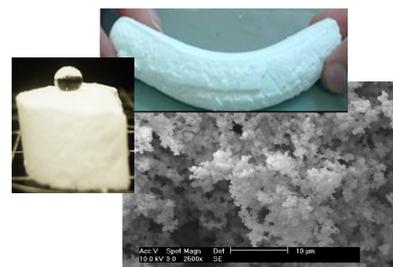
Hidrofóbico (>140°)

Flexível (módulo: 1-8 kPa)

Desvantagens

Não suporta elevadas cargas de tração/flexão

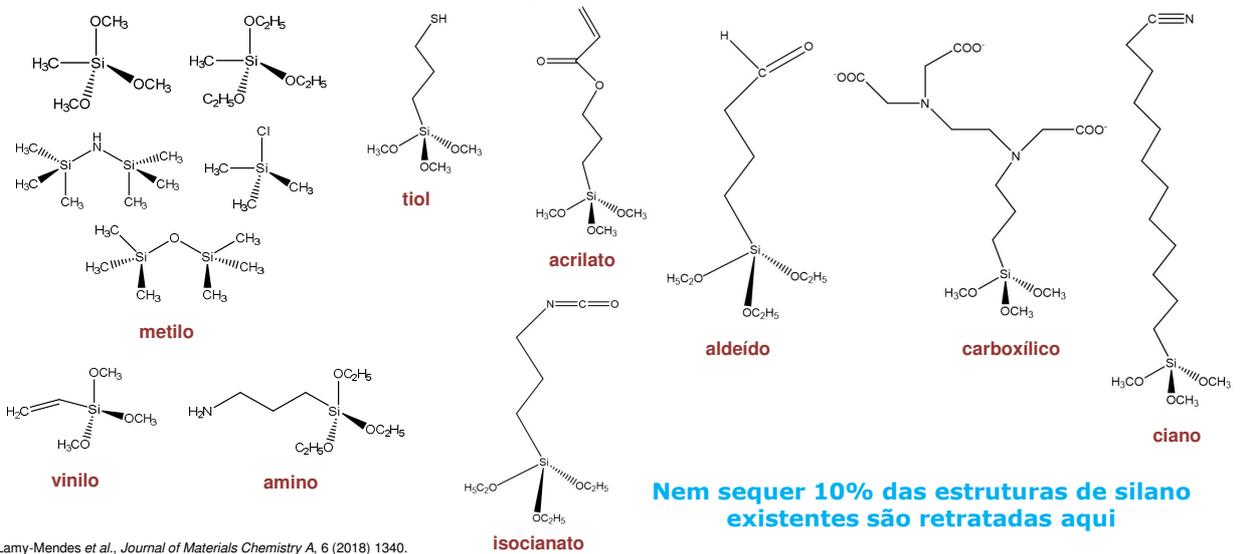
Opaco (branco)



Matias et al., *NanoStudies*, 7 (2013) 145.
Durrães et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12 (2012) 6828.

8

Aerogéis de sílica modificados organicamente (ORMOSIL) – alta diversidade de silanos



Lamy-Mendes et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 1340.

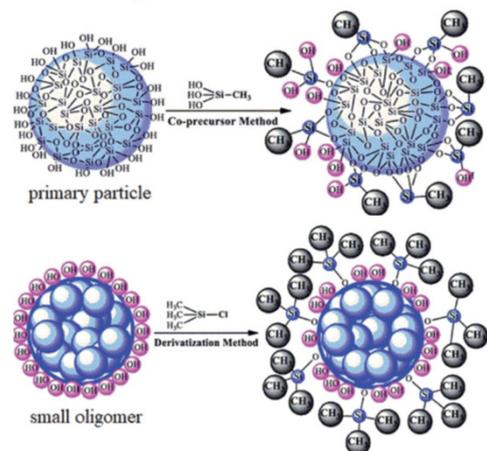
9

Aerogéis de sílica modificados organicamente (ORMOSIL) – modificação da sílica

Método co-precursor – Utilização de precursores de sílica modificados organicamente para a preparação de sol, sozinhos ou com um ortossilicato. É um método rápido e resulta na modificação orgânica geral e uniforme do gel.

Modificação da superfície (derivatização) do gel – O gel, já formado, é imergido em uma solução contendo uma mistura de solvente e o silano modificador. A transferência de massa dentro do gel ocorre por difusão, portanto são necessárias grandes quantidades de solvente e tempo (muito dispendioso). A química da superfície do gel pode não ser uniforme.

Modificação da superfície do aerogel – Um fluxo de vapor de um agente modificador de superfície é passado através do aerogel para modificá-lo.



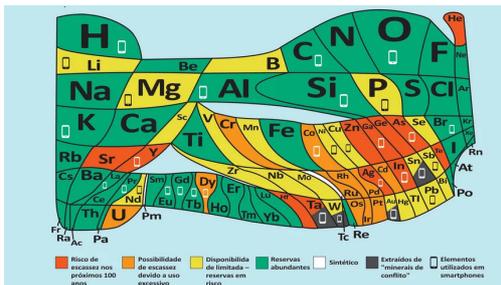
Quando o objetivo é a hidrofobização da superfície da sílica, geralmente com grupos $-CH_3$, é chamada de **silição**.

Lamy-Mendes et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 1340.
Linhares et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (2019) 22768.
Li et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 76 (2015) 138.

