



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

AEROGÉIS DE NANOCELULOSE FUNCIONALIZADOS PARA ABSORÇÃO  
SELETIVA DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Fortaleza – CE

Julho de 2018

ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

AEROGÉIS DE NANOCELULOSE FUNCIONALIZADOS PARA ABSORÇÃO  
SELETIVA DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade  
Federal do Ceará como requisito parcial para a  
obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof. Dra. Judith Pessoa de  
Andrade Feitosa

Co-orientadora: Prof. Dra. Morsyleide de  
Freitas Rosa

Fortaleza – CE

Julho de 2018

ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA

AEROGÉIS DE NANOCELULOSE FUNCIONALIZADOS PARA ABSORÇÃO  
SELETIVA DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Química da Universidade  
Federal do Ceará como requisito parcial para a  
obtenção do Título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof. Dra. Judith Pessoa de  
Andrade Feitosa

Co-orientadora: Prof. Dra. Morsyleide de  
Freitas Rosa

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Ao meu pai Aloísio, à minha mãe Elady e à  
minha irmã Gabriela.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo apoio financeiro com a manutenção de bolsa de auxílio.

À Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa pela excelente orientação.

À Profa. Dra. Morsyleide Freitas Rosa pela co-orientação, oportunidades e contribuição ao meu crescimento profissional.

À Elígenes, Helder e Matheus pela colaboração durante os estudos com celulose bacteriana.

À Lílian Chayn e à Natália por todo o apoio, atenção e dedicação durante a realização das atividades no Laboratório de Tecnologia da Biomassa (Embrapa) e pelas análises de FTIR e ângulo de contato.

A todos os colegas e pesquisadores do Laboratório de Tecnologia da Biomassa (Embrapa) pelas reflexões, críticas e sugestões.

À Dra. Fátima Borges e a todos os colaboradores do Laboratório de Microbiologia da (Embrapa), por todo o apoio, atenção, dedicação e pelo fornecimento da celulose bacteriana.

À Suzano Papel e Celulose por ceder gratuitamente a celulose nanofibrilada de eucalipto.

Aos colaboradores do Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais (Embrapa) e do Laboratório de Processos Agroindustriais da (Embrapa), por todo o apoio, atenção e dedicação.

Aos colaboradores do Laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Ceará pelo auxílio na liofilização dos aerogéis.

Ao Prof. José Marcos Sasaki pelas análises de Raios-X.

A Dra. Celli Rodrigues pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos colaboradores da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará pela microscopia eletrônica de varredura.

## RESUMO

O aerogel é um material sólido que apresenta alta porosidade, baixa densidade e grande área superficial, com características apropriadas para novas aplicações de alto valor. Como consequência, observam-se estudos focados em novas fontes de matéria-prima, processos e tratamentos objetivando a redução do alto custo envolvido na sua obtenção. Nesse contexto, destacam-se as fibras vegetais, em especial a celulose, o polímero natural mais abundante e um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, também sintetizado por alguns microrganismos. Para ampliar o leque de aplicações, alguns estudos têm investigado a funcionalização de aerogéis, sendo uma área com elevado potencial a ser explorado. No presente trabalho, com o objetivo de estabelecer uma metodologia para obtenção de aerogéis, a celulose bacteriana foi oxidada por TEMPO, nanofibrilada em “blender” e silanizada com metiltrimetoxissilano. A oxidação e a silanização foram evidenciados por FTIR. Aerogéis foram produzidos desta suspensão funcionalizada ( $CB_{OXNS}$ ) e comparados a outros aerogéis não oxidados ( $CB_N$  e  $CB_{NS}$ ) e não silanizados ( $CB_{OXN}$ ). Todos os aerogéis são muito leves (densidade de 0,010 a 0,014  $g.cm^{-3}$ ) e muito porosos (porosidade de 99,8 a 99,4%). Os aerogéis apresentaram na sua morfologia uma estrutura organizada em lamelas formadas de teias de microfibrilas. Os aerogéis de  $CB_{OXNS}$  apresentaram capacidade de absorção de óleos e solventes orgânicos (35 a 75 vezes o próprio peso) menor que os de  $CB_N$  e  $CB_{NS}$ , mas propriedades mecânicas superiores (tensão de 13,0 kPa e módulo de elasticidade de 39,4 kPa), o que possibilitou sua utilização por 7 ciclos de absorção-secagem, mantendo uma capacidade de absorção de 83%. O aerogel de  $CB_{OXNS}$  apresentou o melhor equilíbrio entre todas as propriedades testadas e foi utilizado como modelo para a celulose bacteriana de permeado de suco de caju (CBP) e a celulose de eucalipto (CE). Os aerogéis de CBP oxidado e silanizado ( $CBP_{OXNS}$ ) e de CE oxidado e silanizado ( $CE_{OXNS}$ ) também são muito leves ( $\sim 0,011 g.cm^{-3}$ ) e muito porosos ( $\sim 99,4\%$ ), possuem propriedades mecânicas inferiores (tensão de 3,1 kPa e módulo de elasticidade de 10,7 e 3,1 kPa) quando comparados às do aerogel de  $CB_{OXNS}$ , mas possuem elevada capacidade de absorção de óleos e solventes orgânicos, sendo o aerogel de  $CBP_{OXNS}$  um ótimo absorvedor de óleos (65 vezes o próprio peso) e o aerogel de  $CE_{OXNS}$  um ótimo absorvedor de solventes orgânicos (55 a 80 vezes o próprio peso).

**Palavras-chave:** aerogel, celulose bacteriana, oxidação, silanização.

## ABSTRACT

Aerogel is a solid material that presents high porosity, low density and large surface area, with characteristics appropriate for new high value applications. As a consequence, studies are focused on new sources of raw material, processes and treatments aiming at reducing the high cost involved in obtaining them. In this context, plant fibers, especially cellulose, are the most abundant natural polymer and one of the main constituents of plant cell walls, also synthesized by some microorganisms. To expand the range of applications, some studies have investigated the functionalization of aerogels, being an area with high potential to be explored. In the present work, with the objective of establishing a methodology for obtaining aerogels, bacterial cellulose was oxidized by TEMPO, nanofibrillated in blender and silanized with methyltrimethoxysilane. Oxidation and silanization were evidenced by FTIR. Aerogels were produced from this functionalized suspension ( $CB_{OXNS}$ ) and compared to other non-oxidized ( $CB_N$  and  $CB_{NS}$ ) and non-silanized aerogels ( $CB_{OXN}$ ). All aerogels are very light (density 0.010 to 0.014  $g.cm^{-3}$ ) and very porous (porosity 99.8 to 99.4%). The aerogels presented in their morphology a structure organized in lamella formed of webs of microfibrils. The aerogels of  $CB_{OXNS}$  presented a lower absorption capacity of organic oils and solvents (35 to 75 times the own weight) than those of  $CB_N$  and  $CB_{NS}$ , but higher mechanical properties (tension of 13.0 kPa and elasticity modulus of 39.4 kPa), which allowed its use for 7 absorption-drying cycles, maintaining an absorption capacity of 83%. The  $CB_{OXNS}$  aerogel presented the best balance among all tested properties and was used as a model for cashew juice permeate bacterial cellulose (CBP) and eucalyptus cellulose (CE). The aerogels of oxidized and silanized CBP ( $CBP_{OXNS}$ ) and oxidized and silanized CE ( $CE_{OXNS}$ ) are also very light ( $\sim 0.011 g.cm^{-3}$ ) and very porous ( $\sim 99.4\%$ ), have lower mechanical properties (3,1 kPa and modulus of elasticity of 10,7 and 3,1 kPa) when compared to the aerogels of  $CB_{OXNS}$ , but they have a high capacity of absorption of oils and organic solvents, being the aerogel of  $CBP_{OXNS}$  a great absorber of oils (65 times the own weight) and  $CE_{OXNS}$  aerogel a great organic solvent absorber (55 to 80 times its own weight).

**Keywords:** aerogel, bacterial cellulose, oxidation, silanization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático da organização dos constituintes lignocelulósicos na estrutura de uma planta.....	23
Figura 2 – Estrutura da cadeia polimérica de celulose.....	24
Figura 3 – Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclínica, $I_{\alpha}$ , e (b) Monoclínica, $I_{\beta}$ . .....	25
Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo da oxidação mediada por TEMPO.....	27
Figura 5 – Representação esquemática do processo de silanização de fibrilas de celulose em solução de MTMS. ....	29
Figura 6 – Fluxograma ilustrativo contendo as principais etapas do estudo.....	38
Figura 7 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 0,394 mmol $\text{COO}^-/\text{g}$ de celulose.....	44
Figura 8 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 0,623 mmol $\text{COO}^-/\text{g}$ de celulose.....	45
Figura 9 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 1,598 mmol $\text{COO}^-/\text{g}$ de celulose.....	46
Figura 10 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 1,232 mmol $\text{COO}^-/\text{g}$ de celulose.....	46
Figura 11 – Curva da titulação condutimétrica da CB oxidada TEMPO com 0,898 mmol $\text{COO}^-/\text{g}$ de celulose.....	47
Figura 12 – Celulose bacteriana (a) desconstruída e (b) oxidada TEMPO.....	48
Figura 13 – Curva da titulação condutimétrica da CB oxidada TEMPO com 1,564 mmol $\text{COO}^-/\text{g}$ de celulose.....	48
Figura 14 – Imagem da pasta de: (a) $\text{CB}_N$ e da (b) $\text{CB}_{\text{OXN}}$ . ....	49
Figura 15 – Micrografias da nanocelulose obtida por fibrilação em “blender”: (a) $\text{CB}_N$ e (b) $\text{CB}_{\text{OXN}}$ . ....	49
Figura 16 – Difração de Raios-X da CB, da $\text{CB}_N$ e da $\text{CB}_{\text{OXN}}$ . Planos da estrutura cristalina da celulose I em destaque.....	51
Figura 17 – FTIR da $\text{CB}_N$ e da $\text{CB}_{\text{OXN}}$ . ....	53
Figura 18 – FTIR dos aerogéis de $\text{CB}_{\text{NS}}$ e de $\text{CB}_{\text{OXNS}}$ . ....	54
Figura 19 – Fotografias dos aerogéis (a) de $\text{CB}_N$ , (b) de $\text{CB}_{\text{OXN}}$ , (c) de $\text{CB}_{\text{NS}}$ e (d) de $\text{CB}_{\text{OXNS}}$ . .....	56

Figura 20 – Micrografia do aerogel (a,b) de $CB_N$ , (c,d) de $CB_{NS}$ , (e,f) $CB_{OXN}$ e (g,h) de $CB_{OXNS}$ .....	59
Figura 21 – Capacidade de absorção dos aerogéis de $CB_N$ , de $CB_{NS}$ , de $CB_{OXN}$ e de $CB_{OXNS}$ para diferentes óleos/solventes orgânicos.....	69
Figura 22 – Capacidade de absorção dos aerogéis de $CB_{NS}$ e de $CB_{OXNS}$ para vários ciclos de absorção-secagem de etanol. ....	72
Figura 23 – Fotografias da (a) CBP desconstruída, (b) $CBP_{OX}$ e da (c) $CBP_{OXN}$ . ....	75
Figura 24 – Fotografia da (a) $CE_N$ e da (b) $CE_{OXN}$ . ....	76
Figura 25 – Monólito de aerogel (a) de $CBP_{OXNS}$ e (b) de $CE_{OXNS}$ . ....	76
Figura 26 – FTIR dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ . ....	77
Figura 27 – Micrografia do aerogel de (a,b) $CBP_{OXNS}$ e (c,d) de $CE_{OXNS}$ . ....	79
Figura 28 – Capacidade de absorção dos aerogéis de $CB_{OXNS}$ , de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ para diferentes óleos/solventes orgânicos. ....	82
Figura 29 – Capacidade de absorção dos aerogéis de $CB_{OXNS}$ , de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ para vários ciclos de absorção-secagem de etanol. ....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos de obtenção de aerogéis.....	9
Tabela 2 – Parâmetros de célula unitária dos polimorfos da celulose.....	25
Tabela 3 – Intensidades da celulose I e II e das amostras observadas no difratograma de Raios-X.....	50
Tabela 4 – Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos sinais principais observados para a $\text{CB}_N$ e para a $\text{CB}_{\text{OXN}}$ e suas atribuições.....	52
Tabela 5 – Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos sinais principais observados para a $\text{CB}_{\text{NS}}$ e para a $\text{CB}_{\text{OXNS}}$ e suas atribuições.....	54
Tabela 6 – Densidade aparente, densidade relativa, porosidade e encolhimento após a liofilização dos aerogéis de CB. ....	57
Tabela 7 – Ângulo de contato entre a água e as amostras de aerogel. Imagens do ensaio e dos respectivos aerogéis.....	63
Tabela 8 – Valores de tensão na deformação de 50% ( $\sigma_{\text{MAX}}$ ), módulo de elasticidade (E) e deformação após ensaio de compressão ( $\epsilon_{\text{FINAL}}$ ) dos aerogéis.....	66
Tabela 9 – Densidade relativa, porosidade e encolhimento após a liofilização dos aerogéis de $\text{CB}_{\text{POXNS}}$ e de $\text{CE}_{\text{OXNS}}$ . ....	78
Tabela 10 – Ângulo de contato entre a água e os aerogéis de $\text{CB}_{\text{POXNS}}$ e de $\text{CE}_{\text{OXNS}}$ . Imagens do ensaio e dos respectivos aerogéis. ....	80
Tabela 11 – Valores de tensão na deformação de 50% ( $\sigma_{\text{MAX}}$ ), módulo de compressão (E) e deformação após ensaio de compressão ( $\epsilon_{\text{FINAL}}$ ) dos aerogéis de $\text{CB}_{\text{OXNS}}$ , de $\text{CB}_{\text{POXNS}}$ e de $\text{CE}_{\text{OXNS}}$ .....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	acetato de celulose
CA	celulose de algodão
CB	celulose bacteriana
CB <sub>N</sub>	celulose bacteriana nanofibrilada
CB <sub>NS</sub>	celulose bacteriana nanofibrilada silanizada
CB <sub>OX</sub>	celulose bacteriana oxidada
CB <sub>OXN</sub>	celulose bacteriana oxidada nanofibrilada
CB <sub>OXNS</sub>	celulose bacteriana oxidada nanofibrilada silanizada
CBP	celulose bacteriana de permeado de suco de caju
CBP <sub>OX</sub>	celulose bacteriana de permeado de suco de caju oxidada
CBP <sub>OXNS</sub>	celulose bacteriana de permeado de suco de caju oxidada nanofibrilada silanizada
CE	celulose de eucalipto
CE <sub>N</sub>	celulose de eucalipto nanofibrilada
CE <sub>OXN</sub>	celulose de eucalipto oxidada nanofibrilada
CE <sub>OXNS</sub>	celulose de eucalipto oxidada nanofibrilada silanizada
CMC	celulose microcristalina
CMeC	carboximetil celulose
CMF	celulose microfibrilada
CNC	celulose nanocristalina
CNF	celulose nanofibrilada
D.O.	“Degree of Oxydation”, grau de oxidação
DRX	Difração de raios-X
EC	etilcelulose
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
HDTMS	hexadeciltrimetoxi-silano
HEC	hidroxietil celulose
HMPC	hidroximetilpropil-celulose
HS	Hestrin-Schramm
MET	Microscopia eletrônica de transmissão

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MTMS	metiltrimetoxisilano
NCC	nanocristais de celulose
NFAO	nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> cobertas com ácido oleico
NFC	nanofibrilas de celulose
NFG	nanofolhas de grafeno
NPG	nanoplaquetas de grafeno
NTCPM	nanotubos de carbono de paredes múltiplas
OG	óxido de grafeno
OTCS	octiltriclorosilano
PEDS	polietoxidisiloxano
PEG	polietilenoglicol
PVOH	álcool polivinílico
QS	quitosana
SBA	sec-butóxido de alumínio
scCO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> supercrítico
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil
TEOS	tetraetilortosilicato
TMCS	trimetilclorosilano
uag	unidade de anidrogucose

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
<b>2.1 Aerogéis</b> .....	3
<b>2.2 Aerogéis de celulose</b> .....	3
<i>2.2.1 Funcionalização de aerogéis de celulose</i> .....	4
<i>2.2.2 Aerogéis de celulose: estado da arte</i> .....	5
<b>2.3 Celulose</b> .....	23
<i>2.3.1 Fibras vegetais</i> .....	23
<i>2.3.2 Funcionalização de celulose: oxidação mediada por TEMPO</i> .....	26
<i>2.3.3 Funcionalização da celulose: silanização com metiltrimetoxisilano (MTMS)</i> .....	28
<i>2.3.4 Processamento da matéria-prima: a nanocelulose</i> .....	29
<i>2.3.4.1 Celulose nanocristalina</i> .....	30
<i>2.3.4.2 Celulose nanofibrilada</i> .....	30
<i>2.3.4.3 Celulose bacteriana</i> .....	31
<b>3 DIFERENCIAL DO TRABALHO</b> .....	33
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	35
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
<b>5.1 Matéria-prima e reagentes</b> .....	36
<b>5.2 Preparação da matéria-prima</b> .....	36
<b>5.3 Oxidação mediada por TEMPO</b> .....	36
<b>5.4 Nanofibrilação</b> .....	37
<b>5.5 Funcionalização das suspensões</b> .....	37
<b>5.6 Obtenção dos aerogéis</b> .....	38
<b>5.7 Caracterização</b> .....	39
<i>5.7.1 Titulação condutimétrica da celulose oxidada</i> .....	39
<i>5.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i> .....	39
<i>5.7.3 Difração de raios-X (DRX)</i> .....	39
<i>5.7.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	40
<i>5.7.5 Porosidade e densidade</i> .....	40
<i>5.7.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	41
<i>5.7.7 Ângulo de contato</i> .....	42

5.7.8 Absorção de líquidos .....	42
5.7.9 Ensaios mecânicos de compressão .....	42
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>6.1 Aerogéis de celulose bacteriana funcionalizada por oxidação mediada por TEMPO, nanofibrilada em <i>blender</i> e hidrofobizada com metiltrimetoxisilano (MTMS) .....</b>	<b>44</b>
6.1.1 Estabelecimento das condições adequadas para oxidação mediada por TEMPO .....	44
6.1.2 Obtenção da celulose nanofibrilada .....	48
6.1.3 Difração de Raios-X (DRX) .....	50
6.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	51
6.1.5 Evidência da silanização nos aerogéis .....	53
6.1.6 Obtenção do aerogel de celulose .....	55
6.1.7. Porosidade e densidade dos aerogéis .....	56
6.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	58
6.1.9 Ângulo de contato .....	62
6.1.10 Ensaios mecânicos .....	65
6.1.11 Ensaios de absorção .....	68
6.1.12 Conclusões preliminares .....	74
<b>6.2 Reprodução da melhor condição utilizando matérias-primas com abordagem “top-down” e “bottom-up” .....</b>	<b>74</b>
6.2.1 Matéria-prima e aplicação de metodologia .....	74
6.2.2 Obtenção do aerogel de celulose .....	76
6.2.3 Evidência da silanização nos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ .....	77
6.2.4. Porosidade e densidade dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ .....	78
6.2.5 Microscopia eletrônica por varredura dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ .....	78
6.2.6 Ângulo de contato dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ .....	80
6.2.7 Ensaios mecânicos dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ .....	80
6.2.8 Ensaios de absorção dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$ .....	81
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>86</b>
<b>APÊNDICE A — ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (<math>I_C</math>) POR DECONVOLUÇÃO E POR SEAGAL .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE B — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TESTADAS E NÃO UTILIZADAS NA TESE .....</b>	<b>97</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aerogel é um material sólido que apresenta alta porosidade, baixa densidade e grande área superficial, com características apropriadas para novas aplicações de alto valor. Ele é também utilizado pelas suas propriedades incomuns, tais como: baixa permissividade elétrica, baixa condutividade térmica e excelente absorção de choques (CHEN *et al.*, 2011a). Como consequência, observam-se estudos focados em novas fontes de matéria-prima, novos processos, e novos pré- e pós-tratamentos objetivando a redução do alto consumo de energia envolvido na sua obtenção.

Nesse contexto, destacam-se as fibras vegetais, e mais especificamente a celulose, o polímero natural mais abundante e um dos principais constituintes das paredes celulares das plantas, também sintetizado por alguns microrganismos. A celulose representa uma das mais atraentes classes de materiais para aplicações inovadoras e já vem sendo empregada como matéria-prima na elaboração de produtos, incluindo os nanoestruturados (materiais que apresentam em sua composição partículas que possuam pelo menos uma dimensão na faixa de 1 - 100 nm), a exemplo de nanocompósitos e aerogéis (MOON *et al.*, 2011). O desenvolvimento de novos materiais biodegradáveis a partir de produtos e subprodutos agropecuários, com propriedades especiais e controláveis no nível molecular, tem atraído o interesse de muitos pesquisadores, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto que seus resultados podem ter no desenvolvimento tecnológico, econômico e ambiental (DURÁN; MATTOSO; MORAIS, 2006).