10

Desafio: Ar/água/solos limpos & economia circular

- **Meta de Ação Climática da UE para 2030**
 ≥ 40% de redução nas emissões de gases de efeito estufa
 (https://ec.europa.eu/clima)
- **Escassez de água potável é um dos desafios deste século**
 (https://www.unwater.org/)
- **Recuperação de elementos químicos em risco de depleção**

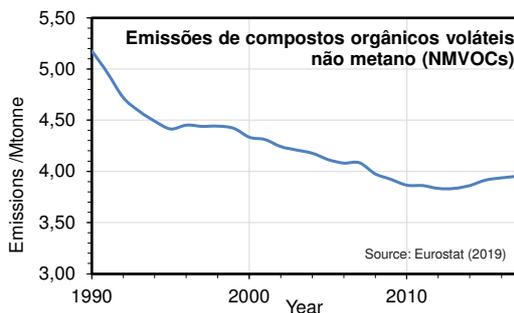


A tabela periódica da sustentabilidade foi redesenhada para mostrar os elementos de acordo com sua quantidade no Planeta.

Sociedade Portuguesa de Química/European Chemical Society – Sustainability periodic table; Campos, Visão, 29-01-2019, online: <http://visao.sapo.pt/actualidade/sociedade/2019-01-29-A-tabela-periodica-dos-poucos-sitos-em-que-o-potassio-das-bananas-aparece-ao-lado-do-litio-das-baterias>
 UN-Water, https://www.unwater.org/publication_categories/sdg-6-synthesis-report-2018-on-water-and-sanitation/

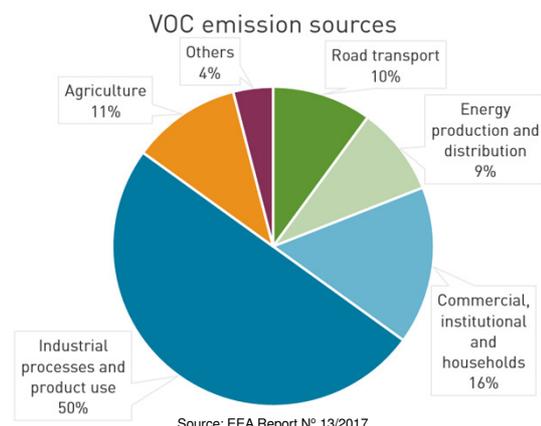
Aerogéis de sílica como adsorventes – Sorção de VOCs

Incidência e estratégias de remediação



Até 2030, as emissões de NMVOCs devem ser 13% inferiores do que em 2017 na UE

Problemas ambientais e perdas financeiras dos processos.
 Tóxicos e cancerígenos para a saúde humana.



Remoção

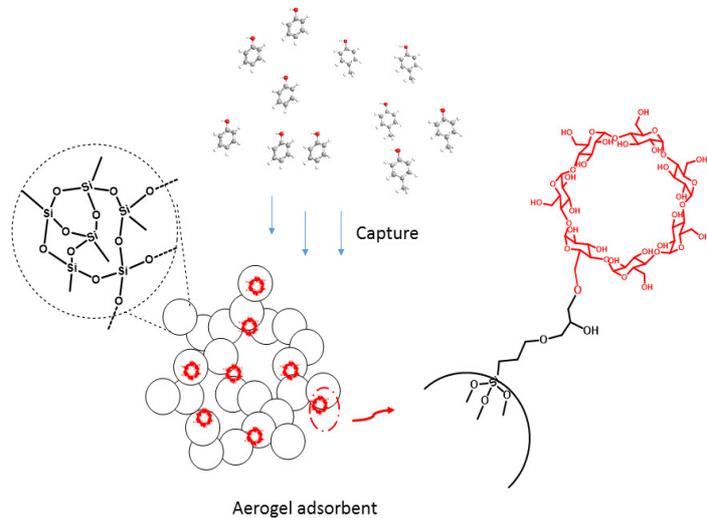


adsorção
 absorção
 condensação
 fracionamento de membrana

Adsorção de VOCs da água – o desafio do fenol

Várias indústrias liberam compostos fenólicos

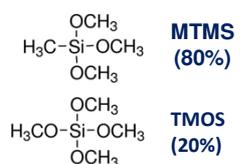
- Petroquímica
- Detergentes/limpeza
- Polímeros/borracha
- Farmacéutica
- Cortiça
- Azeite



Matias et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 84 (2017) 409.

13

Adsorção de VOCs da água – fenol e cresol



Ajuste de hidrofobicidade

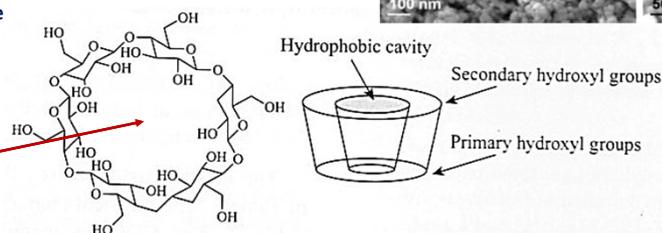


Modificador de superfície - anel epóxi como porção reativa

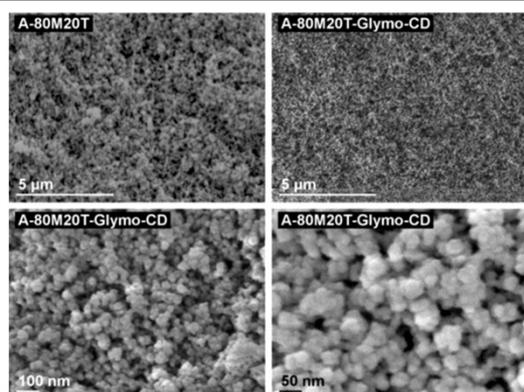


β-cyclodextrin

Oligossacarídeo cíclico com cavidade hidrofóbica



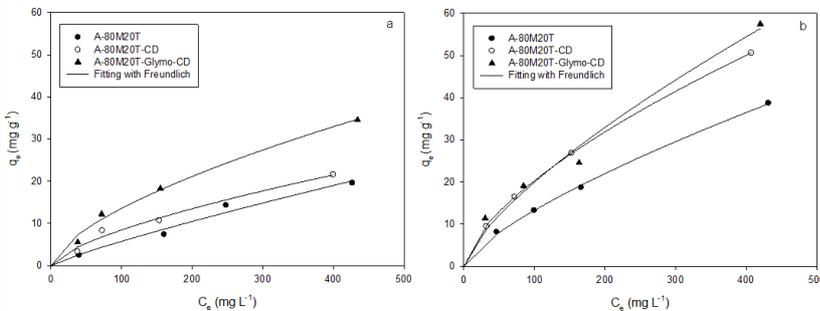
Anel aromático é aprisionado na cavidade



Matias et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 84 (2017) 409.

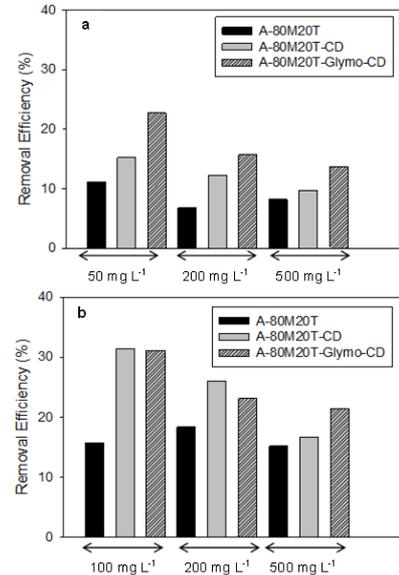
14

Adsorção de VOCs da água – fenol e cresol



Isotérmicas de equilíbrio de adsorção para a) fenol e b) p-cresol nos adsorventes indicados – **adsorção favorável**

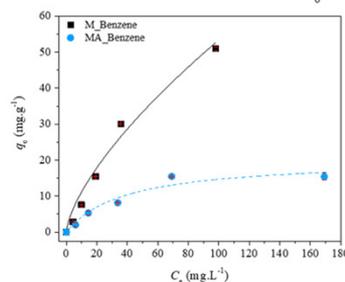
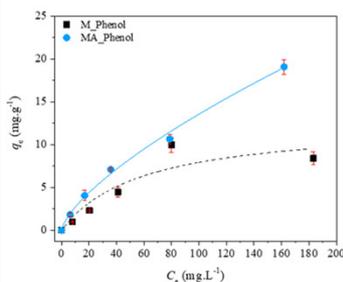
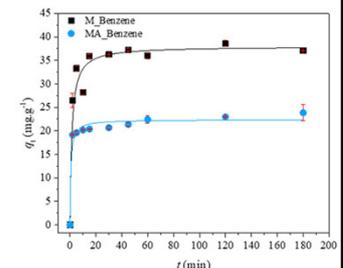
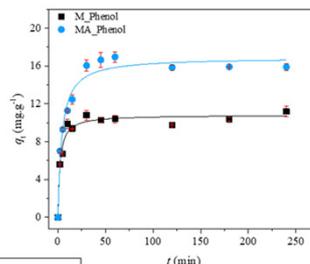
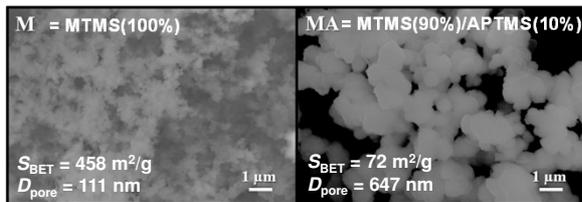
Eficiências de adsorção de remoção dos aerogéis para a) fenol e b) p-cresol em função das concentrações iniciais usadas nos testes de equilíbrio



Matias et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., 84 (2017) 409.

15

Adsorção de VOCs da água – fenol e benzeno



Processo de absorção rápida (o equilíbrio é alcançado em 30 min.)

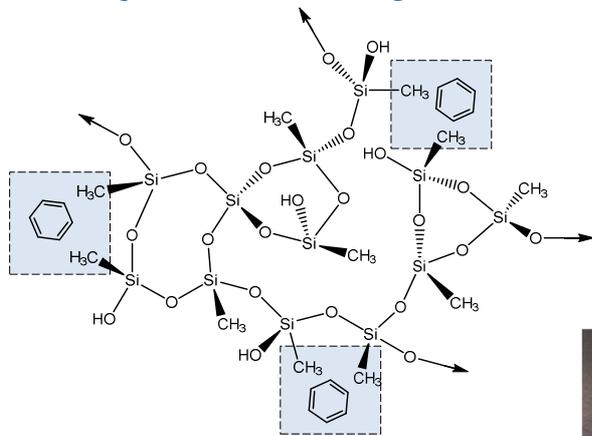
Adsorção favorável

Desempenho de acordo com o equilíbrio hidrofóbico/hidrofílico

Lamy-Mendes et al., Molecules, 24 (2018) 3701.