Para ampliar o campo de aplicações, alguns autores têm investigado a funcionalização de aerogéis, sendo uma área com elevado potencial a ser explorado. As aplicações envolvem materiais nanoestruturados e funcionalizados com propriedades antibacterianas, eletro-ópticas e catalíticas, e que podem ser utilizados como nanoreatores (CAI *et al.*, 2009a; DONG *et al.*, 2013). Outras aplicações envolvem os aerogéis como catalisadores, suportes para catalisadores, isolamento acústico e térmico, eletrônica, filtros de partículas, pesquisas aeroespaciais (coleta de partículas espaciais), absorvedor seletivo e como meio de armazenamento de gases em células a combustível (HEATH; THIELEMANS, 2010).

No presente trabalho, propõe-se utilizar celulose, proveniente de biomassa residual de processos agroindustriais, como fonte de nanocelulose para obtenção de aerogéis e avaliar o efeito da funcionalização nas suas propriedades como absorvedor seletivo de solventes orgânicos. Para facilitar o entendimento e a execução, o trabalho foi dividido em

duas etapas. A primeira consiste na obtenção de nanocelulose, do aerogel dessa celulose e a hidrofobização/oleofilização desse aerogel. A avaliação dos aerogéis obtidos, frente à absorção de diferentes solventes orgânicos, além da resistência mecânica, a capacidade de absorção e o número de ciclos de uso, completam a primeira etapa. A segunda etapa se resume na aplicação dos métodos avaliados na primeira etapa utilizando matérias-primas com abordagem “top down”, no caso a nanocelulose comercial de eucalipto, e abordagem “bottom up”, no caso a celulose bacteriana obtida de um meio que utiliza o permeado do suco de caju como substrato, submetendo os aerogéis às mesmas caracterizações da primeira etapa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aerogéis

Aerogéis são materiais ultra leves e altamente porosos obtidos através de secagem no ponto crítico (“critical-point-drying”), utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, ou através de liofilização (“freeze-drying”) de hidrogéis para remoção do líquido sem o colapso da rede do hidrogel. Morfologicamente, aerogéis são aglomerados de nanopartículas que formam redes muito finas, conferindo propriedades únicas, tais como: grande resistência/densidade e grande área de superfície/volume (CERVIN *et al.*, 2012, 2013; GAWRYLA *et al.*, 2009; HEATH; THIELEMANS, 2010; INNERLOHINGER; WEBER; KRAFT, 2006). Outras propriedades incomuns são: baixa permissividade elétrica, baixa condutividade térmica e excelente absorção de choques (CHEN *et al.*, 2011a).

Os primeiros aerogéis foram sintetizados utilizando como matéria-prima, géis de sílica, alumínio, borracha e derivados de celulose (Kistler, 1932). Inicialmente, os aerogéis eram obtidos principalmente de sílica, de óxidos metálicos ou de polímeros orgânicos pirolisados. O problema era a fragilidade que limitava o uso em aplicações que exigiam robustez. Para contornar esse problema, aerogéis de redes de nanofibrilas de celulose nativa foram introduzidos na última década. Eles são menos quebradiços, mais flexíveis e moldáveis devido às interações intermoleculares, que incluem as forças de van der Waals e as ligações de hidrogênio, o que proporciona a modelagem do material (CERVIN *et al.*, 2012, 2013; CHEN *et al.*, 2011a). Derivados de celulose e celulose dissolvida e regenerada também já foram utilizados, mas foi reportado que a conversão da celulose I para II e a transformação de celulose I cristalina para amorfa, resultou em mudanças na morfologia e em propriedades mecânicas inferiores (CHEN *et al.*, 2011a). A utilização da celulose como matéria-prima na obtenção de aerogéis também ganhou relevância por ela ser renovável e biodegradável (HEATH; THIELEMANS, 2010).

### 2.2 Aerogéis de celulose

Na preparação do aerogel, celulose na forma de nanocristais, nanofibrilas e microfibrilas têm sido utilizadas. Na maioria dos trabalhos a escolha da celulose nanofibrilada é devido à grande razão de aspecto, L/d, que tem um impacto na formação e o não colapso da rede. Entretanto, Gawryla e colaboradores (2009) reportaram que o fenômeno de agregação

dos nanocristais de celulose provoca o crescimento dos feixes que compõem a rede. O menor tamanho e a menor concentração de nanocristais favorece uma melhor acomodação dos mesmos, causada pela modelagem dos cristais de gelo e suas interações com os cristais de celulose. Na liofilização, a porosidade, a densidade e a morfologia são afetadas pelas condições adotadas no processo e pela concentração das dispersões de nanocelulose. A absorção pode ser ajustada variando a porosidade e a nano/micro rede porosa do material (CERVIN *et al.*, 2012, 2013). Na secagem utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico (scCO<sub>2</sub>), existe uma troca de solventes da secagem, e a escolha do solvente tem influência na formação da estrutura e, por consequência, nas propriedades do aerogel (HEATH; THIELEMANS, 2010; HOEPFNER; RATKE; MILOW, 2007). Em ambos os casos, foi reportado o encolhimento dos corpos celulósicos.

### **2.2.1 Funcionalização de aerogéis de celulose**

Um objetivo importante da funcionalização química é a introdução de cargas eletrostáticas negativas ou positivas estáveis sobre a superfície da nanocelulose. Com isso, uma melhor dispersão coloidal é obtida e as características da superfície de nanocelulose são ajustadas para melhorar a compatibilidade, em especial quando utilizada em diferentes solventes. Devido à grande quantidade de grupos hidroxila na superfície da celulose, diversas modificações químicas podem ser realizadas. Em geral, a funcionalidade na superfície da nanocelulose pode ser classificada em três grupos: (1) a química de superfície das partículas, como resultado da sua obtenção (por exemplo, os grupos carboxílicos provenientes da oxidação mediada TEMPO ou grupos sulfato, como resultado da hidrólise com ácido sulfúrico), (2) adsorção física de surfactantes ou polieletrólitos e (3) modificação covalente, tais como: esterificação, eterificação, silanização ou enxertia de polímero (SALAJKOVÁ, 2012).

A funcionalização dos aerogéis permite uma aplicabilidade maior desse material, pois a seletividade pode ser ajustada por modificação química da superfície das nanofibrilas da rede. Redução hidrotérmica para íons metálicos (CAI *et al.*, 2009a), deposição a vapor de silanos (CERVIN *et al.*, 2012), e adição de soluções iônicas (DONG *et al.*, 2013) já foram reportados. As aplicações dos aerogéis funcionalizados e nanoestruturados envolvem atividades antibacterianas, eletro-ópticas e catalíticas, e em nanoreatores (CAI *et al.*, 2009a; DONG *et al.*, 2013). Outras aplicações envolvem os aerogéis como catalisadores, suportes

para catalisadores, isolamento acústico e térmico, eletrônica, filtros de partículas, pesquisas aeroespaciais (coleta de partículas espaciais), absorvedor seletivo e como meio de armazenamento de gases em células de combustível (HEATH; THIELEMANS, 2010).

### ***2.2.2 Aerogéis de celulose: estado da arte***

Uma revisão bibliográfica dos últimos três anos (2015-2017) permitiu o agrupamento dos aerogéis de celulose em grupos distintos, dependendo da composição química e do método de dispersão da celulose.

Em relação à composição química, os aerogéis de celulose podem ser classificados em:

- a) aerogéis puros: materiais constituídos inteiramente de celulose, sem modificação química. Ex.: Karadagli *et al.* (2015), Wang *et al.* (2016), Rahbar Shamskar, Heidari e Rashidi (2016), Seantier *et al.* (2016), Prakobna *et al.* (2016), Ganesan *et al.* (2016), Ciftci *et al.* (2017), Gan *et al.* (2017);
- b) aerogéis funcionalizados: constituídos de celulose previamente funcionalizada, de hidrogéis/organogéis posteriormente funcionalizados ou de aerogéis posteriormente funcionalizados, onde a funcionalização ocorre na superfície das fibras. Ex.: oxidação mediada por TEMPO e mistura com nanozeólita por Bendahou *et al.* (2015), reticulação de carboximetil celulose de sódio (CMeC) com d-(+)- ácido gluconico - $\delta$ -lactona e solução de  $\text{FeCl}_3$  por Lin *et al.* (2016), oxidação mediada por TEMPO por Maatar e Boufi (2015), por Zheng *et al.* (2016) e por Jiménez-Saelices *et al.* (2017), deposição a vapor de trimetilclorosilano (TMCS) por Jin *et al.* (2015), por Xiao *et al.* (2015) e por Fan *et al.* (2017), modificação da superfície da NFC com anidrido maleico por Wong *et al.* (2015), imersão do hidrogel em solução de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{CoCl}_2$  para formação de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na superfície por Wan e Li (2015a), imersão do hidrogel em solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  para formação de ZnO na superfície por Wan e Li (2015b), deposição a vapor de metiltrimetoxisilano (MTMS) por Feng *et al.* (2015) e por Cheng *et al.* (2017), imersão em dispersão de pontos quânticos em clorofórmio (esferas de ZnS cobertos com CdSe, esferas de PbS cobertos com ácido oleico) por Ayadi *et al.* (2016), imersão do hidrogel em solução de pirrol e  $\text{AgNO}_3$  por Wan e Li (2016b), imersão em solução de  $\text{W}^{6+}/\text{Ti}^{4+}$  para formação de  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  na superfície por

Shi *et al.* (2016), celulose comercial carboximetilada reticulada com ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico + hipofosfito de sódio e formação de multicamadas por adsorção de polivinilamina e de ácido poliacrílico por Henschen *et al.* (2016), imersão em solução tetraetilortosilicato (TEOS)/ etanol/ água/ HCl/ NH<sub>4</sub>OH e imersão em TMCS por Fu *et al.* (2016), imersão em cloreto de procaína em Ciolacu *et al.* (2016), imersão de aerogel de carboximetilcelulose em solução de 5-fluorouracil por Wang *et al.* (2017a);

c) aerogéis compósitos: constituídos de uma fração de celulose, na maioria das vezes majoritária, e a(s) fração(ões) restante(s) de outro(s) material(ais). Ex.: celulose comercial/ polietoxidisiloxano (PEDS) por Demilecamps *et al.* (2015a), celulose de pó de bambu/ nanotubos de carbono de paredes múltiplas/polianilina por Yang *et al.* (2015), celulose de pó de linter de algodão/ grânulos de aerogel de sílica hidrofóbica de baixa densidade ou monólitos de aerogel de sílica hidrofílica de alta densidade por Laskowski, Milow e Ratke (2015), sec-butóxido de alumínio (SBA)/ hidroxietil celulose (HEC) por He *et al.* (2015), nanofibrilas de polpa de celulose (sulfite)/ PEDS por Wong *et al.* (2015), celulose de linter de algodão/ nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) por Qi *et al.* (2015), polpa kraft de eucalipto/ álcool polivinílico (PVOH) por Zhai *et al.* (2016), celulose comercial/ nanoplaquetas de grafeno (NPG)/ polietilenoglicol (PEG) por Yang *et al.* (2016), celulose de fibra de bambu/ nanofolhas de grafeno (NFG) por Jiao, Wan e Li (2016), CB/ sílica ácida (silicato de sódio após resina de troca catiônica 732) por Shi *et al.* (2016), celulose nanofibrilada comercial (CNF)/ tetraetilortosilicato (TEOS) por Fu *et al.* (2016), celulose reciclada de resíduo de papel/ MTMS em Feng *et al.*, (2016), celulose comercial/ óxido de grafeno (OG) por Wei *et al.* (2017), carboximetilcelulose de sódio (CMeC)/ quitosana (QS)/ óxido de grafeno (OG) por Wang *et al.* (2017a), celulose de bambu/ Ag por Yao *et al.* (2017), etilcelulose (EC)/ nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cobertas com ácido oleico (NFAO), etilcelulose (EC)/ hexadeciltrimetoxi-silano (HDTMS)/ nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cobertas com ácido oleico (NFAO) por Lu *et al.* (2017);

d) aerogéis baseados em celulose: materiais que utilizam a celulose como estrutura de suporte, sendo ela submetida à pirólise ou carbonização, obtendo-se um esqueleto de carbono ou estrutura de carbono de suporte a estes materiais como nanotubos de carbono e metais. Ex.: Liang *et al.* (2015), Veselá *et al.*

(2015), Meng *et al.* (2015), Wan *et al.*, (2015a), Zu *et al.* (2016), Jiao, Wan e Li (2016), Liu *et al.* (2016), Han *et al.* (2016), Zhuo *et al.* (2016), Zhao *et al.* (2017), Zhang *et al.* (2017), Yu, Li e Wang (2017), Wan *et al.* (2017), Yu *et al.* (2017), Wang *et al.* (2017b).

Analisando os métodos de dispersão de celulose na obtenção de aerogéis, eles podem ser classificados em quatro grupos:

a) aerogéis de celulose: materiais obtidos de polpa de celulose ou celulose bacteriana, sem tratamentos mecânicos ou químicos para redução de tamanho. Ex.: carboximetil celulose de sódio (CMeC)/reticulante d-(+)- ácido gluconico - $\delta$ - lactona/solução de  $\text{FeCl}_3$  para formação de hidrogel por Lin *et al.* (2016), celulose bacteriana em Liang *et al.* (2015) e por Liu *et al.* (2016), dissolução do acetato de celulose (AC) em acetona/trietilenodiamina como catalisador/polimetilpolifenil-diisocianato como agente reticulante por Veselá *et al.* (2015), celulose reciclada de papel de jornal/reticulante Kymene<sup>TM</sup> 557H por Feng *et al.* (2015) e por Feng *et al.* (2016), pasta de CB/sílica ácida por Shi *et al.* (2016), polpa de resíduo de papel de jornal por Han *et al.* (2016), celulose de algodão/celulose de resíduo de papel/resina de poliamida-epicloridrina por Cheng *et al.* (2017), CMC/ ácido D-(+)-gluconico-lactona/glicerol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  por Yu, Li e Wang (2017), CMC/ ácido D-(+)-gluconico-lactona/glicerol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NiSO}_4$  por Yu *et al.* (2017), fibras de celulose por Wan *et al.* (2017), celulose comercial/óxido de grafeno (OG)/LiBr/ $\text{H}_2\text{O}$  por Wei *et al.* (2017), CMeC/quitosana (QS)/OG/ $\text{CaCl}_2$  por Wang *et al.* (2017a);

b) aerogéis de nanocelulose: materiais obtidos de celulose nanofibrilada, obtida de fibrilação mecânica, ou nanocristalina, obtida de hidrólise ácida. Ex.: moagem (“supermasscolloider”) para obtenção de nanofibrilas por Yang *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2017), homogeneização em baixa pressão por Bendahou *et al.* (2015) e Seantier *et al.* (2016), homogeneização em alta pressão por Maatar e Boufi (2015), Wong *et al.* (2015), Zheng *et al.* (2016), Zhai *et al.* (2016), Prakobna *et al.* (2016), Henschen *et al.* (2016) e Yao *et al.* (2017), obtenção de nanofibrilas de celulose (NFC) por tratamento ultrassônico por Xiao *et al.* (2015), Wang *et al.* (2017b) e Ciftci *et al.* (2017), hidrólise ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) por Wang *et al.* (2016), Rahbar Shamskar, Heidari e Rashidi (2016) e Seantier *et al.* (2016), nanofibrilação em “blender” por Jiang, Dinh e Hsieh (2017);

c) aerogéis de celulose dissolvida e/ou regenerada: materiais obtidos de celulose dissolvida em sistemas ácidos, alcalinos com uréia, hidrato de sal derretido ou líquido iônico, seguidos (ou não) de etapa de regeneração com solvente, onde a celulose é convertida de I para II. Ex.: coagulação da celulose em líquido iônico por Demilecamps *et al.* (2015) e por Fan *et al.* (2017), dissolução de celulose em  $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (hidrato de sal fundido) por Laskowski, Milow e Ratke (2015), por Karadagli *et al.* (2015) e por Ganesan *et al.* (2016), dissolução do resíduo de papel de jornal em cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio por Jin *et al.* (2015), dissolução de, hidroxietil celulose (HEC) em sec-butóxido de alumínio (SBA) por He *et al.* (2015), formação de hidrogel em solução de NaOH/PEG-4000 por Wan e Li (2015a, 2015b), Wan *et al.* (2015), Jiao, Wan e Li (2016) e Wan e Li (2016), dissolução da celulose em NaOH/ureia por Qi *et al.* (2015), dissolução da celulose em NaOH/H<sub>2</sub>O por Zu *et al.* (2016) dissolução da celulose em ácido trifluoroacético por Ayadi *et al.* (2016), mistura da celulose com nanoplaquetas de grafeno (NPG) em NaOH/uréia/epicloridrina por Yang *et al.* (2016), dissolução da celulose em NaOH/epicloridrina por Ciolacu *et al.* (2016), dissolução em NaOH/ureia/H<sub>2</sub>O por Zhuo *et al.* (2016), dissolução da celulose em cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio por Zhao *et al.* (2017), dissolução de etilcelulose (EC) em etanol por Lu *et al.* (2017), dissolução da hidroximetilpropil-celulose (HMPC), do reticulante (ácido cítrico, oxálico ou tereftálico) e do catalisador (hipofosfito de sódio) em H<sub>2</sub>O por Martins, de Toledo e Petri (2017), dissolução da celulose em LiOH/uréia/H<sub>2</sub>O por Gan *et al.* (2017);

d) espumas de celulose: material obtido após obtenção de espuma por adição de surfactantes ou utilização de processos que geram espuma. Ex.: Ahmadzadeh *et al.* (2015), Cervin *et al.* (2013).

Em alguns trabalhos o ar é removido por degasagem para evitar grande espaçamento ou buracos após a secagem. Alguns trabalhos nomeiam os aerogéis de espuma, mesmo não utilizando os métodos citados para produção de espuma (Sehaqui *et al.*, 2010; Prakobna *et al.*, 2016).

Para uma melhor compreensão dos métodos de obtenção dos aerogéis citados, foi montada a Tabela 1, que inclui a classificação adotada e as devidas referências, com trabalhos publicados entre os anos 2015 e 2017.

Tabela 1 – Métodos de obtenção de aerogéis.