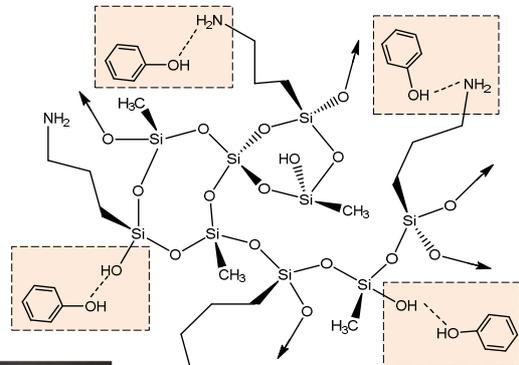
16

Adsorção de VOCs da água – fenol e benzeno



Interação hidrofóbica

Adsorvente à base de MTMS & benzeno



Modificação por amina

Pontes de hidrogénio

Adsorvente à base de MTMS/APTMS & fenol



Lamy-Mendes et al., *Molecules*, 24 (2018) 3701.

17

Derrames de óleo/petróleo – os aerogéis de sílica são úteis?

Aerogel MTMS

Ângulo de contato: 140°

Área de superfície: 427±11 m² g⁻¹

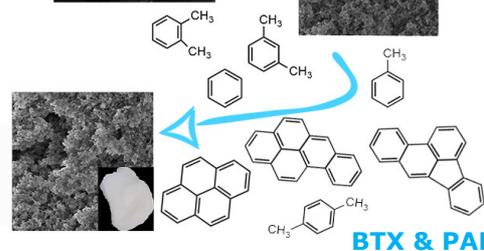
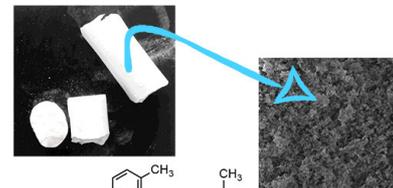
Densidade aparente: 86.1±7.7 kg m⁻³

Porosidade: 93%



2002
Derrame do petroleiro Prestige
Galiza
60 kton de petróleo

2010
Derrame de Petróleo BP
Golfo do México – EUA
Vista satélite

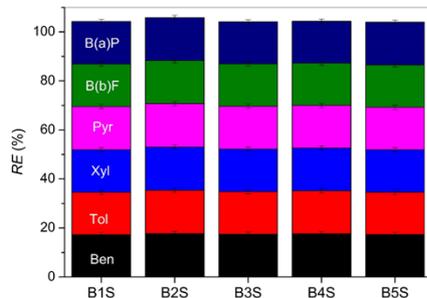


BTX & PAH

Matias et al., *NanoStudies*, 7 (2013) 145.
Durães et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12 (2012) 6828.
Filho et al., *Colloid Surf. A*, 520, 2017, 550-560.

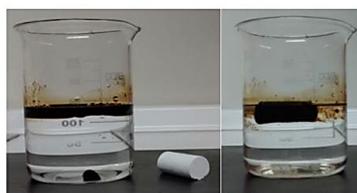
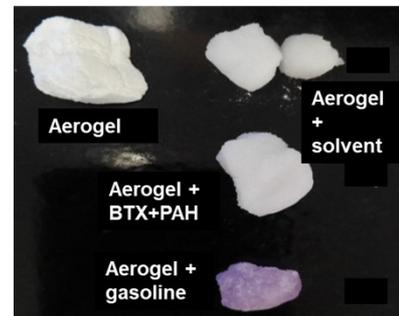
18

Derrames de óleo/petróleo – os aerogéis de sílica são úteis?



Remoção simultânea de hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos por MTMS-aerogel, a 25°C

Colaboração com Prof. Artur Valente



Removal capacity		
Aeroflex §	Activated Carbon	Cabot Nanogel®
1:10	1:1.3	1:2.8*

*Removal of emulsified oil from water - Wang et al. Powder Technology 203 (2010) 298-309



activeaerogels

Wang et al., Powder Technol., 203, 2010, 298-309.
Filho et al., Colloid Surf. A, 520, 2017, 550-560.

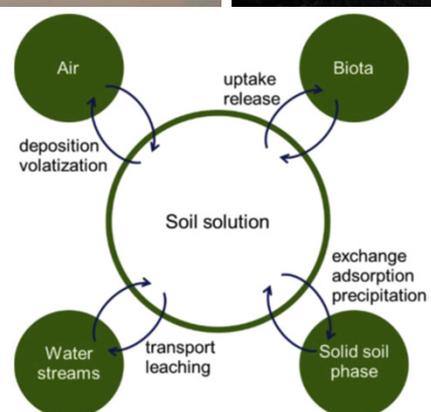
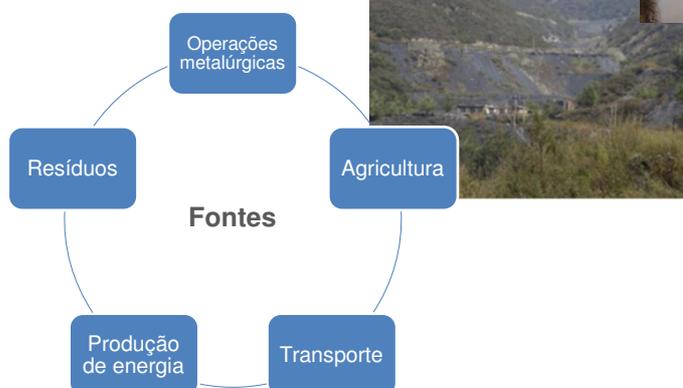
Active Aerogels & University of Coimbra, Patent WO 2015016730 A2, 2015.

§ Aerogel de MTMS da Active Aerogels

19

Fontes e efeitos

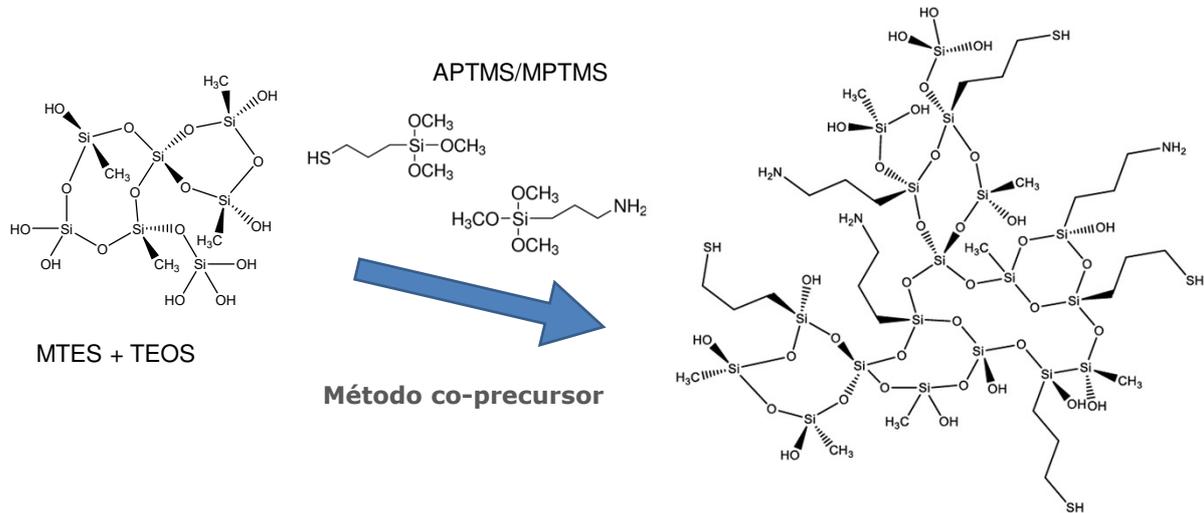
- Os metais pesados são elementos químicos de ocorrência natural
- Alguns são micronutrientes – essenciais para os organismos vivos
- Poluentes não degradáveis e persistentes
- Biodisponíveis, levando à bioacumulação
- Tóxicos para organismos vivos



Vareda et al., J. Environ. Manag., 246 (2019) 101.
Vareda et al., Adv. Colloid Interface Sci., 289 (2021) 102364.

20

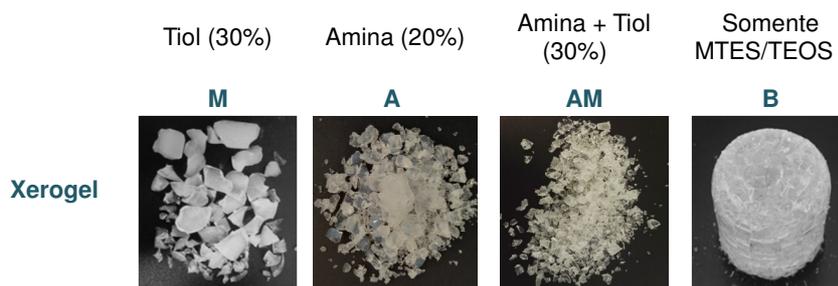
Redes de sílica modificada por amina e tiol para captura de metais pesados



Vareda & Durães, *Environ. Technol.*, 40(4) (2019) 529.

21

Redes de sílica modificada por amina e tiol para captura de MP



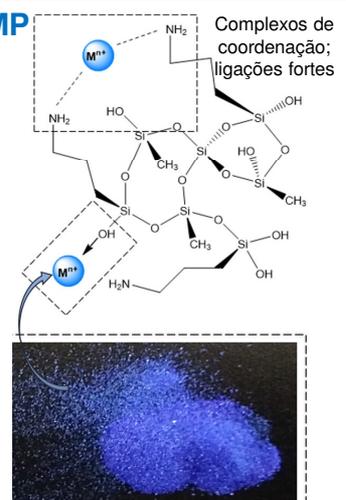
$S_{BET} / m^2 \cdot g^{-1}$

700 **28** **2** 759

Grupos de amina resultam em uma diminuição significativa de área de superfície e dificuldade em LTSCD

Remoção de metais pesados ($mg \cdot g^{-1}$)				
	X_M	X_A	X_AM	X_B
Cu	99.3	124.2	139.9	14.8
Pb	48.0	124.2	125.1	23.3

No adsorvente com funcionalidades mistas, a porção amina determina a capacidade de adsorção

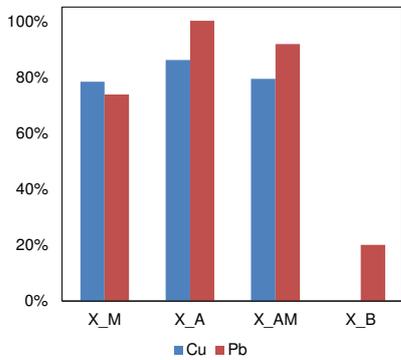


Os grupos amina atuam como bases de Lewis e os cátions metálicos atuam como ácidos de Lewis.