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
compósito	celulose comercial, polietoxidissiloxano (PEDS)	coagulação da celulose em líquido iônico; impregnação da sílica em PEDS e gelação em etanol	lavagem com etanol para formação do alcoolgel	CO <sub>2</sub> supercrítico em autoclave	—	Demilecamps <i>et al.</i> (2015)
funcionalizado	celulose de ráquis de palmeira ( <i>Phoenix dactylifera</i> L.), nanozeólitas	oxidação TEMPO e homogeneização em baixa pressão	mistura da celulose com nanozeólita; congelamento (-20°C)	liofilização (80 mbar, -52°C, 24h)	—	Bendahou <i>et al.</i> (2015)
funcionalizado	carboximetil celulose de sódio	adição de reticulante d-(+)-ácido gluconico - $\delta$ -lactona, adição de solução de FeCl <sub>3</sub> para formação de hidrogel	lavagem do hidrogel com água; congelamento	liofilização	—	Lin <i>et al.</i> (2016)
compósito	celulose de pó de bambu, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, polianilina	moagem (“supermasscolloider”) da celulose; dispersão em ultrassom, adição de persulfato de amônia e polimerização a 0°C	lavagem da mistura com etanol; congelamento	liofilização	compressão a 1 MPa	Yang <i>et al.</i> (2015)
funcionalizado	polpa de celulose de eucalipto ( <i>Eucalyptus globulus</i> )	oxidação TEMPO e homogeneização em alta pressão da celulose	congelamento (-20°C, 24h)	liofilização (0,05-0,02 mbar, 20-24h)	copolimerização com ácido metacrílico e ácido maleico; lavagem com água e liofilização	Maatar; Boufi (2015)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
carbono baseado em celulose	celulose bacteriana ( <i>Acetobacter xylinum</i> , obtida em água de coco e sucrose)	corte em formato retangular	congelamento com N <sub>2</sub> líquido	liofilização (0,04 mbar, -50°C)	pirólise (em atmosfera de N <sub>2</sub> ) e pirólise (em atmosfera de NH <sub>3</sub> ) para inserção de N	Liang <i>et al.</i> (2015)
compósito	celulose de pó de linter de algodão, grânulos de aerogel de sílica ou monólitos de aerogel de sílica hidrofílica	dissolução de celulose em Ca(SCN) <sub>2</sub> e mistura com aerogel de sílica; regeneração em etanol (< 80°C)	lavagem em etanol (Sohxlet)	CO <sub>2</sub> supercrítico em autoclave (55°C, 90 bar)	—	Laskowski; Milow; Ratke (2015)
puro	celulose comercial	dissolução de celulose em Ca(SCN) <sub>2</sub> e regeneração em banho de etanol	lavagem com etanol (Sohxlet, 3 dias) para obtenção do alcoolgel	CO <sub>2</sub> supercrítico em autoclave (318 K, 90 bar, 2h; a troca do etanol pelo CO <sub>2</sub> )	—	Karadagli <i>et al.</i> (2015)
funcionalizado	resíduo de papel de jornal	dissolução do resíduo em cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio, regeneração em água para obtenção de hidrogel	troca de solvente para etanol e depois para álcool terc butílico; congelamento	liofilização (-50°C, 48h)	deposição a vapor de trimetilclorosilano	Jin <i>et al.</i> (2015)
compósito	sec-butóxido de alumínio (SBA), hidroxietil celulose (HEC)	dissolução de HEC em SBA	congelamento (-50°C)	liofilização (~25 Pa, 2-3 dias)	—	He <i>et al.</i> (2015)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
compósito/ funcionalizado	nanofibrilas de polpa de celulose, polietoxidisiloxano (PEDS)	modificação da superfície da NFC com anidrido maleico (MA-NFC); mistura da solução de PEDS e MA-NFC; adição de hidróxido de amônio para formação de gel	lavagem e troca de solvente com etanol e heptano; hidrofobização com imersão em hexametildisilazano + heptano	CO <sub>2</sub> supercrítico (48°C, > 10MPa, 2h; a troca do heptano pelo CO <sub>2</sub> levou 24h)	—	Wong <i>et al.</i> (2015)
funcionalizado	celulose de pó de palha de trigo	formação de hidrogel em solução de NaOH/PEG-4000 (congelamento, descongelamento e congelamento, imersão em HCl por 6h); lavagem com água	imersão do hidrogel em solução de FeSO <sub>4</sub> e CoCl <sub>2</sub> ; lavagem com água e troca de solvente para álcool terc-butílico; congelamento	liofilização	—	Wan; Li (2015a)
funcionalizado	celulose de pó de palha de trigo	formação de hidrogel em solução de NaOH/PEG-4000 (congelamento a -15°C por 12h, descongelamento, congelamento a -15°C por 5h, imersão em HCl por 6h); lavagem com água deionizada	imersão do hidrogel em solução de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O para formação de ZnO na superfície; lavagem com água e troca de solvente para álcool terc-butílico; congelamento	liofilização	—	Wan; Li (2015b)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
funcionalizado	celulose de pó de palha de trigo	formação de hidrogel em solução de NaOH/PEG-4000 (congelamento a $-15^{\circ}\text{C}$ por 12h, descongelamento, congelamento a $-15^{\circ}\text{C}$ por 5h, imersão em HCl po 6h); lavagem com água deionizada	imersão do hidrogel em solução de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para formação de ZnO na superfície; lavagem com água e troca de solvente para álcool terc-butílico; congelamento	liofilização	—	Wan; Li (2015b)
carbono baseado em celulose	acetato de celulose (AC)	dissolução do AC em acetona, adição de trietilenodiamina como catalisador e polimetilpolifenil-diisocianato como agente reticulante	lavagem com água; congelamento	liofilização (52 Pa, 48h)	pirólise ( $100^{\circ}\text{C}$ por 1h, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $500^{\circ}\text{C}$ , $500^{\circ}\text{C}$ por 1h)	Veselá <i>et al.</i> (2015)
compósito	celulose de línter de algodão, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM)	dissolução dos NTCPM e da celulose em NaOH/ureia e formação de gel; coagulação por imersão em banho de $\text{H}_2\text{SO}_4$	congelamento ( $\text{N}_2$ líquido, $-196^{\circ}\text{C}$ )	liofilização ( $-52^{\circ}\text{C}$ , 48h)	—	Qi <i>et al.</i> (2015)
carbono baseado em celulose	nanofibrilas de celulose (NFC)	mistura da NFC com reticulante Kymene <sup>TM</sup>	congelamento ( $\text{N}_2$ líquido, $-196^{\circ}\text{C}$ )	liofilização ( $-51^{\circ}\text{C}$ , três dias)	reticulação em forno e pirólise em atmosfera de $\text{N}_2$ )	Meng <i>et al.</i> (2015)
funcionalizado	celulose reciclada de resíduo de papel	mistura da NFC com reticulante Kymene <sup>TM</sup> 557H	congelamento ( $-18^{\circ}\text{C}$ , 24h)	liofilização ( $-98^{\circ}\text{C}$ , dois dias)	reticulação em forno; deposição a vapor de metiltrimetoxisilano	Feng <i>et al.</i> (2015)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
funcionalizado	celulose de pó de agulhas de pinheiro	obtenção de NFC por tratamento ultrassônico	congelamento (refrigerador)	liofilização (-55°C, 25µPa)	deposição a vapor de trimetilclorosilano	Xiao <i>et al.</i> (2015)
carbono baseado em celulose	celulose de pó de palha de trigo	formação de hidrogel em solução de NaOH/PEG-4000 (congelamento, descongelamento, congelamento, imersão em HCl; lavagem com água deionizada	lavagem com água e troca de solvente para álcool terc-butílico; congelamento	liofilização (-35°C, 48h)	pirólise (1000°C em atmosfera de Argônio (Ar))	Wan <i>et al.</i> (2015)
carbono baseado em celulose	celulose comercial	dissolução da celulose em NaOH/H <sub>2</sub> O (-10°C); imersão do gel em etanol para regeneração	lavagem com água (50°C), congelamento (para liofilização); troca de solvente para etanol (CO <sub>2</sub> supercrítico)	liofilização (-50°C, 40 Pa); CO <sub>2</sub> supercrítico (33°C, 10MPa, 30 min; a troca do etanol pelo CO <sub>2</sub> levou 12h)	pirólise (em atmosfera de N <sub>2</sub> ); o aerogel obtido por CO <sub>2</sub> supercrítico foi ativado com CO <sub>2</sub> (800°C, 4h, atmosfera de CO <sub>2</sub> )	Zu <i>et al.</i> (2016)
funcionalizado	celulose comercial	dissolução da celulose em ácido trifluoroacético (0°C, 24h; T <sub>ambiente</sub> , dez dias), adição de etanol para formação do organogel	lavagem e troca de solvente com etanol (quatro dias)	CO <sub>2</sub> supercrítico (10°C, 50 bar, 5 h; 37°C, 80 bar, 1 h)	imersão em dispersão de pontos quânticos em clorofórmio (esferas de ZnS cobertos com CdSe, esferas de PbS cobertos com ácido oleico); troca de solvente com etanol e secagem com CO <sub>2</sub> supercrítico	Ayadi <i>et al.</i> (2016)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
funcionalizado	celulose comercial (polpa kraft de eucalipto)	oxidação TEMPO, homogeneização em microfluidizador	congelamento em solução de acetona/gelo (-78°C)	liofilização (-87°C, 0,0014 mbar, três dias)	compressão, cobertura com poli(dimetilsiloxano)/ agente de cura Sylgard 184/ acetato de etila, vaporização do acetato de etila e cura	Zheng <i>et al.</i> (2016)
compósito	celulose comercial (polpa kraft de eucalipto), álcool polivinílico (PVOH)	oxidação TEMPO, homogeneização em microfluidizador para obtenção de NFC, adição de PVOH	adição de solução de NFC +PVOH em fase oleosa de tolueno/ Span 80 por formação de microesferas; congelamento em solução de acetona/gelo (-78°C)	liofilização (-87°C, 0,0014 mbar, três dias)	reticulação a 140°C por 5 min; deposição a vapor de metiltrimetoxisilano	Zhai <i>et al.</i> (2016)
compósito	celulose comercial, nanoplaquetas de grafeno (NPG), polietilenoglicol (PEG)	mistura da celulose com NPG em NaOH/ uréia/ epicloroidrina (-12°C), formação de hidrogel em três horas a T <sub>ambiente</sub>	lavagem com água; congelamento	liofilização (-55°C, < 20 Pa)	impregnação por imersão em PEG (80°C, 24h, vácuo)	Yang <i>et al.</i> (2016)
puro	celulose comercial	hidrólise ácida (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) da celulose para obtenção de nanocristais (NCC)	adição de suspensão de NCC em solução de CaCl <sub>2</sub> para formação de esferas de hidrogel; troca de solvente para etanol	CO <sub>2</sub> supercrítico em autoclave (120 bar, 40°C)	—	Wang <i>et al.</i> (2016)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
compósito/ carbono baseado em celulose	celulose de fibra de bambu, nanofolhas de grafeno (NFG)	adição da celulose em solução de NaOH/PEG- 4000, congelamento, descongelamento, adição de solução aquosa de NFG, congelamento, imersão em HCl para regeneração e formação do hidrogel	lavagem com água e álcool terc-butílico, congelamento	liofilização (- 35°C, 25 Pa, 48 h)	imersão em ácido L- ascórbico; pirólise	Jiao, Wan e Li (2016)
funcionalizado	celulose de pó de palha de trigo	formação de hidrogel em solução de NaOH/PEG-4000 congelamento, descongelamento, congelamento, imersão em HCl	lavagem com água e álcool terc-butílico; imersão do hidrogel em solução de pirrol, adição de AgNO <sub>3</sub> ; lavagem com água e álcool terc-butílico, congelamento	liofilização	—	Wan; Li (2016)
puro	celulose de algodão e de caule de algodoeiro (polpação com licor branco sintético Kraft; branqueamento com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ou NaClO)	hidrólise ácida (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) para obtenção de nanocristais (NCC)	troca de solvente para álcool terc- butílico, congelamento	liofilização (- 50°C, 0,01 mbar, 16h)	—	Rahbar Shamskar; Heidari; Rashidi (2016)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
compósito/ funcionalizado	celulose bacteriana (CB), sílica ácida (silicato de sódio após resina de troca catiônica 732)	mistura da CB com sílica ácida para formação de gel	imersão em solução de $W^{6+}/Ti^{4+}$ para formação de $WO_3-TiO_2$ na superfície	80, 100 ou 150°C por 2h	—	Shi <i>et al.</i> (2016)
puro	celulose fibra branqueada (CFB) de ráquis de palmeira ( <i>Phoenix dactylifera</i> L.)	obtenção de NFC por oxidação TEMPO seguida de homogeneização; obtenção NCC por hidrólise ácida ( $H_2SO_4$ )	mistura de CFB com NFC ou NCC; congelamento em $N_2$ líquido	liofilização (80 mbar, -52°C, 24h)	—	Seantier <i>et al.</i> (2016)
puro	celulose de polpa sulfite, lascas de madeira	microfluidização para obtenção de NFC	congelamento em $N_2$ líquido: “espuma”: congelamento não-direcional; “colmeia”: congelamento direcional (isolamento lateral)	liofilização (3-4 dias)	—	Prakobna <i>et al.</i> (2016)
carbono baseado em celulose	cellulose bacteriana (CB)	purificação com água deionizada	congelamento	liofilização (-47°C)	imersão em solução de $Fe(NO_3)_3/Co(NO_3)_2$ ; autoclave; carbonização da CB e cristalização do $CoFe_2O_4$	Liu <i>et al.</i> (2016)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
carbono baseado em celulose	resíduo de papel de jornal	agitação em água para obtenção de polpa	congelamento	liofilização	pirólise (atmosfera de argônio)	Han <i>et al.</i> (2016)
funcionalizado	celulose comercial carboximetilada nanofibrilada (microfluidizador)	mistura das nanofibrilas com ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico e hipofosfito de sódio	congelamento (N <sub>2</sub> líquido)	liofilização	reticulação em forno; lavagem com água; formação de multicamadas por adsorção de polivinilamina e de ácido poliacrílico	Henschen <i>et al.</i> (2016)
puro	celulose comercial	dissolução da celulose em tiocianato de cálcio tetrahidratado (hidrato de sal derretido, 117°C, banho de óleo)	lavagem e troca de solvente com etanol	CO <sub>2</sub> supercrítico em autoclave	—	Ganesan <i>et al.</i> (2016)
compósito/funcionalizado	celulose nanofibrilada comercial (NFC), tetraetilortosilicato (TEOS)	concentração em centrífuga, mistura com reticulante Kymene <sup>TM</sup> ,	congelamento (N <sub>2</sub> líquido)	liofilização (-51°C, três dias)	reticulação em forno; imersão em solução TEOS/ etanol/ água/ HCl/ NH <sub>4</sub> OH, imersão em trimetilclorosilano, lavagem com hexano, secagem em forno	Fu <i>et al.</i> (2016)
compósito	fibras de celulose reciclada (FCR), metiltrimetoxisilano (MTMS)	mistura da FCR com reticulante Kymene <sup>TM</sup> 557H	congelamento (-18°C, 24h)	liofilização (-98°C, dois dias)	reticulação em forno; deposição a vapor de MTMS; imersão em solução de MTMS/ NH <sub>4</sub> OH/ NH <sub>4</sub> F/ Etanol/ H <sub>2</sub> O; congelamento, liofilização	Feng <i>et al.</i> (2016)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
funcionalizado	celulose comercial	dissolução da celulose em NaOH; gelificação por descanso; reticulação com epícloridrina; coagulação em água para formação do hidrogel;	imersão em cloreto de procaína; congelamento em N <sub>2</sub> líquido (3 min)	liofilização (48h)	—	Ciolacu <i>et al.</i> (2016)
carbono baseado em celulose/funcionalizado	linter de algodão	dissolução em NaOH/ ureia/ H <sub>2</sub> O, aquecimento em forno	lavagem com água, congelamento em N <sub>2</sub> líquido	liofilização (-58°C, 0,22 mbar)	pirólise (em atmosfera de CO <sub>2</sub> )	Zhuo <i>et al.</i> (2016)
funcionalizado	celulose de algodão (CA), celulose de resíduo de papel (CRP)	mistura da CA com a CRP, homogeneização em “blender”; adição de resina de poliamida-epícloridrina, ultrassom	congelamento (-18°C, 24h)	liofilização (-98°, com vácuo, 96h)	reticulação (120°C, 3h), deposição a vapor de metiltrimetoxissilano	Cheng <i>et al.</i> (2017)
níquel baseado em celulose	cellulose comercial	dissolução da celulose em cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio, coagulação em H <sub>2</sub> O/ etanol	troca de solvente com etanol	CO <sub>2</sub> supercrítico	imersão em solução etanol/ PdCl <sub>2</sub> / HCl; imersão em NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O; dissolução em LiOH/ ureia (congelamento/ descongelamento)	Zhao <i>et al.</i> (2017)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
carbono baseado em celulose	celulose de tecido bambu, óxido de grafeno (OG)	moagem (“supermasscolloider”) para obtenção de nanofibrilas; adição de OG e etilenodiamina, dispersão em ultrassom; aquecimento em autoclave para formação de hidrogel	congelamento	liofilização	pirólise	Zhang <i>et al.</i> (2017)
puro	nanofibrilas de celulose de madeira de abeto oxidada TEMPO	—	espalhamento da amostra por spray dryer (1,5 bar, abertura de poro de 0,3 mm), congelamento em molde	liofilização (-50°C, 0,1 mbar)	—	Jiménez-Saelices <i>et al.</i> (2017)
carbono baseado em celulose/funcionalizado	carboximetilcelulose de sódio (CMC)	mistura de CMC/ ácido D-(+)-gluconico-lactona/ glicerol/ H <sub>2</sub> O/ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; gelação e reticulação	congelamento	liofilização (-50°C, vácuo, 60 h)	pirólise (em atmosfera de N <sub>2</sub> ); mistura com solução de KOH, secagem, pirólise; lavagem com H <sub>2</sub> O, secagem	Yu; Li; Wang (2017)
carbono baseado em celulose	fibras de celulose comercial (FC), óxido de grafeno (OG)	mistura da FC com OG em diferentes proporções (FC:OG)	congelamento (-30°C, 12h)	liofilização (48h)	pirólise (em Argônio, e em Hidrogênio-Argônio)	Wan <i>et al.</i> (2017)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
carbono/óxido de níquel baseado em celulose	carboximetilcelulose de sódio (CMC)	mistura de CMC/ ácido D-(+)-gluconico-lactona/ glicerol/ H <sub>2</sub> O/ NiSO <sub>4</sub> ; gelação e reticulação a T <sub>ambiente</sub> (3 dias)	congelamento	liofilização (-50°C, vácuo, 60 h)	pirólise (800°C, 2h, atmosfera de N <sub>2</sub> )	Yu <i>et al.</i> (2017)
compósito	celulose comercial, óxido de grafeno (OG)	mistura da celulose/ OG/ LiBr/ H <sub>2</sub> O (120°C); conversão em gel a T <sub>ambiente</sub> (1 min)	congelamento (vapor de N <sub>2</sub> )	liofilização (-50°C, 20 Pa, 48h)	—	Wei <i>et al.</i> (2017)
compósito/ funcionalizado	carboximetilcelulose de sódio (CMC), quitosana (QS), óxido de grafeno (OG)	Mistura em tampão acético da CMC/ QS/ OG/ CaCl <sub>2</sub> ; precipitação do hidrogel em pH neutro	lavagem com água (3x), congelamento	liofilização (-45°C, 24h)	imersão em solução de 5-fluorouracil, filtração, lavagem com H <sub>2</sub> O, liofilização (-45°C, 24h)	Wang <i>et al.</i> (2017a)
compósito	celulose de bambu ( <i>Phyllostachys heterocycla</i> ), nanoesferas de Ag	homogeneização para obtenção de nanofibrilas, adição de glucose e solução de [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , aquecimento em banho, lavagem com H <sub>2</sub> O (centrifugação)	dispersão em H <sub>2</sub> O (ultrassom, 60 kHz, 1500 W, ponteira de 25 mm, banho de gelo), congelamento (-30°C, >5h)	liofilização (48h)	—	Yao <i>et al.</i> (2017)
puro	etilcelulose (EC)	dissolução da EC em etanol, adição de NaCl para formação de poros, congelamento, lavagem	congelamento	liofilização (-50°C, vácuo, 48h)	—	Lu <i>et al.</i> (2017)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
compósito	etilcelulose (EC), nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> cobertas com ácido oleico (NFAO)	dissolução da EC e das NFAO em etanol, adição de NaCl para formação de poros, congelamento, lavagem	congelamento	liofilização (-50°C, vácuo, 48h)	—	Lu <i>et al.</i> (2017)
compósito	etilcelulose (EC), hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS), nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> cobertas com ácido oleico (NFAO)	silanização da EC com solução de HDTMS; dissolução da EC silanizada e das NFAO em etanol, adição de NaCl, congelamento, lavagem	congelamento	liofilização (-50°C, vácuo, 48h)	—	Lu <i>et al.</i> (2017)
puro	hidroximetilpropilcelulose (HMPC)	dissolução da HMPC, do reticulante (ácido cítrico, oxálico ou tereftálico) e do catalisador (hipofosfito de sódio) em H <sub>2</sub> O	congelamento (-18°C, 4h)	liofilização (24h)	reticulação (165°C, 7 min); diálise em H <sub>2</sub> O MilliQ; liofilização	Martins; de Toledo; Petri (2017)
funcionalizado	celulose de papel de jornal	regeneração da celulose em líquido iônico (cloreto de 1-alil-3-metilimidazolio), adição de glutaraldeído	congelamento (-18°C)	liofilização (-55°C, 20-30 Pa, 2 dias)	deposição a vapor de trimetilclorosilano	Fan <i>et al.</i> (2017)
carbono baseado em celulose	celulose de algodão, óxido de grafeno (OG)	dispersão da celulose em H <sub>2</sub> O, moagem, ultrassom; adição de solução de OG	congelamento	liofilização	tratamento térmico (anelamento; 300°C, 350°C, 400°C ou 450°C, 5h, atmosfera de H <sub>2</sub> -Argônio)	Wang <i>et al.</i> (2017b)

AEROGEL	MATÉRIA-PRIMA	PRÉ-TRATAMENTO	PRÉ-SECAGEM	SECAGEM	PÓS-SECAGEM	REFERÊNCIAS
puro	celulose de casca de tremoceiro ( <i>Lupin, Lupinus</i> )	tratamento ultrassônico para obtenção de nanofibrilas (NFC)	liofilização: congelamento com N <sub>2</sub> líquido; CO <sub>2</sub> supercrítico: troca de solvente com etanol	liofilização (-45°C, 15 Pa, 2 dias) ou CO <sub>2</sub> supercrítico	—	Ciftci <i>et al.</i> (2017)
puro	celulose de núcleo de kenaf	autohidrólise; dissolução da celulose em LiOH/ uréia/ H <sub>2</sub> O, centrifugação, adição de epicloridrina, imersão em H <sub>2</sub> O	congelamento	liofilização (48h)	—	Gan <i>et al.</i> (2017)
puro	celulose de palha de arroz	oxidação TEMPO, nanofibrilação em “blender”	congelamento (-20°C), descogelamento, troca de solvente com álcool terc-butílico, congelamento	liofilização (-50°C, 2 dias)	—	Jiang; Dinh; Hsieh (2017)

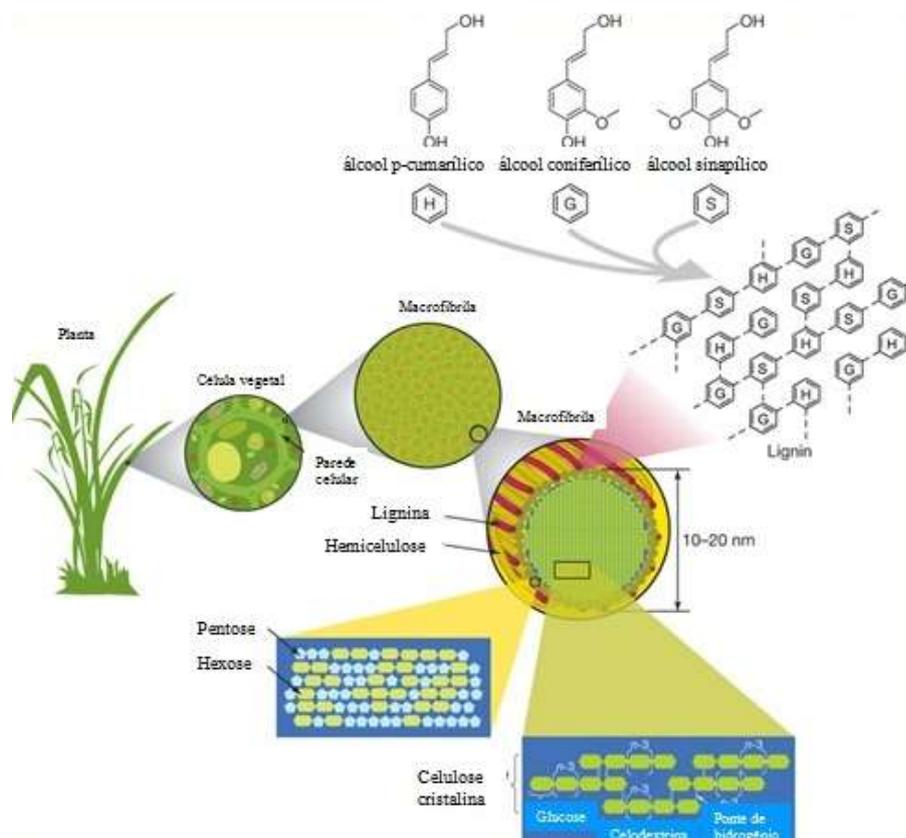
## 2.3 Celulose

Como foi mencionado no título deste trabalho, os aerogéis serão compostos de celulose. Serão descritas algumas fontes de celulose, métodos de funcionalização e obtenção de nanopartículas.

### 2.3.1 Fibras vegetais

As fibras vegetais são estruturas organizadas em multicamadas, constituídas por microfibrilas de celulose, envolvidas por uma matriz amorfa, composta principalmente por lignina e hemicelulose. As microfibrilas são formadas de nanofibras, compostas de regiões cristalinas, resultantes da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose via processos enzimáticos, e regiões amorfas, resultantes da má formação da estrutura, devido à alteração no processo de cristalização (DE JESUS SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A organização da celulose, hemicelulose e da lignina em uma planta é representada na Figura 1.

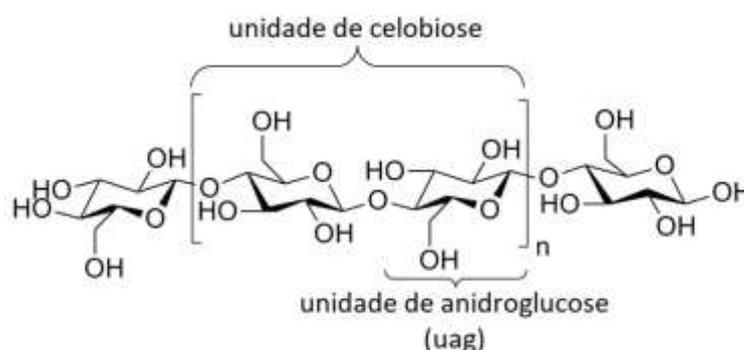
Figura 1 – Diagrama esquemático da organização dos constituintes lignocelulósicos na estrutura de uma planta.



Fonte: Rubin (2008), com modificações.

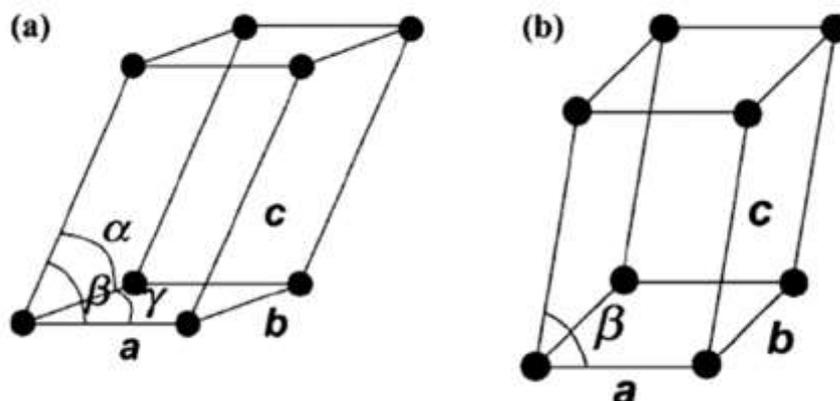
A celulose,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , é o polímero natural mais abundante do planeta, tendo uma taxa de regeneração de mais de  $7,5 \times 10^{10}$  ton (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014). É um polissacarídeo linear da  $\beta$ -(1  $\rightarrow$  4)-D-glucopiranosose (MORÁN *et al.*, 2008), de estrutura regular, constituído de unidades repetidas de D-glucopiranosose por ligações 1,4- $\beta$  glucosídicas (IOELOVICH, 2008, 2012), denominada celobiose (Figura 2). Forma longas cadeias, chamadas fibras elementares, com forças intermoleculares por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. A celulose nativa, a mais abundante, foi denominada celulose I, e possui duas conformações, as celuloses  $I_\alpha$  e  $I_\beta$ , sendo a  $I_\alpha$  predominante em algas e bactérias e de estrutura triclínica, e a  $I_\beta$  predominante em plantas com estrutura monoclínica (OLSSON; WESTMAN, 2013). As estruturas da celulose nativa podem ser visualizadas na Figura 3. A partir dessas formas, é possível obter mais cinco formas: celulose II,  $III_1$ ,  $III_2$ ,  $IV_1$  e  $IV_2$ . Devido a estabilidade, a celulose  $I_\alpha$  é convertida em  $I_\beta$  sob tratamento térmico. Com um tratamento alcalino utilizando NaOH ou regeneração, ambas são convertidas irreversivelmente em celulose II, sugerindo que a Celulose II é o alomorfo mais estável. Em contato com  $NH_3$ , a forma nativa é convertida em celulose  $III_1$ , sendo reversível para a celulose  $I_\beta$  com aquecimento. Com glicerol a  $260^\circ C$ , a celulose II é convertida em celulose  $III_2$ , numa reação reversível, e a celulose  $III_1$  é convertida em celulose  $IV_1$ . Sob determinadas condições a celulose  $III_2$  é convertida em  $IV_2$  (DE JESUS SILVA; D'ALMEIDA, 2009). As diferenças nos parâmetros cristalográficos dos polimorfos da celulose podem ser observados na Tabela 2. A celulose I é o alomorfo mais forte, possuindo módulo de elasticidade de 13 a 17 GPa, ao contrário da celulose II e das outras formas, com módulo de elasticidade de 9 e  $0,8 \pm 0,1$  GPa respectivamente (HUBER *et al.*, 2012).

Figura 2 – Estrutura da cadeia polimérica de celulose.



Fonte:Olsson; Westman (2013), com modificações.

Figura 3 – Estruturas propostas para a celulose nativa: (a) Triclínica,  $I_{\alpha}$ , e (b) Monoclínica,  $I_{\beta}$ .



Fonte: de Jesus Silva; D'Almeida (2009).

Tabela 2 – Parâmetros de célula unitária dos polimorfos da celulose.

	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
	Å			grau		
$I_{\alpha}$	6,74	5,93	10,36	117	13	81
$I_{\beta}$	7,84	8,22	10,40	90	90	96,8
II	7,09	9,22	10,30	90	90	118,3
III <sub>I</sub>	10,25	7,78	10,34	90	90	122,4
III <sub>II</sub>	9,97	7,65	10,24	90	90	120,1
IV <sub>I</sub>	8,03	8,13	10,34	90	90	90
IV <sub>II</sub>	7,99	8,10	10,34	90	90	90

Fonte: Baillie (2004), com modificações.

A hemicelulose é um polissacarídeo complexo de massa molar inferior à da celulose, de fórmula química não definida, altamente ramificada e aleatória, formada de diferentes tipos de monossacarídeos, tais como: D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glucose, L-arabinose, ácidos 4-O-metil-glicurônico, D-galacturônico e D-glicurônico. Sua estrutura é definida como amorfa (MORÁN *et al.*, 2008). A principal diferença com a celulose é que a hemicelulose tem ramificações com cadeias curtas laterais constituídas por diferentes açúcares. Diferentemente da celulose, é facilmente hidrolisável e solúvel em meio alcalino, mas não forma agregados, mesmo quando co-cristalizada com cadeias de celulose (PÉREZ *et al.*, 2002).

A lignina, depois da celulose, é o segundo polímero mais abundante na natureza e está presente na parede celular das plantas, conferindo suporte estrutural, impermeabilidade e

resistência contra ataques microbianos e estresse oxidativo. Estruturalmente, a lignina é um heteropolímero amorfo, não solúvel em água e opticamente inativo, que consiste de unidades de fenilpropano unidas por diferentes tipos de ligações. O polímero é biosintetizado através da geração de radicais livres, que são liberados na desidrogenação, mediados pela peroxidase, de três álcoois fenil propiônicos: álcool coniferílico (guaiacil propanol), álcool p-cumarílico (p-hidroxifenil propanol) e álcool sinapílico (siringil propanol). O álcool coniferílico é o componente principal de ligninas de madeira macia, enquanto álcoois guaiacílico e siringílico são os principais constituintes da lignina de madeira de lei. O resultado final desta polimerização é uma estrutura heterogênea cujas unidades básicas estão ligadas por ligações C-C e aril-éter, com o éter aril-glicerol  $\beta$ -aril sendo a estrutura predominante (PÉREZ *et al.*, 2002).

### **2.3.2 Funcionalização de celulose: oxidação mediada por TEMPO**

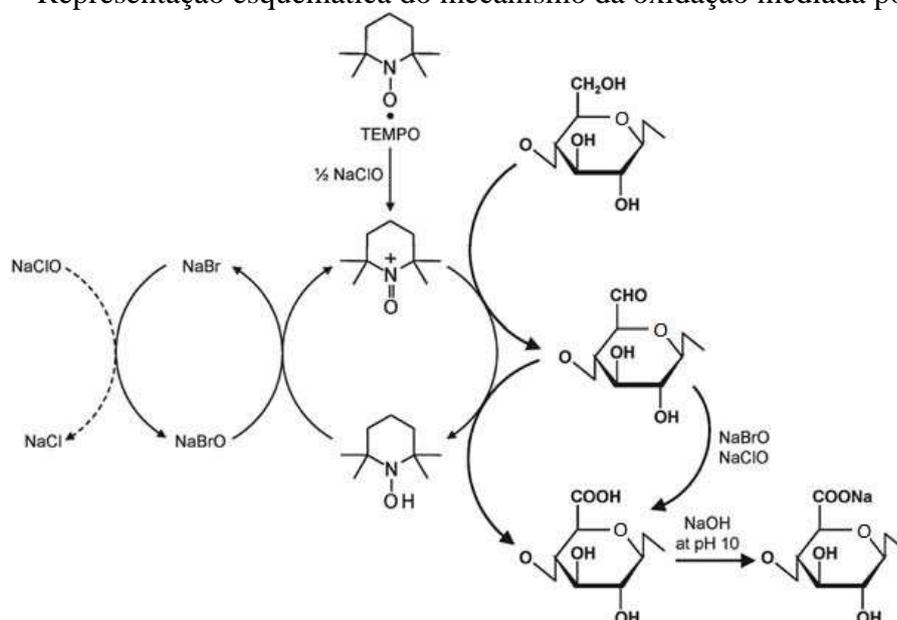
Por volta da década de 1990, Van Bekkun descobriu que um catalisador homogêneo, o 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO), poderia ser utilizado para oxidação regioseletiva de alcoóis primários (amido e inulina no artigo original), gerando os respectivos ácidos poliurônicos atingindo uma conversão total (isto é,  $DS_{OX}$  próximo de 1,0).

O método é catalítico na molécula de TEMPO e é seletivo para álcoois primários, com álcoois secundários inalterados. No mecanismo de reação, o radical TEMPO é oxidado gerando um oxidante ativo, uma espécie de oxiamônio, que então oxida o álcool primário a aldeído, sendo reduzido a hidroxilamina. O polissacarídeo com grupo aldeído deve ser hidratado e o hidrato é então oxidado a ácido por uma segunda molécula de reagente oxoamônio. O oxidante estequiométrico é NaOCl/NaBr, NaOBr ou NaOCI, e é responsável pela ativação oxidativa inicial do TEMPO e subsequente reoxidação da hidroxilamina para a espécie de oxoamônio ativo.

Muitos polissacarídeos foram oxidados utilizando TEMPO e foi constatado que o método aumenta sua solubilidade em água, ampliando suas aplicações (CUMPSTEY, 2013). Com respeito à celulose, a oxidação mediada por TEMPO foi estudada em detalhes por Isogai e Kato, (1998). O mecanismo da reação está representado na Figura 4. Foram testadas diferentes tipos de celulose: celulose microcristalina comercial (CMC), línter de algodão, celulose bacteriana, polpa Kraft branqueada e celulose regenerada amorfa. Antes da reação, todas as amostras eram insolúveis. Após a oxidação somente a celulose regenerada foi

completamente oxidada (tempo de reação de 2 h). As demais celuloses não formaram soluções homogêneas mesmo após longos tempos de reação, possivelmente devido à cristalinidade e inacessibilidade dos grupos hidroxila nos C<sub>6</sub> mais internos. Após mercerização, as celuloses nativas sofreram rápida oxidação e foram completa e regioseletivamente oxidadas. Também foi encontrado que sob estas condições reacionais testadas, a depolimerização podia ocorrer, possivelmente por um mecanismo de eliminação E<sub>1CB</sub> entre os carbonos C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, onde o tempo de reação, temperatura e a quantidade de reagentes são fatores importantes no controle do grau de polimerização do produto final.

Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo da oxidação mediada por TEMPO.



Fonte: Isogai; Saito; Fukuzumi (2011), com modificações.

A fragilidade do material causada pela depolimerização durante a oxidação mediada por TEMPO é indesejada. Entretanto, foi explorada positivamente por Saito, que utilizou o método para obtenção de microestruturas e nanoestruturas de celulose (SAITO *et al.*, 2006, 2007). Desde então, seus trabalhos têm sido amplamente citados quando se trata de obtenção de micro/nanoestruturas de celulose funcionalizadas/oxidadas (DANG; ZHANG; RAGAUSKAS, 2007; FUKUZUMI *et al.*, 2014; FUKUZUMI; SAITO; ISOGAI, 2013; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011; JIANG; HAN; HSIEH, 2013; JIANG; HSIEH, 2014a; MELONE *et al.*, 2013; NEMOTO; SAITO; ISOGAI, 2015; SAITO *et al.*, 2009, 2011). Os

valores encontrados para quantidade de grupos carboxilato por grama de celulose e para o grau de oxidação (“Degree of Oxidation”, D.O.), que traduzem uma oxidação efetiva, são de 1,2 – 1,7 mmol de grupo carboxilato/g de celulose e D.O. de 0,20 – 0,28. Para uma nanofibrilação é recomendado um valor maior que 0,8 mmol de grupo carboxilato/g de celulose (ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011).

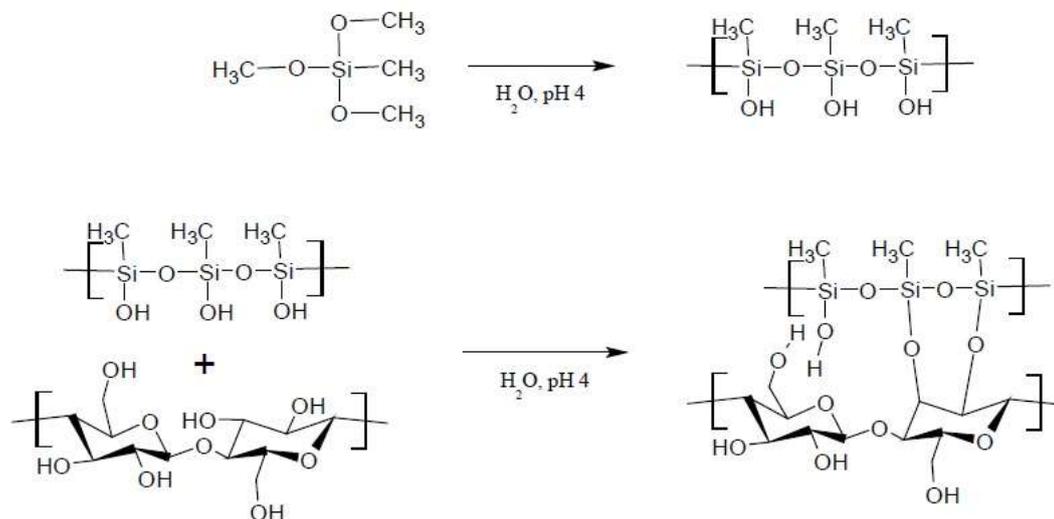
### **2.3.3 Funcionalização da celulose: silanização com metiltrimetoxisilano (MTMS)**

No intuito de hidrofobizar, isto é, deixar a celulose, que é naturalmente anfifílica, completamente hidrofóbica, e/ou oleofilizar, ou seja, permitir que a celulose absorva mais de um óleo, é necessário uma funcionalização com um reagente que modifique a superfície das fibrilas por adição ou troca de grupos funcionais hidrofóbicos/oleofílicos. Para tal fim, existem diversas abordagens, uma delas é a utilização de derivados de silício: deposição a vapor de silanos e a impregnação em soluções de silanos.

A deposição a vapor de silanos utiliza, como o próprio nome indica, vapores de soluções de derivados de silício. O método consiste em submeter o produto final, geralmente aerogéis de celulose, a um ambiente isolado e preenchido com o vapor deste derivado de silício durante um determinado tempo. Durante o processo, o silano na forma de vapor é depositado na superfície da fibrila de celulose, conferindo hidrofobicidade/oleofilicidade. Os derivados de silício mais utilizados são trimetilclorosilano (TMCS) (JIN *et al.*, 2015; XIAO *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2017) e metiltrimetoxisilano (MTMS) (FENG *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2017). São reportadas substituições parciais ou completas das hidroxilas da celulose. Em alguns casos ocorre uma ligação química covalente entre o derivado de silício e a celulose.

A impregnação em solução de silano emprega também soluções de derivados de silício. O método é aplicado ou na suspensão de fibrilas de celulose ou no produto final. No caso de aerogéis, tem-se a imersão em solução tetraetilortosilicato (TEOS)/ etanol/ água/ HCl/ NH<sub>4</sub>OH e imersão em TMCS relatada por FU *et al.* (2016). Em se tratando de soluções de fibrilas, tem-se a mistura de nanofibrilas de celulose e MTMS (ZHANG *et al.*, 2014), com o mecanismo reportado na Figura 5. Esta funcionalização tem início com a polimerização da solução de MTMS em água a pH 4,0, obtendo-se o polimetilsiloxano. Em seguida, a suspensão de nanofibrilas é acidificada e adicionada à solução de polimetilsiloxano sob forte agitação. O derivado de silano reagirá com a hidroxila da fibrila de celulose, formando ligações covalentes.

Figura 5 – Representação esquemática do processo de silanização de fibrilas de celulose em solução de MTMS.



Fonte: autoria própria.

### 2.3.4 Processamento da matéria-prima: a nanocelulose

Basicamente, duas classes de nanocelulose podem ser obtidas a partir da celulose: “whiskers” e nanofibrilas (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). O termo “whiskers” (ou “nanowhiskers”, nanocristais ou celulose nanocristalina, CNC) é usado para designar nanopartículas agulhadas, enquanto a designação “nanofibrilas” (ou celulose microfibrilada, celulose nanofibrilada, CNF) é usada para designar nanopartículas longas e flexíveis, consistindo de domínios cristalinos e amorfos alternados (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2012). Diferentes abordagens têm sido introduzidas para produzir nanocelulose, seja na forma de microfibrilas/nanofibrilas. Na abordagem mais comum, a “top-down”, estruturas nanométricas são obtidas pela redução de tamanho (desconstrução) de materiais celulósicos (YOUSEFI *et al.*, 2013), incluindo resíduos agrícolas, madeiras e fibras vegetais. Outra abordagem é a “bottom up”, onde organismos secretam celulose metabolizando partículas menores, oriundas do meio de cultivo, por exemplo, bactérias produzindo celulose (celulose bacteriana, CB), que é classificada como nanofibrila de celulose. Contudo, variações na fonte celulósica e nas condições de preparo levam a um amplo espectro de estruturas, propriedades e aplicabilidade, que afetam o desempenho dos

produtos finais (AZEREDO, 2009; DUFRESNE, 2012; JIANG *et al.*, 2007; KVIEN; OKSMAN, 2007).