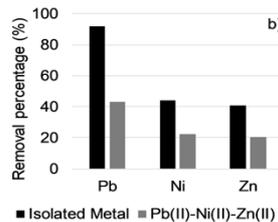
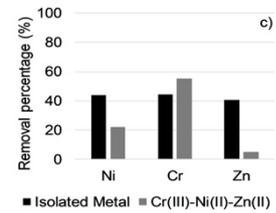
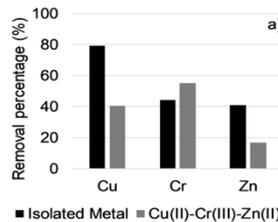
Vareda & Durães, *Environ. Technol.*, 40(4) (2019) 529. Lamy-Mendes et al., *Molecules*, 24 (2018) 3701.

22

Redes de sílica modificada por amina e tiol para captura de metais pesados



Percentagem de remoção de Cu e Pb em soluções monocatião com C₀=100 mg/L, 20 °C, 24 horas.



Percentagem de remoção do metal pesado indicado em soluções monocatião e ternárias com C₀=100 mg/L, 20 °C, 24 hours

A adsorção de cromo não é afetada, enquanto para os outros diminuiu cerca de 50%

Vareda & Durães, Environ. Technol., 40(4) (2019) 529.

Redes de sílica modificada por amina para captura de metais pesados

Lewis bases

Surface chemistry modification

Silica aerogel

Adsorption

24h

HMs

Aero S _{BET} /m ² g ⁻¹	1006 ± 15	573 ± 5	14 ± 0	256 ± 3	451 ± 11	398 ± 7
Xero S _{BET} /m ² g ⁻¹	761 ± 9	28 ± 0	n/a	3 ± 0	634 ± 13	n/a
Aero Porosity /%	90	87 ± 3	48 ± 19	86 ± 2	88 ± 2	67 ± 4
Xero Porosity /%	24	3	7	23	16	n/a

Os aerogéis apresentam maior porosidade e área de superfície e são mais leves que os xerogéis. A presença de grupos contendo N tende a reduzir a S_{BET} e a porosidade dos adsorventes.

Vareda et al., Molecules, 25 (2020) 2788.

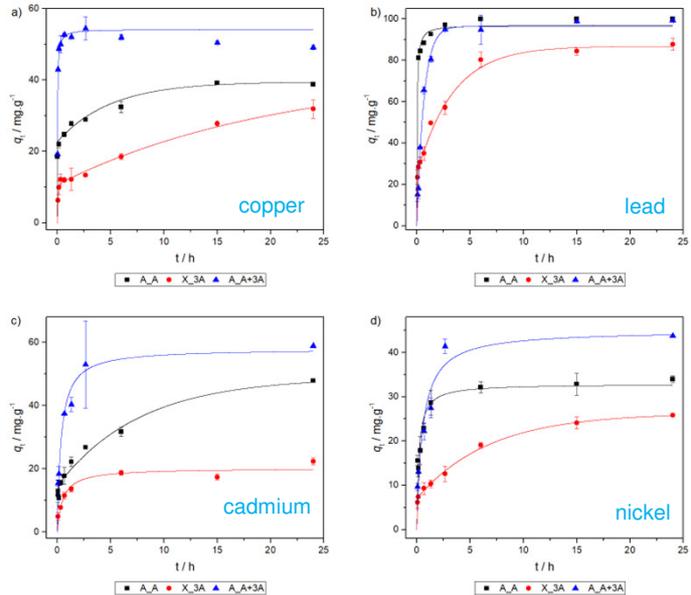
Redes de sílica modificada por amina para captura de MP

As formulações A e A+3A apresentaram o melhor desempenho, atingindo remoções > 90% para a maioria dos metais.

O processo de adsorção ocorre em duas ou em uma etapa, ambas limitadas pela quimissorção.

O mecanismo de duas etapas deve-se à existência de vários tipos de sítios ativos.

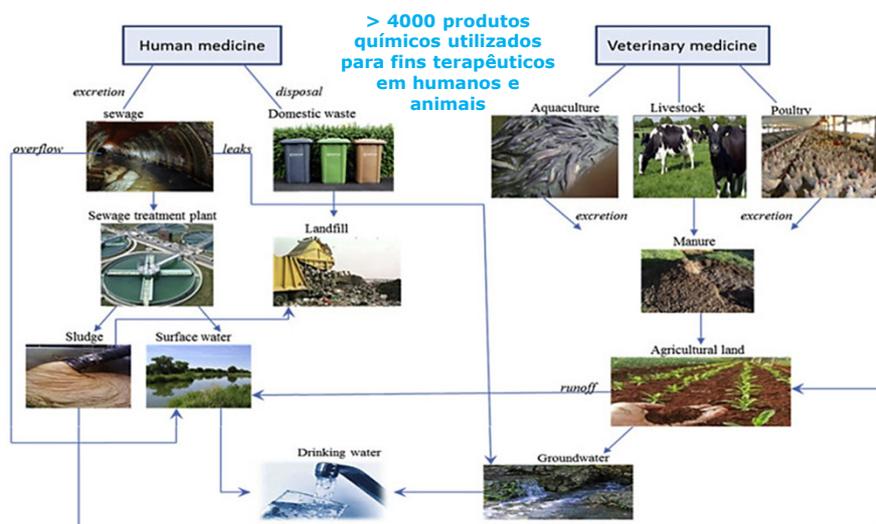
Em geral, o aerogel A+3A (amina + triamina) foi o melhor adsorvente para todos os metais.