#### 2.3.4.1 *Celulose nanocristalina*

No caso de celulose nanocristalina (CNC), sob condições controladas, a região amorfa da celulose pode ser quebrada, liberando as partículas coloidais conhecidas como nanocristais de celulose. Essa “quebra” da região amorfa se dá por meio da hidrólise ácida, que consiste na destruição das regiões amorfas circundantes e entre as microfibrilas de celulose. Os segmentos cristalinos continuam intactos, isso devido a hidrólise ser mais rápida em domínios amorfos quando comparada aos domínios cristalinos, em virtude da maior permeabilidade da região amorfa (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005). As dimensões geométricas geralmente dependem da fonte de celulose inicial, resultando em valores de largura entre 5 e 20 nm, e de comprimento entre 100 nm e 1-2  $\mu$ m. Em solventes polares (tal como água ou dimetilformamida), CNCs não floculam devido à presença de repulsões eletrostáticas provenientes da superfície, que conduzem a suspensões estáveis durante vários meses (TINGAUT; ZIMMERMANN; SÈBE, 2012).

#### 2.3.4.2 *Celulose nanofibrilada*

Celulose microfibrilada (CMF), também chamada microfibrilar ou nanofibrilada (CNF), pode ser vista como um composto de celulose expandida em grandes volumes, moderadamente degradada, com uma área superficial aumentada, e obtida através de processos de homogeneização. Uma dispersão aquosa de CNF é geralmente caracterizada pela presença de nanofibras hidrofílicas de celulose I interconectadas, que mesmo em pequenas percentagens de peso é capaz de gelificar mesmo em baixa concentração. Essas nanofibras podem ser isoladas usando diferentes tratamentos de desintegração mecânica, sem o uso de hidrólise. Esses tratamentos na maioria das vezes envolvem um passo de refino, seguido por homogeneização a alta pressão, apesar de também terem sido relatados métodos que envolvem a maceração em temperaturas muito baixas (“cryocrushing”) e métodos de moagem. Os tratamentos mecânicos produzem uma rede de microfibrilas de celulose interconectadas, com diâmetros variando de 20-60 nm e com um comprimento de alguns micrômetros (LAVOINE *et al.*, 2012; TINGAUT; ZIMMERMANN; SÈBE, 2012). Ao contrário da CNC, a CNF possui partes amorfas e cristalinas e apresenta uma estrutura em

rede. Além disso, a razão de aspecto (L/d) da CNF é muito alta, que lhe confere um limiar muito baixo de percolação. Assim, a celulose microfibrilar possui uma ótima habilidade para formar uma rede rígida (LAVOINE *et al.*, 2012).

#### 2.3.4.3 Celulose bacteriana

Os avanços na área de biomateriais na última década, ao lado de suas aplicações, indicam a importância e o potencial de vários polissacarídeos microbianos no desenvolvimento de novas classes de materiais (CZAJA *et al.*, 2006; JEON *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2004). Vários polissacarídeos microbianos com novas e interessantes propriedades físicas e biológicas já foram aplicados em produtos biotecnológicos (ex. ácido hialurônico, dextrana, alginato, escleroglucano, polilactatos) (CAI *et al.*, 2009b; CZAJA *et al.*, 2006; MARCHETTI *et al.*, 2009; TAN *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2009). Celulose bacteriana (CB) é uma das classes mais promissoras desses polissacarídeos de origem microbiológica.

A CB é produzida principalmente por estirpes dos gêneros *Acetobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* e *Sarcina*. Atenção especial foi dada para estirpes de *Komagataeibacter*, primeiramente descritas por Brown em 1886 (YAMADA *et al.*, 2012a, 2012b). O método é descrito como “bottom-up”, onde moléculas menores são utilizadas para compor a fibrila de celulose. A celulose secretada é idêntica àquelas produzidas por plantas em relação à estrutura, mas quimicamente mais pura, isto é, não misturada com polissacarídeos não-celulósicos. Além disso, apresenta características únicas, responsáveis por suas propriedades físico-químicas e comportamento mecânico extraordinário (AMANO; ITO; KANDA, 2005; HELENIUS *et al.*, 2006; JONAS; FARAH, 1998; KLEMM *et al.*, 2001; VANDAMME *et al.*, 1998).

Além de biocompatível, não tóxica e não alergênica, a CB apresenta uma estrutura tridimensional e uma nano-morfologia, não encontradas em celulose de plantas, que resulta em uma alta porosidade, baixa densidade, grande área superficial, alta capacidade de absorção e retenção de água (até 200 vezes a sua massa seca) e propriedades mecânicas superiores (KLEMM *et al.*, 2001). Estudos relatam valores para o Módulo de Young da CB de até 145 GPa, o que excede em muito as fibras naturais (algodão: 12,6 GPa; juta: 26,5 GPa e sisal: 22 GPa) e também as fibras de vidro (~70 GPa) (BISMARCK; MISHRA; LAMPKE, 2005; HSIEH *et al.*, 2008). Suas propriedades aliadas a sua alta cristalinidade (que pode chegar a

90%) conferem um amplo leque de aplicações e favorecem a produção de materiais com desempenho superior (BIELECKI *et al.*, 2005).

Muitas pesquisas têm utilizado meios de cultura com açúcares simples e puros, mas os custos de produção ainda são elevados, pois o custo com meio de cultura representa cerca de 65% dos custos da fermentação, representando 30% do custo global. Dessa forma, se vem buscando novas fontes que possam suprir os nutrientes necessários, parcialmente ou completamente, e que sejam de baixo custo. O Brasil pode suprir inúmeras fontes de nutrientes advindas do agronegócio, em especial resíduos da agroindústria ricos em glicose, frutose, nitrogênio e vitaminas. São exemplos as pesquisas que obtiveram a celulose bacteriana de sucos de frutas (KUROSUMI *et al.*, 2009), glicerol (AZILA ADNAN *et al.*, 2015), água de coco (ALMEIDA, 2008) e líquido de sisal (LIMA, 2014). Recentemente o Laboratório de Microbiologia da Embrapa Agroindústria Tropical desenvolveu um método de obtenção de celulose bacteriana por fermentação de permeado de suco de caju, um coproduto do processo de extração do corante amarelo do pseudofruto (pedúnculo) do caju (BARROS, 2016).

### 3 DIFERENCIAL DO TRABALHO

Comparando a revisão bibliográfica com os resultados deste trabalho, alguns pontos relevantes mostram o potencial em inovação:

- a) Oxidação mediada por TEMPO de celulose bacteriana de permeado de suco de caju: a CB já vem sendo estudada, mas meios não convencionais não são citados, desse modo, os estudos que se baseiam em CB oriunda de meios não convencionais podem diminuir o custo do processo, facilitando uma futura comercialização do produto;
- b) Oxidação mediada por TEMPO de nanocelulose de eucalipto: fontes lignocelulósicas são comumente funcionalizadas por oxidação mediada por TEMPO antes da obtenção de nanocelulose, desse modo, a oxidação após a obtenção de estruturas nanocelulósicas permite a utilização de nanocelulose comercial, que é obtida sem funcionalizações; pensando em escala industrial, seria possível construir plantas complementares especializadas em funcionalização de nanocelulose, sem alteração das plantas de obtenção de nanocelulose;
- c) Silanização com MTMS em solução: a grande maioria dos trabalhos que envolvem a silanização de celulose utiliza a deposição à vapor, que não é confiável, e que ao mesmo tempo é perigoso, uma vez que há produção de vapores tóxicos, então divulgação de um método mais seguro e que garante a formação de ligações covalentes na superfície da celulose é desejável; também é a primeira vez que a CB obtida do meio HS, CB obtida do permeado de suco de caju e nanocelulose de eucalipto são silanizados por este método;
- d) Utilização de “blender” de alta rotação para desconstrução e nanofibrilação: normalmente são utilizados métodos físicos como a microfluidização, moinho de discos e ultrassom de alta potência, sendo métodos de alto custo, ou dissolução da celulose em líquido iônico ou hidrato de sal fundido, que converte a celulose I em II, desse modo, o “blender” de alta rotação é um método mais simples, mais barato, que não altera a celulose e pouco citado na literatura, e a divulgação desse método é de grande importância para diminuição dos custos de processamento de nanocelulose; também é a primeira vez que CB obtida de meio HS oxidada por TEMPO e CB obtida de permeado de suco de caju são processadas por este método;

e) Avaliação das propriedades mecânicas e de absorção pela variação de funcionalização e utilização de diferentes matérias-primas: é comumente observado na literatura o estudo de uma única matéria-prima e a aplicação de um único processo na obtenção dos aerogéis, então este trabalho visa contribuir de uma forma mais completa na avaliação dos processos de funcionalização aplicados a diferentes matérias-primas e a influência destes parâmetros nas propriedades mecânicas e de absorção dos aerogéis obtidos desses processos.

## 4 OBJETIVOS

### Objetivos gerais

Desenvolver aerogéis de celulose para absorção seletiva de óleos e de solventes orgânicos.

### Objetivos específicos:

- a) Obter de aerogéis de celulose utilizando um método simples e de baixo custo de nanofibrilação de celulose;
- b) Estabelecer a influência da funcionalização (por oxidação mediada por TEMPO e por silanização com metiltrimetoxisilano) e da matéria-prima nas propriedades físico-químicas, morfológicas e no desempenho de aerogéis de celulose;
- c) Quantificar o desempenho do aerogel de celulose quanto à absorção de diferentes tipos de óleos e de solventes orgânicos, à reutilização (ciclos de absorção-secagem) e quanto a resistência a compressão mecânica.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Matéria-prima e reagentes

As películas de celulose bacteriana produzidas no meio artificial HS (CB) e as produzidas no meio de permeado de suco de caju (CBP) foram fornecidas pelo Laboratório de Microbiologia da Embrapa Agroindústria Tropical. A celulose de eucalipto nanofibrilada (CE), na concentração de 3,0 % m.m<sup>-1</sup>, foi fornecida pela Suzano Papel e Celulose. O radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil), o metiltrimetoxisilano (MTMS), o etanol, a acetona e o óleo mineral foram obtidos da Sigma Aldrich. Hidróxido de sódio (NaOH), brometo de sódio (NaBr), hipoclorito de sódio 12-13% (NaClO) e o tolueno foram obtidos da Dinâmica. O clorofórmio foi adquirido da Synth. O óleo de motor Mobil DTE 25 foi obtido de um estabelecimento comercial. Os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

Para estudar uma rota que adapte os conhecimentos da literatura, se faz necessário a utilização de um material padrão. A CB foi escolhida pela facilidade de purificação, já que o material obtido não possui os componentes não celulósicos presentes nos materiais lignocelulósicos. Definida a rota, duas matérias-primas serão empregadas: a CE, uma matéria-prima com abordagem “top-down”, e a CBP, uma matéria-prima com abordagem “bottom-up”. A Figura 6 apresenta as principais etapas da pesquisa.

### 5.2 Preparação da matéria-prima

As membranas de CB foram produzidas pela cepa *Komagataeibacter xylinus* ATCC 53582 sob condições estáticas utilizando o meio sintético HS (SCHRAMM; HESTRIN, 1954). O meio foi esterilizado (121°C, 15 min), inoculado com a cultura (3% v/v), e incubado por 10 dias a 30°C (cada 500 mL em um recipiente de vidro de 25 x 27 x 2 cm). Depois da fermentação, as membranas foram purificadas em água a 100°C por 1 h (duas vezes), e em NaOH a 80°C por 1 h (duas vezes). As membranas de CB foram então lavadas em água destilada até a neutralidade (pH 7,0). O mesmo procedimento foi realizado para as membranas de CBP, onde o meio utilizado foi o permeado de suco de caju. Nenhum procedimento foi realizado para a CE.

### 5.3 Oxidação mediada por TEMPO

Para aumentar a interação intermolecular, a hidrofiliçidade e a fragilidade das fibras celulósicas, foi empregada a oxidação mediada por TEMPO. A CB foi utilizada para definir a proporção de reagentes e o tempo de oxidação, além das condições de centrifugação e diálise. A CB foi oxidada utilizando o método proposto por Saito e colaboradores (2007). Em 100 mL de H<sub>2</sub>O destilada foram dissolvidos o radical TEMPO (0,016 g), o NaBr (0,1 g) e a CB (1 g). Após homogeneização, foi adicionado o NaClO (5,0 mmol) lentamente, sob forte agitação e à temperatura ambiente. O pH foi ajustado para 10,0-10,5. Nessas condições, o tempo de reação foi de 2 h, quando o NaClO foi totalmente consumido, isto é, quando a cor amarela, característica da reação, muda para branco. A CB oxidada (CB<sub>OX</sub>) foi lavada com 200 mL de H<sub>2</sub>O e centrifugada (4 °C, 13.000 rpm, 15 min, 2x) e acondicionada em geladeira na forma de gel. O mesmo procedimento foi aplicado a CBP e a CE.

#### 5.4 Nanofibrilação

A rota de nanofibrilação escolhida foi a fibrilação em “blender” de alta rotação. A CB<sub>OX</sub> foi ressuspensa em 500 mL de H<sub>2</sub>O destilada na concentração de 1% (m/m) e submetida à nanofibrilação em um “blender” (Vitamix, modelo Vita Prep 3) na rotação máxima (24.000 rpm) por 30 min. Finalmente, as suspensões de CB<sub>OXN</sub> foram armazenadas em geladeira para posterior caracterização e processamento. O mesmo procedimento foi realizado para a CB não oxidada (CB<sub>N</sub>) e para a CBP oxidada (CBP<sub>OXN</sub>). O procedimento não foi adotado para a CE por já se tratar de um material previamente nanofibrilado.

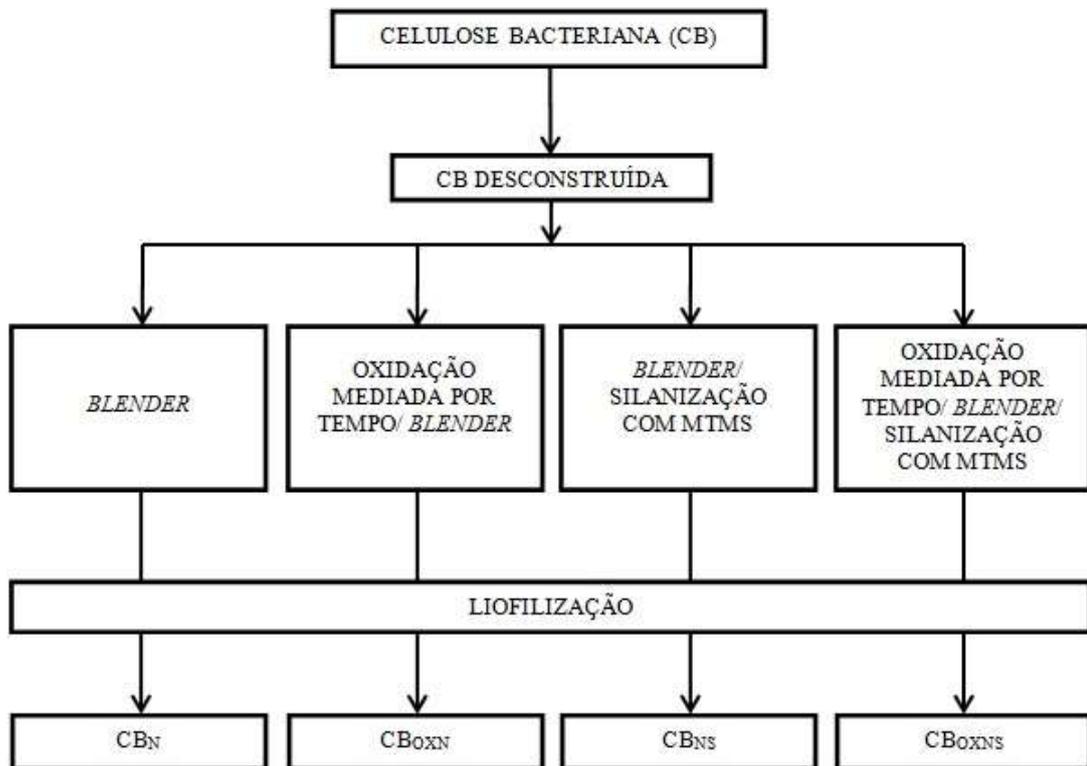
#### 5.5 Funcionalização das suspensões

A funcionalização foi realizada com uma solução de polimetilsiloxano. Em um béquer, sob forte agitação e a temperatura ambiente, HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foi adicionado até pH 4,0. Metiltrimetoxisilano (MTMS) foi adicionado gota a gota até uma concentração final de 2,0 % m.m<sup>-1</sup>. A hidrofobização/oleofilização das suspensões foi realizada em um sistema onde a uma suspensão de nanofibrilas (100 g, 1,0 % m.m<sup>-1</sup>), acidificada em béquer até pH 4,0, foi adicionada uma solução de MTMS (100 g, 2,0 % m.m<sup>-1</sup>), gota a gota, durante 1 h, sob forte agitação e a temperatura ambiente. Após a adição do MTMS a suspensão foi agitada durante 2 h (ZHANG *et al.*, 2014). Após a agitação, a suspensão foi guardada em geladeira. O procedimento foi o mesmo para a CBP. Para a CE foi adicionada uma quantidade de H<sub>2</sub>O destilada para atingir a concentração de 1,0 %, a partir da concentração inicial de 3,0%.

## 5.6 Obtenção dos aerogéis

As suspensões de nanofibrilas foram acomodadas em tubos Falcon de 50 mL e submetidas ao “flash freezing”, mergulhando os tubos em nitrogênio líquido, e conservadas em Ultrafreezer a -80 °C. As amostras foram liofilizadas (K105 Liotop) à pressão de 1000-1200  $\mu$ Hg, temperatura de -100 à -30 °C por 48 h.

Figura 6 – Fluxograma ilustrativo contendo as principais etapas do estudo.



Fonte: autoria própria.

## 5.7 Caracterização

### 5.7.1 Titulação condutimétrica da celulose oxidada

Para confirmar a presença de grupos ácidos na cadeia de celulose foi realizada uma titulação condutimétrica (BESBES; ALILA; BOUFI, 2011; SAITO; ISOGAI, 2004). Para a amostra seca de celulose (1,0 g), foram adicionados H<sub>2</sub>O destilada (183,3 mL) e NaCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup> (16,67 mL). Após a homogeneização da mistura, foi adicionado HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> até pH 2,5 - 3,0. A mistura foi titulada com NaOH 0,04 mol.L<sup>-1</sup> até pH 11. O conteúdo de carboxilato foi determinado com os volumes V<sub>0</sub> e V<sub>1</sub>, volume de NaOH necessário para neutralização do ácido forte (HCl) e ácido fraco (-COOH), respectivamente, obtidos da curva condutimétrica, com base na Equação 1:

$$C = ((V_1 - V_0) \times C_{NaOH})/m \quad (1)$$

onde C<sub>NaOH</sub> é a concentração do NaOH utilizado na titulação e m a massa seca de amostra.

### 5.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias foram obtidas na Embrapa Agroindústria Tropical. Para análise de MET, cada suspensão de nanofibrilas foi dispersa em água Mili-Q (1,25 g/L) e montada em grids de 300 mesh, revestidas com formvar com adição de uma gota de solução de ácido fosfotungstico contrastante (0,1% m/v). Os grids foram visualizados no microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega 3 (Tescan, República Tcheca), com detector STEM sob tensão de aceleração de 30 kV. Os diâmetros médios das nanofibrilas foram determinados usando o programa Gimp 2.6.

### 5.7.3 Difração de raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X das amostras foi efetuada no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará, em um difratômetro PANalytical, modelo Xpert Pro MPD com um tubo de Cu, operando a 40 kV e 40 mA, varredura de 5° a 40°, velocidade de varredura de 0,5°/min. O índice de cristalinidade I<sub>C</sub> foi calculado com base nas áreas obtidas por deconvolução das curvas em programa de gráficos OriginPro 9.1 com a Equação 2:

$$I_C = 100 \times (A_C / (A_C + A_{AM})) \quad (2)$$

onde  $A_C$  é a área da região cristalina e  $A_{AM}$  é a área da região amorfa. O APÊNDICE A possui informação mais detalhada da análise.

#### **5.7.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Para mostrar a eficiência da oxidação mediada por TEMPO e da silanização com MTMS, foi realizada uma análise por infravermelho na Universidade Federal do Ceará. As amostras foram previamente secas em estufa e misturadas com KBr, numa proporção de 3% (w/w) e prensadas (3 toneladas). Os espectros de FTIR foram obtidos num espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **5.7.5 Porosidade e densidade**

Os monólitos obtidos de cada amostra de aerogel foram seccionados em pastilhas. Para o cálculo da porosidade se faz necessário o cálculo da densidade aparente, que se refere a um material poroso. Desse modo foram medidos a altura/espessura, o diâmetro e o peso das peças, em duplicata.

A densidade aparente foi calculada com a seguinte fórmula:

$$\rho_A = m/V \quad (3)$$

onde  $m$  e  $V$  são a massa e o volume da amostra, respectivamente.

A porosidade foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\text{porosidade (\%)} = (1 - (\rho_A/\rho_S)) \times 100 \quad (4)$$

onde  $\rho_A$  e  $\rho_S$  são a densidade aparente da amostra e a densidade do material sólido, no caso uma média entre a densidade da celulose e a do polimetilsiloxano.