Vareda et al., Molecules, 25 (2020) 2788.

25

Fármacos no ambiente



Waleng and Nomngongo, Environ. Chem. Ecotoxic., 4 (2022) 50.

Aspectos principais:

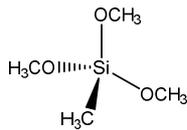
1. Grupo persistente de poluentes no meio ambiente – estudos de bioacumulação comprovaram a sua presença em vários tecidos dos peixes (músculos, brânquias, plasma sanguíneo, cérebro e fígado) e têm efeito intersexual sobre eles.
2. Contaminantes de preocupação emergente existentes em concentrações residuais em várias águas superficiais – desregulação endócrina, toxicidade crônica, desenvolvimento de novas cepas dentro de microorganismos.
3. Exposição prolongada conduz ao desenvolvimento de agentes patogênicos resistentes a antibióticos que representam sérios problemas de saúde.

26

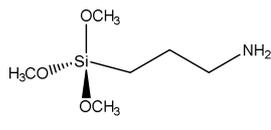
Aerogéis CNT/GO-amina-sílica para adsorção de fármacos

Precusores de sílica

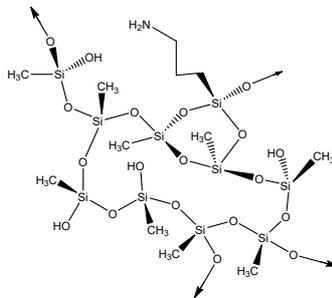
MTMS



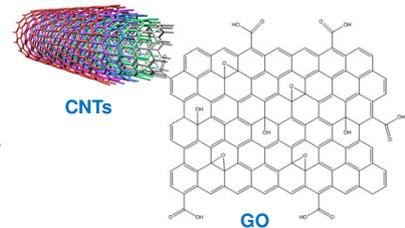
APTMS



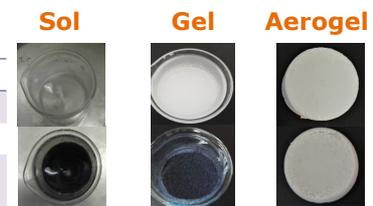
Matriz de sílica



Nanoestruturas de carbono



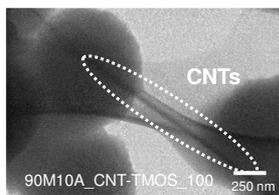
Parameters	Variations				
Proporções de precursores de sílica	100 MTMS		90MTMS-10APTMS		
Tipo de nanomaterial de carbono	CNTs-HNO ₃	CNTs-TMOS	GO		
Quantidade de nanomaterial de carbono	0 mg	10 mg	50 mg	100 mg	200 mg



Lamy-Mendes et al., Carbon, 180 (2021) 23.

27

Aerogéis CNT/GO-amina-sílica para adsorção de fármacos



Imagens TEM dos compósitos de aerogel de sílica e nanotubos de carbono preparados com 100 mg de CNTs

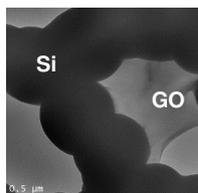
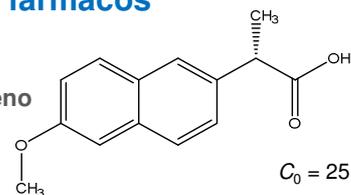


Imagem HRTEM dos compósitos de aerogel GO-sílica com 100 mg de GO

Modelo: Naproxeno



C₀ = 25 mg.L⁻¹

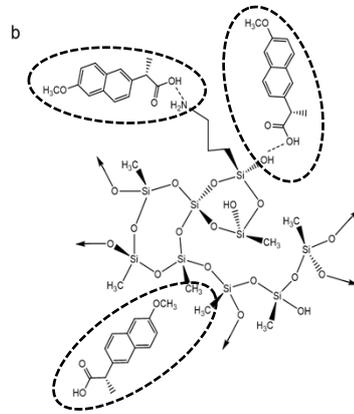
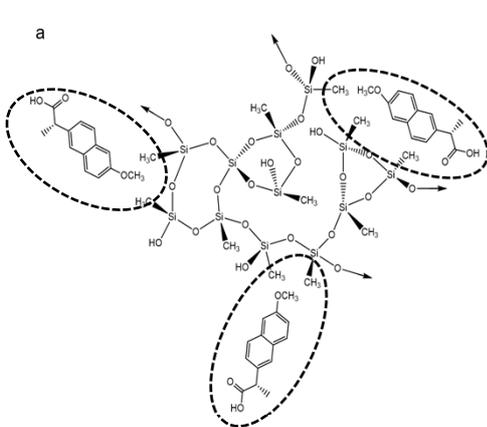
Amostras	Remoção de naproxeno %
100M	84.2 ± 0.7
100M_CNTs-HNO ₃	93.5 ± 0.2
100M_CNTs-TMOS	91.3 ± 9 0.1
90M10A	79.0 ± 1.8
90M10A_CNTs-HNO ₃	80.6 ± 0.8
90M10A_CNTs-TMOS	43.1 ± 0.4
90M10A	92.9 ± 1.2
90M10A_GO	96.2 ± 0.8

As nanoestruturas de carbono atuam como reforço da matriz e grupos GO também desempenham um papel na adsorção.