A densidade  $\rho_{\text{SÓLIDO}}$  foi calculada com a seguinte equação:

$$\rho_S = 1 / \left( \left( w_{\text{CELULOSE}} / \rho_{\text{CELULOSE}} \right) + \left( w_{\text{POLI(MTMS)}} / \rho_{\text{POLI(MTMS)}} \right) \right)$$

$$\rho_S = 1 / \left( \left( (1 - w_{\text{POLI(MTMS)}}) / \rho_{\text{CELULOSE}} \right) + \left( w_{\text{POLI(MTMS)}} / \rho_{\text{POLI(MTMS)}} \right) \right) \quad (5)$$

onde  $w_{\text{CELULOSE}}$  é a fração mássica de celulose na amostra e  $w_{\text{POLI(MTMS)}}$  é a fração mássica de polimetilsiloxano.  $\rho_{\text{CELULOSE}}$  foi fixado em  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$  e  $\rho_{\text{POLI(MTMS)}}$  em  $1900 \text{ kg.m}^{-3}$ , de acordo com a literatura (ZHANG *et al.*, 2014).  $w_{\text{POLI(MTMS)}}$  foi estimado com:

$$w_{\text{POLI(MTMS)}} = \left( (w_A - w_{\text{NFC}}) / w_A \right) \times 100 \quad (6)$$

onde  $w_A$  e  $w_{\text{NFC}}$  são a massa seca da amostra e da porção de nanofibrilas de celulose na amostra, respectivamente.

A densidade relativa foi calculada como:

$$\text{densidade relativa} = \rho_A / \rho_S \quad (7)$$

onde  $\rho_S$  é substituído pela densidade da celulose,  $1500 \text{ kg.m}^{-3}$ , quando a amostra não é funcionalizada com MTMS.

### 5.7.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As maioria das análises foi realizada na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Para a visualização por microscopia eletrônica de varredura, fragmentos das amostras liofilizadas de CB foram montadas em “stubs”, cobertas com uma fina camada de ouro puro em aparelho de cobertura metálica Emitech, modelo K550 e encaminhadas ao microscópio eletrônico de varredura MEV Inspect-50 e visualizadas sob uma aceleração de voltagem de 15 kV, em diferentes aumentos. O restante das análises foi realizado na Embrapa Agroindústria Tropical, onde a morfologia dos aerogéis foi examinada usando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Vega 3 Tescan, a 15 kV. Os materiais também foram montados em “stubs” e revestidos com ouro em metalizador Emitec K550.

### 5.7.7 Ângulo de contato

Os ângulos de contato foram medidos de acordo com a Norma ASTM D-5725-99 (ASTM, 2003) para avaliar a hidrofiliicidade dos aerogéis. Gotas de água deionizada foram depositadas sobre a superfície dos aerogéis previamente condicionados com auxílio de uma seringa acoplada ao sistema de medida de ângulo de contato. As imagens foram capturadas por uma câmera Nikon logo após a formação da gota. O ângulo obtido na superfície do aerogel foi calculado pelo programa Angle Calculator. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Esta análise foi feita com, no mínimo, 2 repetições.

### 5.7.8 Absorção de líquidos

Para medir a capacidade de absorção de um líquido pelo aerogel, 20 mL do líquido em temperatura ambiente (~25°C) foram utilizados para imersão do aerogel (0,005 a 0,02 g) em béquer de 50 mL, até a saturação. Para solventes orgânicos o tempo de saturação foi em média de 5 segundos, enquanto para óleos foi de cerca de 1 min. Na saturação observa-se uma mudança do aerogel de opaco para transparência. Depois de retirado do líquido, o líquido não adsorvido, ou em excesso, foi removido com ajuda de papel filtro, e o aerogel saturado foi pesado. A capacidade de absorção foi calculada pela Equação 8:

$$C_{AB} = (m_S - m_0)/m_0 \quad (8)$$

onde  $m_S$  é a massa de amostra saturada com líquido testado e  $m_0$  é a massa original da amostra. Esta análise foi feita em triplicata. Um ensaio de absorção em ciclo foi também foi realizado, utilizando o etanol como líquido de teste. O mesmo procedimento foi adotado, sendo que ao final da pesagem, o aerogel foi colocado em estufa a 60°C por 1 h para secagem do líquido. O ciclo tem início com a absorção do líquido e termina com a pesagem do aerogel após a secagem do etanol. Os aerogéis testados foram submetidos a 7 ciclos de absorção-secagem.

### 5.7.9 Ensaios mecânicos de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados em máquina de ensaios mecânicos universal EMIC DL10000 com célula de carga de 100 kN na Embrapa Agroindústria

Tropical. Os aerogéis cortados em cilindros de altura ~12 mm e diâmetro ~25 mm foram dispostos em um par de pratos fixos com diâmetro de 110 mm e a velocidade de compressão foi de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ .

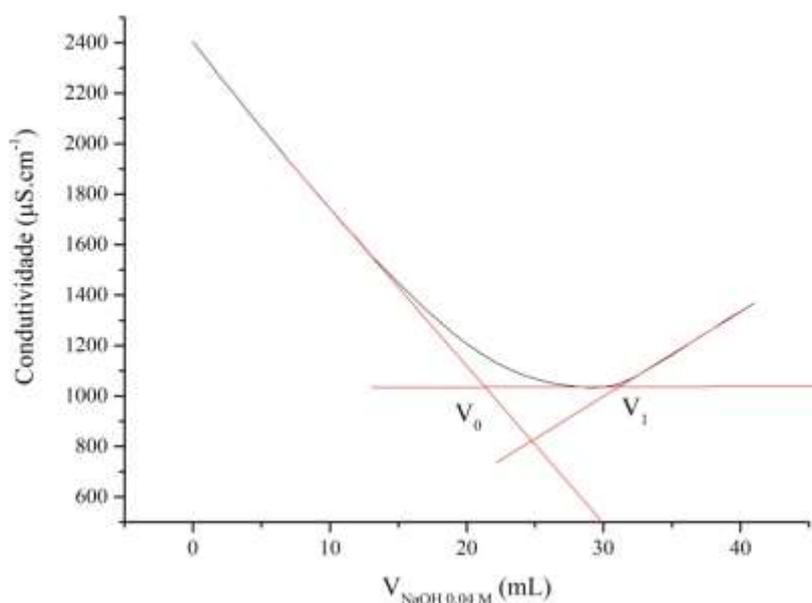
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Aerogéis de celulose bacteriana funcionalizada por oxidação mediada por TEMPO, nanofibrilada em *blender* e hidrofobizada com metiltrimetoxisilano (MTMS)

#### 6.1.1 Estabelecimento das condições adequadas para oxidação mediada por TEMPO

A proposta inicial tinha como material de referência a celulose microcristalina comercial (CMC). Utilizando as condições estabelecidas na seção 5.4, com a CMC como material de referência, após uma reação que durou cerca de 90 min, foi possível obter um material com 0,394 mmol de grupo carboxilato/g de celulose (grau de oxidação = 0,06; Figura 7), confirmando a funcionalização. Valores maiores podem ser obtidos com um melhor controle do pH, utilizando amostras nunca secas e amostras após mercerização (tratamento alcalino) (ISOGAI; KATO, 1998). Desse modo, visando a otimização, isto é, obtenção de uma celulose com cerca de 1,2 a 1,5 mmol de grupo carboxilato/g de celulose (grau de oxidação = 0,2 – 0,25), foi adotado um melhor controle de pH para garantir uma nanofibrilação eficiente.

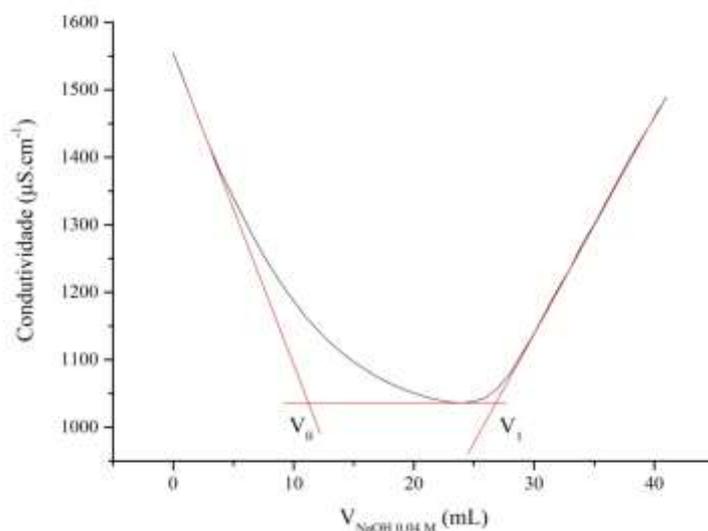
Figura 7 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 0,394 mmol  $\text{COO}^-$ /g de celulose.



Fonte: autoria própria.

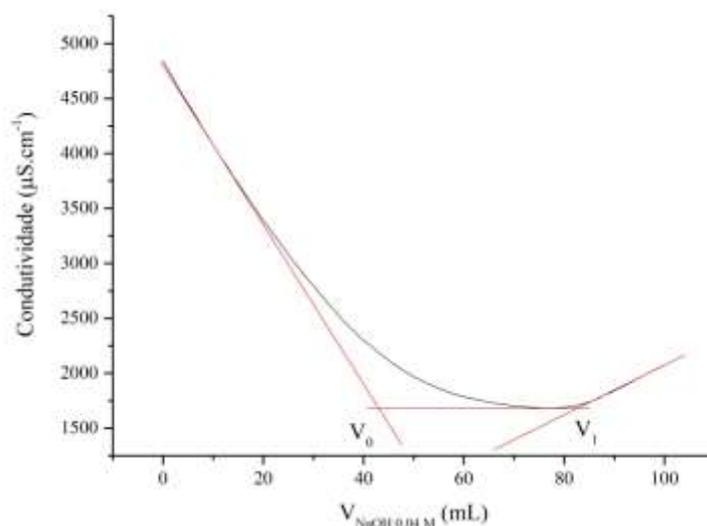
No primeiro experimento foram utilizadas fitas para medir o pH em 10. Entretanto, devido à severidade da oxidação, as fitas também sofriam um processo oxidativo, alterando a cor, o que interferia na medição. Adotando um pHmetro, foi possível, nas mesmas condições, obter um material com 0,623 mmol de grupo carboxilato/g de celulose (grau de oxidação = 0,1), após os 90 min de reação (Figura 8). Para obter um valor maior de grupos carboxilato, a quantidade de NaClO foi triplicada (15 mmol: 1 g CMC), resultando em um material com 1,598 mmol de grupo carboxilato/g de celulose (grau de oxidação = 0,26), após 150 min de reação (Figura 9). Isogai; Saito e Fukuzumi (2011) reportaram um valor de 1,7 mmol de grupo carboxilato/g de celulose utilizando 10 mmol de NaClO na oxidação de polpa de madeira branqueada kraft. Jiang, Han e Hsieh (2013) reportaram um valor de 1,23 e 1,68 mmol de grupo carboxilato/g de celulose ao utilizar 5 e 10 mmol de NaClO na oxidação de polpa celulósica de casca de arroz. Para verificar a reprodutibilidade do método, foi realizado um experimento repetindo estas condições. Após 90 min de reação, foi obtido um material com 1,232 mmol de grupo carboxilato/g de celulose (grau de oxidação = 0,20; Figura 10). Foi constatado que o poder de cloro ativo da solução comercial de NaClO diminui ao longo do tempo de estocagem, impossibilitando a reprodutibilidade do método. Desse modo, adotou-se que o tempo de reação será a variável reguladora da quantidade de grupos carboxilato nas amostras, uma vez que o hipoclorito de sódio sendo completamente consumido, a reação termina.

Figura 8 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 0,623 mmol COO<sup>-</sup>/g de celulose.



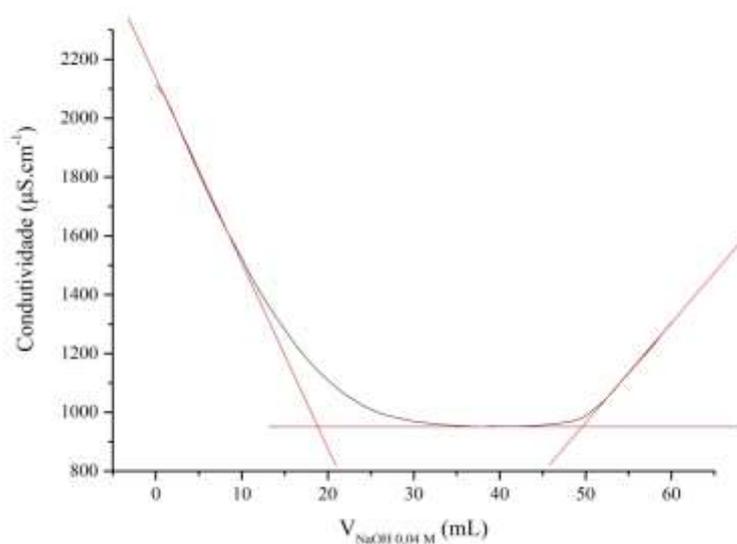
Fonte: autoria própria.

Figura 9 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 1,598 mmol  $\text{COO}^-/\text{g}$  de celulose.



Fonte: autoria própria.

Figura 10 – Curva da titulação condutimétrica da CMC oxidada TEMPO com 1,232 mmol  $\text{COO}^-/\text{g}$  de celulose.

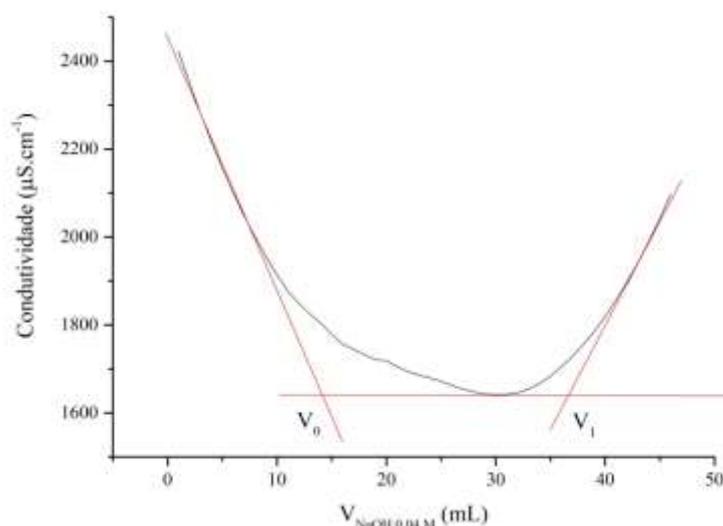


Fonte: autoria própria.

Ao mesmo tempo, a oxidação foi realizada na CB, e sob as mesmas condições, foram obtidas 0,898 mmol de grupos carboxilato/g de celulose (grau de oxidação = 0,15; Figura 11). A CB é um material que absorve água facilmente, ou seja, intumesce facilmente.

Foi necessário uma quantidade de água destilada três vezes maior para uma mistura eficiente dos reagentes para a CB úmida (nunca seca), mas isto causaria uma diluição dos reagentes, levando a uma oxidação ineficiente. Notou-se que, mesmo com a baixa quantidade de grupos carboxilato, a CB oxidada é gelatinosa. Desse modo, foi experimentado um quantidade três vezes maior que o da literatura, obtendo assim um material com 1,564 mmol de grupo carboxilato/g de celulose (grau de oxidação = 0,26).

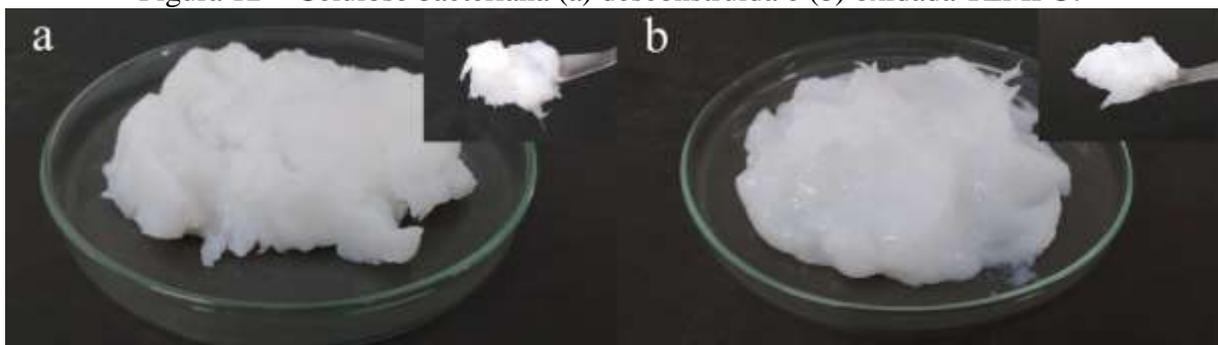
Figura 11 – Curva da titulação condutimétrica da CB oxidada TEMPO com 0,898 mmol  $\text{COO}^-$ /g de celulose.



Fonte: autoria própria.

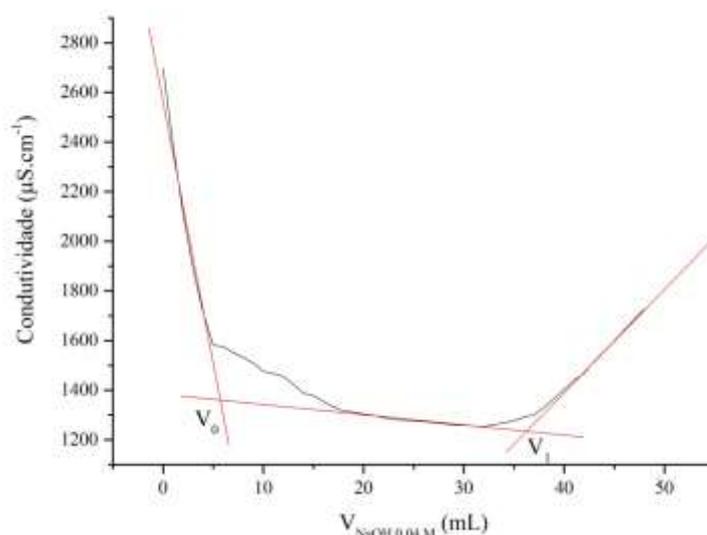
Após vários experimentos, chegou-se à conclusão de que a melhor matéria-prima para condução dos experimentos era a celulose bacteriana (CB). A CB foi desconstruída (Figura 12a) utilizando um “blender” Vitamix. Foi utilizado o triplo de reagentes para a mesma quantidade de celulose: 300 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada 0,048 g de radical TEMPO, 0,3 g de NaBr e 15,0 mmol de NaClO para 1 g de CB. Sob forte agitação, temperatura ambiente, pH 10,0-10,5. Nestas condições, o tempo de reação foi de 2 h e 30 min (150 min), com rendimento aproximado de 80%. Após centrifugação, foi obtido um material esbranquiçado com consistência de uma pasta (Figura 12b). A titulação condutimétrica (Figura 13) foi realizada e o valor de 1,564 mmol  $\text{COO}^- \text{Na}^+$ /g de celulose (grau de oxidação = 0,25) foi obtido, que está de acordo com os valores médios reportados na literatura, o que indica uma facilidade no processo de fibrilação.

Figura 12 – Celulose bacteriana (a) desconstruída e (b) oxidada TEMPO.



Fonte: autoria própria.

Figura 13 – Curva da titulação condutimétrica da CB oxidada TEMPO com 1,564 mmol  $\text{COO}^-/\text{g}$  de celulose.



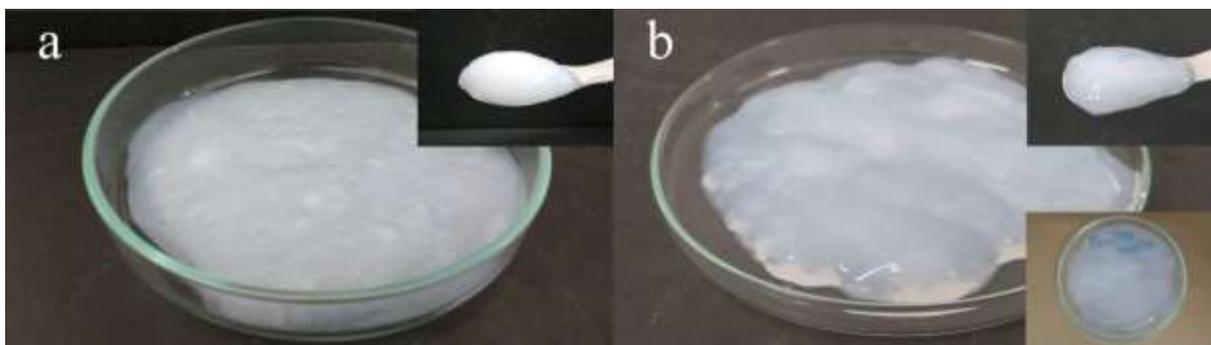
Fonte: autoria própria.

### 6.1.2 Obtenção da celulose nanofibrilada

Foram avaliadas duas condições de matéria-prima: a CB não-oxidada e a CB oxidada ( $\text{CB}_{\text{OX}}$ ). A CB desconstruída foi centrifugada para melhor controle da concentração. Após centrifugação, apresenta a consistência de uma pasta. Cerca de 500 g de suspensão de CB desconstruída, na concentração de 1% m/m foi submetida à fibrilação em “blender” Vitamix, na rotação máxima, por 30 min ininterruptos. A temperatura no final do processo foi de 96°C. Foram obtidos dois materiais: a CB não-oxidada nanofibrilada ( $\text{CB}_{\text{N}}$ ) e a  $\text{CB}_{\text{OX}}$

nanofibrilada ( $CB_{OXN}$ ). A  $CB_N$  é bem viscosa, opaca e de cor branca (Figura 14a). A  $CB_{OXN}$  tem viscosidade menor, é translúcida e de cor levemente branca (Figura 14b).

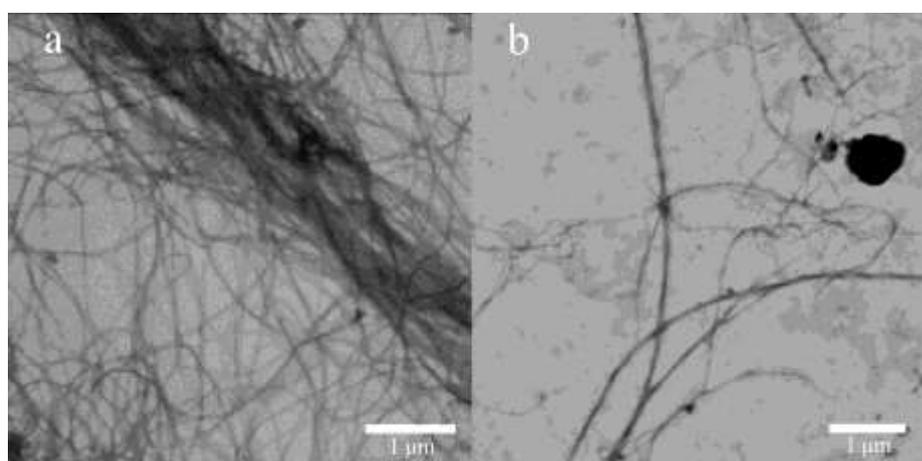
Figura 14 – Imagem da pasta de: (a)  $CB_N$  e da (b)  $CB_{OXN}$ .



Fonte: autoria própria.

Para avaliar o efeito da nanofibrilação em blender, foi realizado a microscopia eletrônica de transmissão da  $CB_N$  e da  $CB_{OXN}$  (Figura 15). A suspensão de  $CB_N$  é formada pela mistura de fibrilas e de nanofibrilas, com diâmetro de  $39,9 \pm 1,5$  nm e comprimento de vários micrômetros. Estes aglomerados causam um aumento da viscosidade e deixam o material mais opaco. A suspensão de  $CB_{OXN}$  é constituída de nanofibrilas individualizadas e bem distribuídas, com diâmetro de  $46,1 \pm 4,8$  nm e comprimento de vários micrômetros. O grupo  $-\text{COO}^-\text{Na}^+$  causa repulsões eletrostáticas entre as cadeias de celulose, facilitando a fibrilação e a dispersão em meio aquoso. Isto se reflete em uma amostra menos viscosa e mais translúcida.

Figura 15 – Micrografias da nanocelulose obtida por fibrilação em “blender”: (a)  $CB_N$  e (b)  $CB_{OXN}$ .



Fonte: autoria própria.

### 6.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

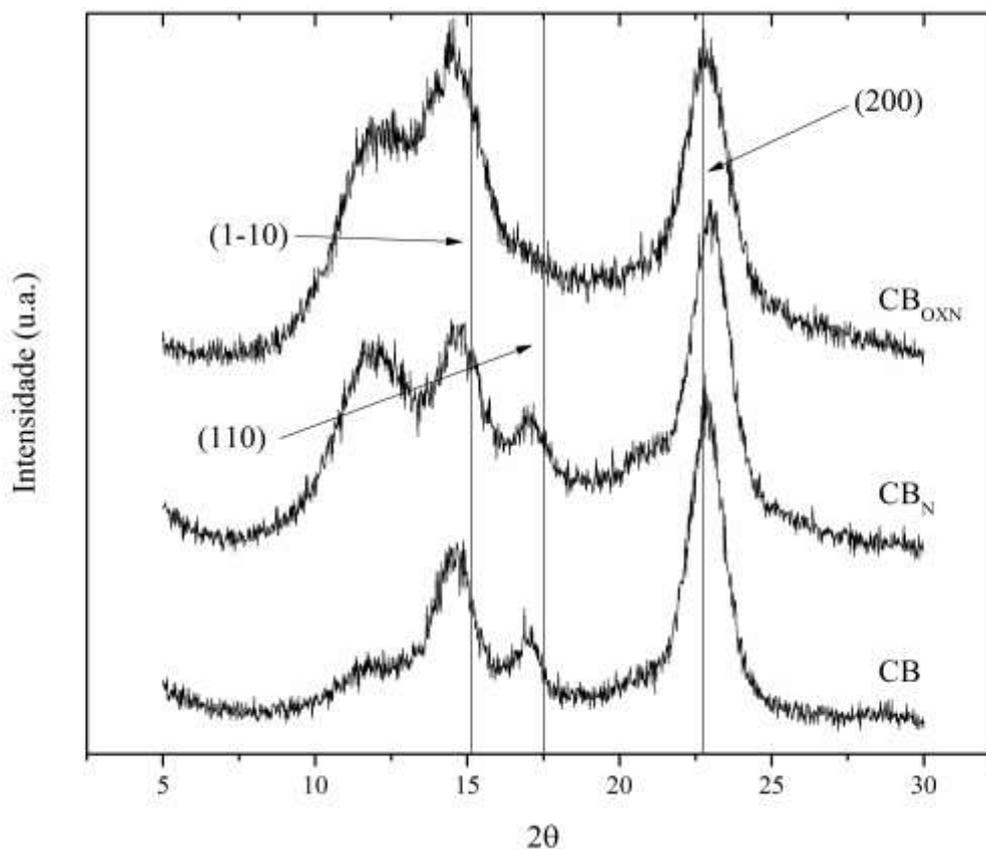
A CB, a CB<sub>N</sub> e a CB<sub>OXN</sub> apresentaram índices de cristalinidade (I<sub>c</sub>) de 84,2%, 89,9% e 89,6%. O alto I<sub>c</sub> se dá pelo fato de que a própria CB é formada de aglomerados de cristalitos obtidos de uma polpa de alta pureza. Valores próximos foram reportados para a CMC comercial Avicell PH-101 nos estudos de Terinte, Ibbett e Schuster (2011). A difratometria das amostras de CB (Figura 16) mostra os planos da rede cristalina comumente observada em celulose e revela um comportamento distinto entre as amostras. Na CB são observadas intensidades nos ângulos 14,8°, 17,0° e 22,9°. Na CB<sub>N</sub> são observadas intensidades nos ângulos 11,8°, 14,8°, 17,0° e 22,9°. Na CB<sub>OXN</sub> são observados intensidades nos ângulos 12,2°, 14,5° e 22,9°. Os ângulos 15,1°, 17,5° e 22,7° correlacionados aos planos cristalinos (1-10), (110), (200), respectivamente, são característicos da celulose I; os ângulos 12,5°, 20,1° e 22,7° são comuns em celulose II (Tabela 3). A ausência da intensidade em 20,1° confirma que não houve conversão em celulose II. Foi reportado que oxidação mediada por TEMPO não altera a cristalinidade do material (HABIBI; CHANZY; VIGNON, 2006; SAITO; ISOGAI, 2004). A sobreposição e deslocamento dos ângulos são ocasionados pela deformação dos cristais durante processamentos mecânicos, como a fibrilação em “blender”, no caso da CB<sub>N</sub> e da CB<sub>OXN</sub> (XU *et al.*, 2013).

Tabela 3 – Intensidades da celulose I e II e das amostras observadas no difratograma de Raios-X.

Amostra	ângulos (°)
Celulose I	15,1, 17,5, 22,7
Celulose II	12,5, 20,1, 22,7
CB	14,8, 17,0, 22,9
CB <sub>N</sub>	11,8, 14,8, 17,0, 22,9
CB <sub>OXN</sub>	12,2, 14,5, 22,9

Fonte: celulose I e II: Xu *et al.* (2013); demais valores: autoria própria.

Figura 16 – Difração de Raios-X da CB, da CB<sub>N</sub> e da CB<sub>OXN</sub>. Planos da estrutura cristalina da celulose I em destaque.



Fonte: autoria própria.

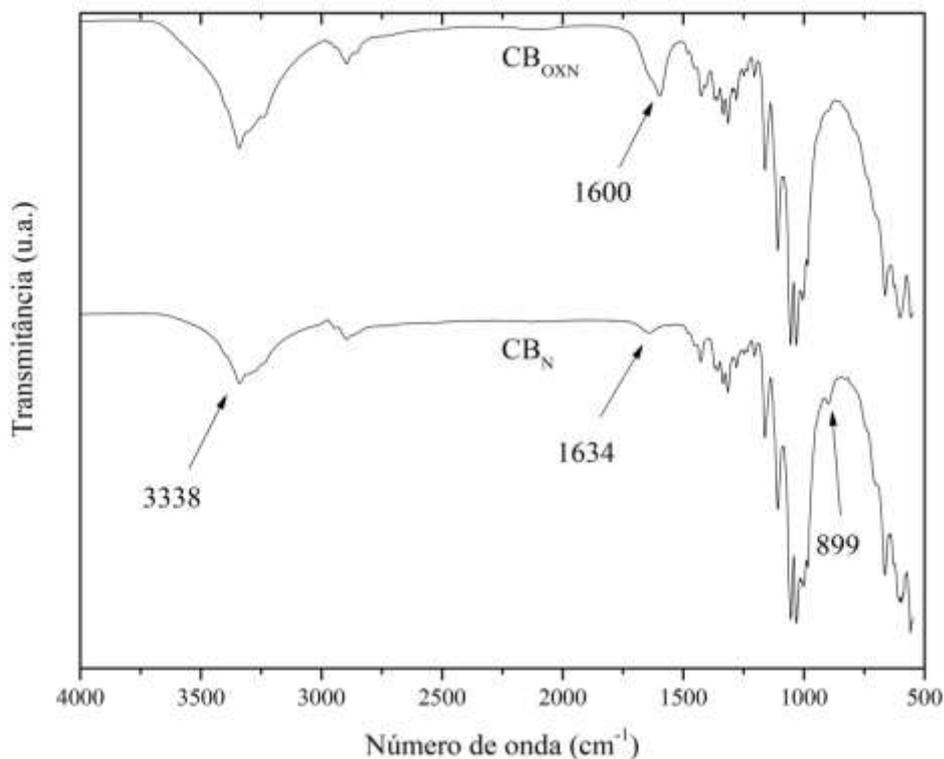
#### 6.1.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR da CB<sub>N</sub> e da CB<sub>OXN</sub> está representado pela Figura 17. As bandas de absorção características dos materiais estão sumarizadas na Tabela 4 (JIANG e HSIEH, 2016; XIAO *et al.*, 2015). As diferenças entre os dois espectros encontram-se nas bandas assinaladas. Em 1600 cm<sup>-1</sup> encontra-se a evidência da oxidação mediada por TEMPO na CB<sub>OXN</sub>, característica de estiramento das ligações do grupo —COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, que protonado (—COOH) teria uma banda em 1728 cm<sup>-1</sup>. Ela não está presente na CB<sub>N</sub>, que possui absorção na banda 1634 cm<sup>-1</sup>, devido à absorção de água. A banda em 3338 cm<sup>-1</sup> é sensível a ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (YU *et al.*, 2014). Com a inserção de grupos —COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> pela oxidação, nota-se um aumento na intensidade da banda. A banda em 899 cm<sup>-1</sup> está presente na CB<sub>N</sub>, mas possui menor intensidade em CB<sub>OXN</sub>, devido à forte reação de oxidação que leva a reações de eliminação da celulose amorfa.

Tabela 4 – Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos sinais principais observados para a  $\text{CB}_\text{N}$  e para a  $\text{CB}_{\text{OXN}}$  e suas atribuições.

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3338 (m)	O—H, estiramento
2894 (m)	C—H, estiramento
1728(m)	—COOH, estiramento
1634 (m)	O—H, deformação de pico da água absorvida
1600-1612 (m)	—COO <sup>-</sup> , estiramento
1424 (m)	H—C—H, O—C—H, O—CH <sub>3</sub> , deformação em plano e estiramento simétrico do —COO <sup>-</sup>
1361 (m)	C—H, deformação da vibração
1316 (m)	H—C—H, CH <sub>2</sub> , vibração imobilizada
1276 (m)	—CH <sub>3</sub>
1207 (m)	C—O—H, deformação em plano
1162 (m)	C—O—C, estiramento antissimétrico da ligação $\beta$ -glicosídica
1111 (m)	C—O, vibração da celulose cristalina, estiramento do anel de glucose
1054 (m)	C—O—C, vibração do esqueleto do anel de piranose
1031 (m)	C—O, vibração da celulose
980 (m)	—CH <sub>3</sub>
899 (m)	vibração de celulose amorfa, estiramento do anel de glucose

Fonte: Jiang e Hsieh (2016); Xiao *et al.* (2015).

Figura 17 – FTIR da  $CB_N$  e da  $CB_{OXN}$ .

Fonte: autoria própria.

### 6.1.5 Evidência da silanização nos aerogéis

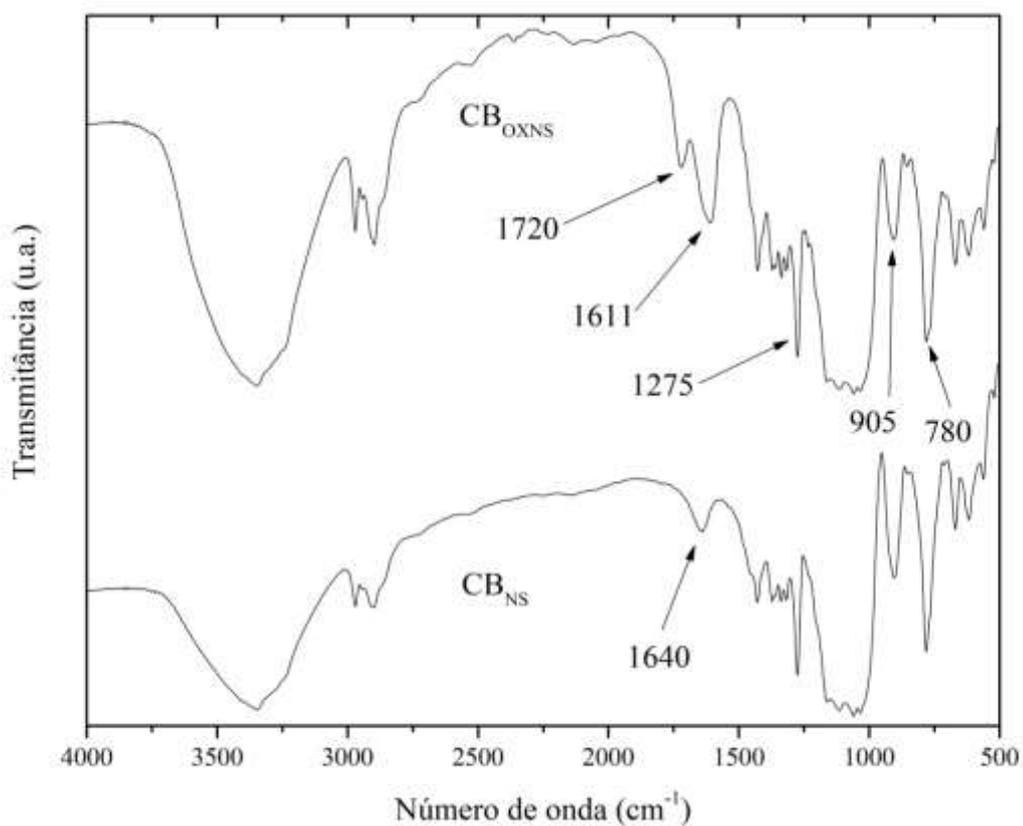
Para comprovar a hidrofobização pela silanização das nanofibrilas, foi realizado o FTIR das amostras de  $CB_{NS}$  e de  $CB_{OXNS}$ . O resultado está representado na Figura 18 e as devidas atribuições na Tabela 5 (ZHANG *et al.*, 2015). As duas amostras possuem picos em  $780$ , em  $905$  e em  $1275\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos a ligações com silano, evidenciando a funcionalização. O pico em  $905\text{ cm}^{-1}$  se sobrepõe com o de  $899\text{ cm}^{-1}$ . Desse modo aparece com maior transmitância no aerogel de  $CB_{NS}$  por ter a celulose amorfa. O pico em  $1720\text{ cm}^{-1}$  junto do pico em  $1611\text{ cm}^{-1}$  evidencia a presença do grupo carboxila e do carboxilato, levando à hipótese de que a silanização não é efetuada no carbono  $C_6$ , mas nos carbonos  $C_2$  e  $C_3$ , que possuem hidroxilas secundárias. A presença de ambas as formas pode ser explicada pela protonação incompleta antes da mistura com o MTMS, onde a  $CB_{OXN}$  é acidificada até pH 4,0. O mesmo comportamento para protonação de celulose oxidada TEMPO foi reportado por Jiang e Hsieh (2016). Na  $CB_{NS}$  não há grupo carboxilato, então só aparece um pico em  $1640\text{ cm}^{-1}$  atribuído a água adsorvida, possivelmente pelo KBr, já que a amostra é hidrofóbica.

Tabela 5 – Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos sinais principais observados para a  $\text{CB}_{\text{NS}}$  e para a  $\text{CB}_{\text{OXNS}}$  e suas atribuições.

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1720-1728 (m)	—COOH, estiramento
1634-1640 (m)	O—H, deformação de pico da água absorvida
1600-1612 (m)	—COO <sup>-</sup> , estiramento
1275 (m)	C—H ligado ao Si, deformação em plano
905 (m)	Si—OH, estiramento
780 (m)	Si—O— Si, estiramento
	Si—C, estiramento
	—CH <sub>3</sub> do silano, deformação fora do plano

Fonte: Zhang *et al.* (2015).

Figura 18 – FTIR dos aerogéis de  $\text{CB}_{\text{NS}}$  e de  $\text{CB}_{\text{OXNS}}$ .



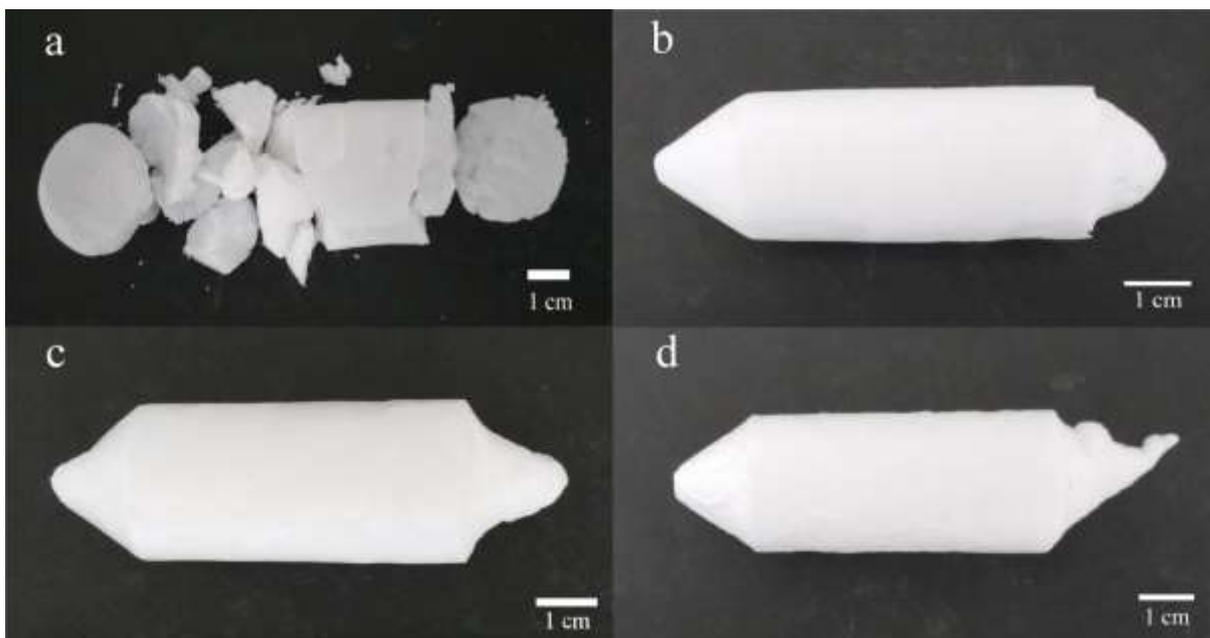
Fonte: autoria própria.