Lamy-Mendes et al., Carbon, 180 (2021) 23.

28

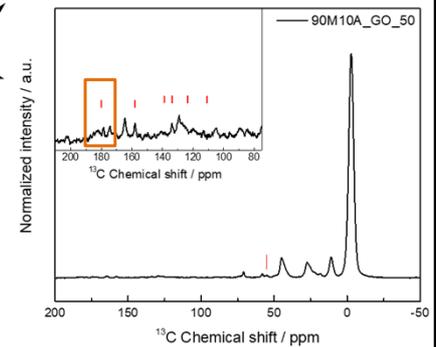
Aerogéis CNT/GO-amina-sílica para adsorção de fármacos



Mecanismos de adsorção propostos entre naproxeno e
a) aerogéis de sílica 100% MTMS e
b) aerogéis de sílica 90% MTMS e 10% APTMS.

Interação específica entre o grupo carboxilo do naproxeno com o GO observada em espectros de RMN de estado sólido heteronuclear $^1\text{H}-^{13}\text{C}$:

- aparecimento de três picos em vez de apenas um ao redor de **180 ppm**
- As linhas vermelhas correspondem a NPX



29

Desafios futuros

- ❑ Separação dos grânulos de aerogel da água (os filtros ficam entupidos)

Aerogéis modificados para separação magnética.

Usar aerogéis como mantas. Já é possível, mas coloca problemas de difusão e permeação.

- ❑ Evitar libertação de poeiras para o ar/água (descolamento de partículas secundárias)

Melhoria das estratégias de reforço ou utilização de sistemas híbridos.

- ❑ Regeneração quando existem fortes interações eletrostáticas

Novos estudos são necessários aqui!

- ❑ Redução do custo

Produção em massa; Secagem à Pressão Ambiente; feltros/fibras para reforço obtidos a partir de resíduos.

30

Agradecimentos



Investigadores:

Alyne Lamy-Mendes
David Lopes
Hajar Maleki
João Vareda
Marco Ferreira
Rafael Torres
Telma Matias
Vanessa Valente



Colaborações:

Ana Girão (CICECO)
Artur Valente (CQC)
Dina Murtinho (CQC)
Rui Silva (CICECO)



Projetos/Bolsas:

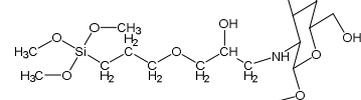
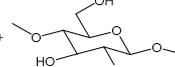
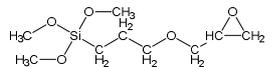
CleanOIGel (No 34078, QREN)
AeroMCatch (No 141735, Calouste Gulbenkian)
AerogelDustFree (No 17815, CENTRO2020)
Alyne: PhD 234184/2014-0/GDE (CNPq)
João: PhD SFRH/BD/131280/2017 (FCT)
CIEPQPF unit: POCI-01-0145-FEDER-006910 & UID/EQU/00102/2020 (FCT & FEDER)
CQC unit: UID/QUI/00313/2020 (FCT & FEDER)
CICECO unit: POCI-01-0145-FEDER-007679 & UID/CTM/50011/2019 (FCT & FEDER)

31

Aerogéis de sílica como adsorventes – Remoção de metais pesados

Redes quitosano-sílica para captura de MP

Chitosan + GLYMO + TEOS



A amina primária do quitosano é convertida em amina secundária

Desafio: O quitosano é solúvel em solução aquosa de ácido acético aquoso, mas o sol-gel funciona melhor num solvente orgânico.

Solução: O quitosano é dissolvido e reage com GLYMO e, em seguida, é misturada com TEOS pré-hidrolizado.

100% ácido acético



50% ácido acético/50% EtOH



$\rho_b = 19 \text{ kg m}^{-3}$

75% ácido acético/25% EtOH



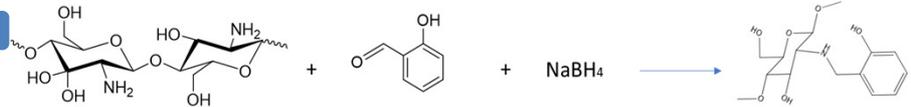
$\rho_b = 16 \text{ kg m}^{-3}$

Porosidade
98.6 %
 S_{BET}
8.7 m²/g
(macroporoso)

32

Redes quitosano-sílica para captura de metais pesados

Quitosano pode ser modificado

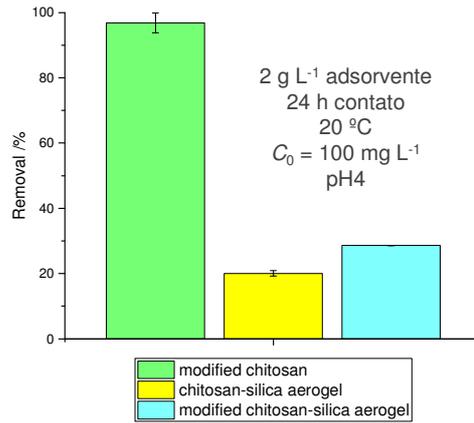


Aerogel de quitosano modificado



Aerogel de quitosano-silica modificado

$\rho_b = 18 \text{ kg m}^{-3}$



33



Obrigada pela vossa atenção!

luisa@eq.uc.pt

34