### 6.1.6 Obtenção do aerogel de celulose

Para avaliar o efeito da hidrofobização proporcionada pela silanização, foram produzidas mais duas amostras: a  $CB_N$  com metiltrimetoxisilano ( $CB_{NS}$ ) e a  $CB_{OXN}$  com metiltrimetoxisilano ( $CB_{OXNS}$ ). Visualmente, houve uma diminuição na viscosidade e na opacidade, devido à diluição com a água da solução de MTMS. Dessa forma a concentração das suspensões diminuiu de 1,0 %  $m.m^{-1}$  para 0,5 %  $m.m^{-1}$  e a solução de MTMS inicialmente a 2,0 %  $m.m^{-1}$  foi para 1,0 %  $m.m^{-1}$ , para uma concentração final de sólidos de 1,5 %  $m.m^{-1}$ . No total, quatro amostras foram dispostas em tubos Falcon de 50 mL (preenchidos com 30 mL): a  $CB_N$ , a  $CB_{OXN}$ , a  $CB_{NS}$  e a  $CB_{OXNS}$ . Durante o congelamento em  $N_2$  líquido, foi possível ouvir o som de “quebra de vidro”, isto é, o rápido congelamento provocou uma expansão volumétrica da água e a formação de rachaduras visíveis. O APÊNDICE B contém informações sobre outras condições testadas e não utilizadas no presente trabalho.

Após a liofilização das suspensões de CB, foram obtidos quatro tipos de monólitos de aerogéis de CB (Figura 19). O monólito de  $CB_N$  (Figura 19a) lembra uma espuma leve e maleável, que deforma sob pressão dos dedos e não retorna à sua forma original após forte compressão. Algumas amostras foram obtidas com diversas rachaduras durante a retirada do tubo Falcon. Cada fragmento apresenta uma resistência mecânica semelhante ao aerogel inteiro, mostrando uma descontinuidade adquirida durante o congelamento. O monólito de  $CB_{NS}$  (Figura 19c) também aparenta uma espuma leve e maleável, mas retorna a sua forma original após leve pressão dos dedos. O aerogel foi removido facilmente do tubo Falcon sem dano estrutural, mostrando que a inclusão do MTMS melhorou o desempenho mecânico e estrutural do aerogel. O monólito de  $CB_{OXN}$  (Figura 19b) lembra o isopor, pouco macio, e deforma o suficiente para deixar impressões digitais. Também foi retirado do tubo Falcon sem problemas, indicando que a oxidação mediada por TEMPO reforçou mecanicamente e estruturalmente o aerogel de CB. O monólito de  $CB_{OXNS}$  (Figura 19d) é o mais rígido dos quatro. Apresenta pouca maleabilidade e retoma um pouco de sua forma original após leve compressão. Foi retirado facilmente do Tubo Falcon, apresentando uma melhoria mecânica e estrutural oriunda das duas funcionalizações.

Figura 19 – Fotografias dos aerogéis (a) de  $CB_N$ , (b) de  $CB_{OXN}$ , (c) de  $CB_{NS}$  e (d) de  $CB_{OXNS}$ .



Fonte: autoria própria.

#### 6.1.7. Porosidade e densidade dos aerogéis

Os aerogéis obtidos são muito leves. A densidade dos aerogéis está apresentada na Tabela 6. Todos possuem densidade na faixa de  $0,004 - 0,5 \text{ g.cm}^{-3}$  reportada na literatura (TINGAUT; ZIMMERMANN; SÈBE, 2012). A porosidade acima de 85% e encolhimento menor que 35% também denotam que os materiais obtidos são de fato aerogéis (AEGERTER *et al.*, 2011).

Pelos valores observados na Tabela 6, é possível notar que os aerogéis de  $CB_{OXN}$  são mais densos, possuem uma porosidade menor e encolhem mais que os aerogéis de  $CB_N$ . A oxidação intensifica a interação por ligações de hidrogênio inter e intramoleculares que promove a formação de macrofibrilas mais densas, durante o congelamento. Na mistura com MTMS, ocorre uma diluição da suspensão de CB, para a concentração final de  $0,5\% \text{ m.m}^{-1}$ , mas também uma adição de cadeias de polimetilsiloxano ( $2,0\%$  para  $1,0\% \text{ m.m}^{-1}$ ). Desse modo tem-se um aerogel obtido por enxertia (ou “graft”) onde 33,3% da massa são de CB e 66,7% são de um polímero de silício. Os aerogéis silanizados são menos densos, são mais porosos e encolhem mais que os não silanizados. As cadeias de polimetilsiloxano promovem a formação de macrofibrilas mais dispersas, ocasionando uma distribuição espacial melhor do material durante o congelamento. Entretanto, a hidrofobização diminui a interação com as moléculas de água durante a secagem, levando a um maior encolhimento do aerogel, em

comparação com as suspensões que não foram silanizadas. Apesar do encolhimento, os aerogéis silanizados são formados por estruturas conectadas por ligações de hidrogênio (celulose-celulose) e ligações covalentes (celulose-MTMS). Desse modo seriam mais resistentes mecânicamente e ao mesmo tempo mais leves e porosos que os não silanizados. Espera-se que o aerogel de  $CB_{OXNS}$  tenha maior resistência mecânica, devido a densificação das fibrilas pela oxidação mediada por TEMPO e das ligações covalentes da silanização.

Tabela 6 – Densidade aparente, densidade relativa, porosidade e encolhimento após a liofilização dos aerogéis de CB.

	$CB_N$	$CB_{OXN}$	$CB_{NS}$	$CB_{OXNS}$
Densidade aparente ( $g.cm^{-3}$ )	0,014	0,017	0,010	0,012
Densidade relativa	0,0093	0,0116	0,0059	0,0067
Porosidade (%)	99,0	98,8	99,4	99,3
Encolhimento (%)	8,66	12,2	12,7	14,2

Fonte: autoria própria.

Os valores de densidade aparente, densidade relativa e porosidade dos aerogéis de  $CB_{NS}$  e  $CB_{OXNS}$  são muito próximos aos reportados por Zhang e colaboradores (2014), estudo no qual a silanização neste trabalho foi adaptada. Para o aerogel com 18,9 % em massa de Si, foi obtido um aerogel com  $0,011 g.cm^{-3}$  de densidade aparente, 0,007 de densidade relativa e 99,3% de porosidade. Para aerogéis de CB de nata de coco foram reportados valores de  $0,007 g.cm^{-3}$  de densidade aparente e 99,6% de porosidade, e para aerogéis de CB de nata de coco silanizado com  $Na_2SiO_3/H_2SO_4$  e MTMS foram reportados os valores de  $0,011 g.cm^{-3}$  de densidade aparente e 99,4% de porosidade (SAI *et al.*, 2014). Para aerogéis não silanizados, não oxidados, na concentração de  $1\% m.m^{-1}$  e obtidos por liofilização, foram reportados os valores de densidade aparente de  $0,023 g.cm^{-3}$  e porosidade de 98,6%. Os aerogéis obtidos por secagem em  $CO_2$  supercrítico foram aqueles com as melhores propriedades (CIFTCI *et al.*, 2017). Eles apresentaram densidade aparente de  $0,09 g.cm^{-3}$  e porosidade de 99,4%.

Neste trabalho, a oxidação e a silanização contribuíram para a obtenção de um aerogel com valores de densidade aparente e de porosidade próximos aos obtidos por  $CO_2$  supercrítico. Sehaqui e colaboradores (2010) reportaram aerogéis na concentração de 0,7 e 1,2 %  $m.m^{-1}$  com densidade aparente de 0,07 e  $0,012 g.cm^{-3}$  e porosidade de 99,5 e 99,2 %. Em seu estudo foi utilizado um microfluidizador (M-110EH, Micofluidics Ind., USA). Neste caso, a combinação de funcionalizações (oxidação e silanização) e tratamento em “blender”,

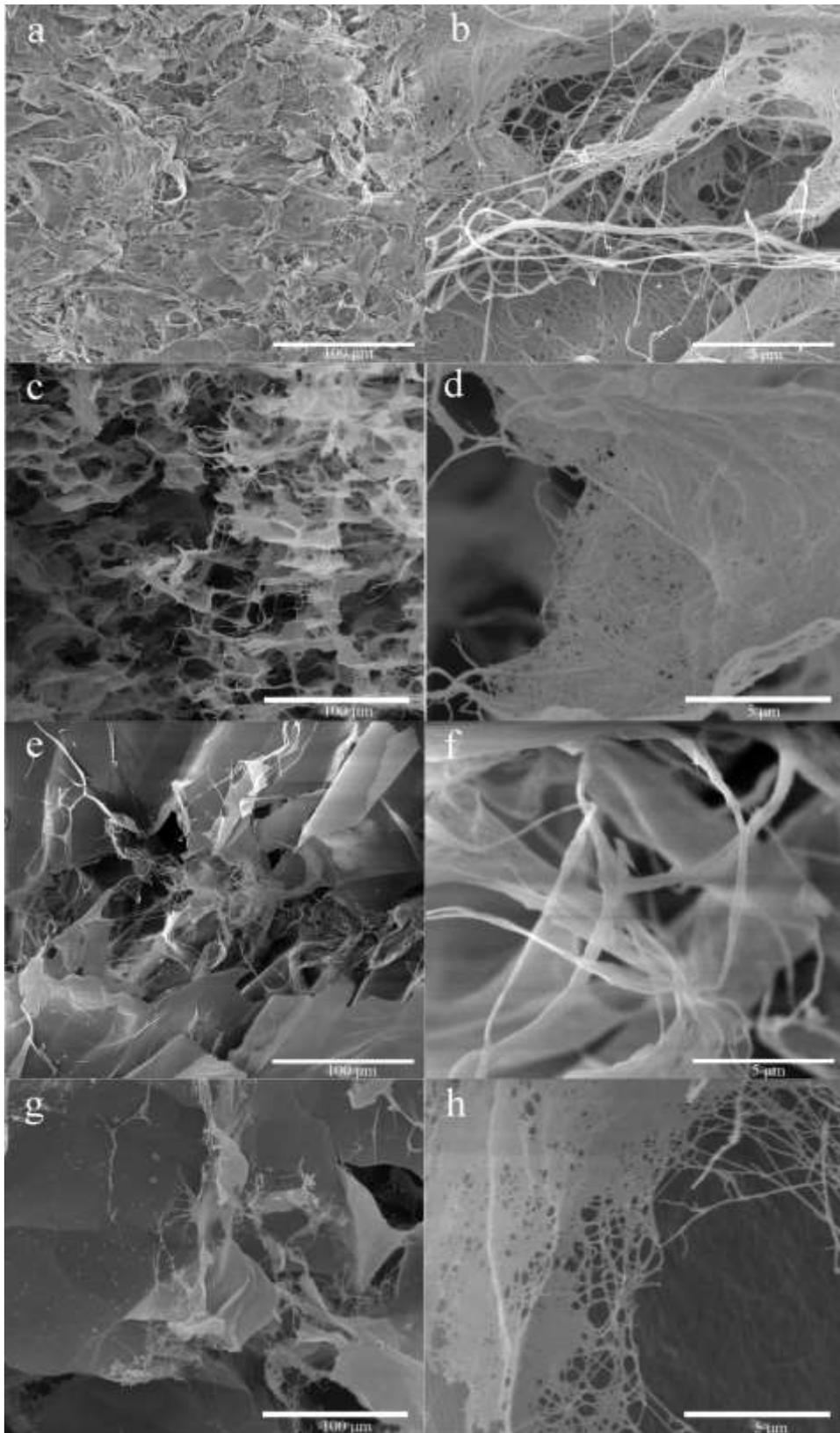
mostra-se uma alternativa mais acessível e menos dispendiosa.

### **6.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia dos aerogéis foi analisada pelas micrografias (Figura 20). O aerogel de  $CB_N$  apresenta uma estrutura compactada (Figura 20a) formada de lamelas compostas de microfibras distintas (Figura 20b). Como a celulose não foi oxidada, a fibrilação em “blender” produziu fibras maiores e não dispersas, resultando nos aglomerados observados nas micrografias da suspensão de  $CB_N$  (Figura 15a). As interações intra e intermoleculares são limitadas, pois as ligações de hidrogênio são formadas somente pelas hidroxilas naturais da celulose, levando a uma estrutura porosa. Esta interação menor leva a obtenção de aerogéis com rachaduras, como foi descrito anteriormente (seção 6.1.2). O aerogel de  $CB_{NS}$  (Figura 20c) apresenta uma estrutura tridimensional composta de lamelas dispersas entre si, que por sua vez são formadas de macrofibrilas menores (Figura 20d) que às do aerogel de  $CB_N$ . A silanização promoveu uma dispersão maior das nanofibrilas na suspensão, levando a um aerogel mais poroso e menos denso. A organização das macroestruturas durante o congelamento é melhor, pois a ocorrência de microfibrilas distintas é menor que aquela observada no aerogel de  $CB_N$ .

O aerogel de  $CB_{OXN}$  (Figura 20e) apresenta uma estrutura lamelar com alguns feixes de microfibrilas (Figura 20f). Diferente do aerogel de  $CB_N$ , as lamelas são mais definidas, sendo raras as estruturas fibrilares. Isso se reflete em um material menos poroso e mais denso, como foi confirmado nos valores da Tabela 6. A oxidação, embora cause uma repulsão na suspensão, tornando-a menos viscosa em  $pH \geq 7,0$ , leva a um material mais denso durante o congelamento. O aerogel de  $CB_{OXNS}$  (Figura 20g) também apresenta uma estrutura lamelar, mas a visualização de microfibrilas é somente possível nas bordas das lamelas, que se assemelham a teias de aranha (Figura 20h). A silanização também provocou uma dispersão maior das nanofibrilas na suspensão fazendo com que as lamelas apresentem pequenos espaçamentos, levando a um material mais poroso que o aerogel de  $CB_{OXN}$ , em acordo com os valores da Tabela 6. Os feixes de microfibrilas são quase ausentes, sendo observadas somente nas bordas das lamelas em forma de teia.

Figura 20 – Micrografia do aerogel (a,b) de  $CB_N$ , (c,d) de  $CB_{NS}$ , (e,f)  $CB_{OXN}$  e (g,h) de  $CB_{OXNS}$ .



Fonte: autoria própria.

As funcionalizações e o processo de nanofibrilação são fatores relevantes para a formação do aerogel. Entretanto, o tipo de secagem também influencia a estrutura final do material. Foi reportado que a secagem por CO<sub>2</sub> supercrítico leva a um aerogel constituído por estrutura tridimensional semelhante a teias de aranha, sem a presença de lamelas, enquanto estas estão presentes em aerogéis secos por liofilização (GANESAN *et al.*, 2016; CIFTCI *et al.*, 2017). Comparada à liofilização, não existe etapa de congelamento, mas uma etapa de troca de solvente, geralmente um álcool, e a formação de alcoolgel. A água expande durante o congelamento, empurrando as moléculas poliméricas de soluto, gerando estruturas densas. As estruturas mais frágeis e finas são colapsadas durante a secagem, reduzindo a porosidade do aerogel. Na secagem por CO<sub>2</sub> supercrítico, o solvente que é volátil, é facilmente substituído pelo CO<sub>2</sub> sem danificar as estruturas mais frágeis e mais finas. Por esta razão, a comparação com os dados bibliográficos se limitará a aerogéis secos por liofilização.

A concentração desempenha um importante papel na formação dos aerogéis. Nas concentrações menores que 0,2% m/m foram obtidos aerogéis de celulose de estrutura 3D, que lembram teias de aranha, enquanto que nas concentrações acima de 0,5% m/m os aerogéis exibem estruturas bidimensionais lamelares (CHEN *et al.*, 2011). Também foi reportado que em concentrações maiores não ocorre encolhimento significativo (ZHANG *et al.*, 2012). Estruturas 3D e 2D mescladas na concentração de 1% m/m, onde não ocorreu encolhimento aparente.

A oxidação mediada por TEMPO diminui a porção bidimensional na estrutura de celulose (SILVA *et al.*, 2012). Cervin e colaboradores (2012) obtiveram aerogéis, na concentração de 1% m/m com estrutura tridimensional formada por lâminas. Em todos os casos há um equilíbrio entre porosidade e densidade que é refletido nas propriedades macroscópicas. Aerogéis mais densos, isto é, em concentrações maiores que 0,5% m/m, não sofrem encolhimento significativo devido à compactação das nanofibrilas que formam estruturas lamelares durante a liofilização. Aerogéis menos densos, em concentrações menores que 0,5% m/m, sofrem encolhimento devido ao grande espaço deixado pela água durante a liofilização.

Os aerogéis de CB<sub>N</sub> e de CB<sub>OXN</sub> corroboram com a literatura, pois na concentração de 1%, não sofreram encolhimento significativo e são formados predominantemente por estruturas tridimensionais lamelares. Os aerogéis de CB<sub>NS</sub> e CB<sub>OXNS</sub> têm um encolhimento maior, pois, mesmo na concentração de sólidos teórica de 1,5%, o polimetilsiloxano adicionado não apresenta cadeias tão longas quanto às da celulose, ocasionando pequenos condensados ligados à celulose (ZHANG *et al.*, 2015). Assim,

supondo que a concentração da suspensão seja de 0,5%, os aerogéis apresentam algumas das características já citadas, como a presença de microfibrilas na forma de teia.

Existem diferenças entre as micrografias de aerogéis silanizados e não silanizados. Os que não foram tratados com MTMS também apresentaram uma mescla de lamelas e microfibrilas. Após o tratamento com MTMS, as microfibrilas desaparecem, dando lugar a uma estrutura predominantemente lamelar com descontinuidades ou espaços (ZHANG *et al.*, 2014). A silanização de celulose por MTMS pode apresentar aglomerados esféricos de polimetilsiloxano na estrutura da nanocelulose silanizada (ZHANG *et al.*, 2015), mas não foram encontradas evidências em nenhuma micrografia dos quatro aerogéis do presente estudo.

Existem diferenças estruturais entre tipos de congelamentos: o congelamento rápido com N<sub>2</sub> líquido e o congelamento lento com refrigerador (CIFTCI *et al.*, 2017). O congelamento rápido resultou em estruturas semelhantes às apresentadas pelo aerogel de CB<sub>N</sub>, enquanto o congelamento lento levou a estruturas mais densas e mais compactadas. No caso, o congelamento rápido produz cristais de gelo menores, preservando a estrutura porosa. A oxidação mediada por TEMPO induz a formação de lamelas espaçadas, onde o aerogel não oxidado apresenta um aglomerado compacto de fibras, semelhante ao observado por SILVA e colaboradores (2012). Quanto maior o grau de oxidação, maior o espaçamento entre lamelas, isto é, melhor a distribuição espacial das estruturas. Para obter estruturas lamelares altamente organizadas, é necessário a aplicação de uma degasagem nas suspensões antes da liofilização, para evitar bolhas de ar gerando grandes espaços durante o congelamento, e quebra criogênica das amostras de aerogéis. Isso preserva ao máximo a estrutura para visualização microscópica (SEHAQUI *et al.*, 2010). Também é possível obter uma estrutura quase predominantemente fibrilar, com presença de poucas lamelas, devido a uma troca de solvente para álcool terc-butílico (WAN *et al.*, 2015), onde um número maior de passos na troca de solvente pode resultar em aerogéis de celulose menos densos (SEHAQUI; ZHOU; BERGLUND, 2011). Isolando as laterais do recipiente que comporta as nanofibrilas durante o congelamento com N<sub>2</sub> líquido, há um favorecimento da organização das estruturas lamelares na forma de “favos de mel”, no formato de colmeia. O congelamento das laterais e do fundo leva a estruturas randomizadas, referenciadas como espumas (PRAKOBNA *et al.*, 2016), tais como todas as visualizadas neste trabalho. A estrutura de colmeia também foi visualizada por Jiang e Hsieh (2014a), através de uma seleção de tamanho e concentração de nanofibrilas; e aplicando sucessivas etapas de congelamento (-20°C) e descongelamento em temperatura ambiente (JIANG; HSIEH, 2014b).

### 6.1.9 Ângulo de contato

O comportamento hidrofílico ou hidrofóbico dos aerogéis pode ser analisado pelos dados da Tabela 7. O aerogel de  $CB_N$  é naturalmente hidrofílico, com um ângulo de contato de  $54,3^\circ$ , medido em uma fração de segundo antes da gota de água ser absorvida completamente pela amostra, com posterior intumescimento. Após a silanização da  $CB_N$ , o aerogel de  $CB_N+MTMS$  exibe caráter hidrofóbico, com ângulo de  $115,0^\circ$ , devido à presença do grupo metil, mantendo a gota intacta na superfície da amostra. Após a oxidação da  $CB$ , o aerogel de  $CB_{OXN}$  exibe uma hidrofiliidade maior, com um ângulo de  $51,9^\circ$ , devido à presença do grupo carboxilato, absorvendo também a gota de água e intumescendo. Após a silanização da  $CB_{OXN}$ , o aerogel de  $CB_{OXNS}$  exibe caráter hidrofóbico maior que o aerogel de  $CB_{NS}$ , com ângulo de contato de  $120,0 \pm 2,5$ .

Para aerogéis de celulose silanizados com MTMS, foi reportado um ângulo mínimo de  $105^\circ$ , obtido de uma concentração de 2,1% de Si, um ângulo máximo de  $136^\circ$ , obtido de amostras com 18,9% de Si na estrutura. A morfologia da superfície de contato pode elevar ou diminuir esses valores devido à heterogeneidade (ZHANG *et al.*, 2014). No caso foram comparadas seções do topo, que não teve contato com nenhuma superfície durante o congelamento, e da base, que teve contato com o recipiente de congelamento.

A base se apresentou mais homogênea nas micrografias, com aumento gradual dos ângulos à medida que a quantidade de Si cresce. O topo se apresentou muito heterogêneo nas micrografias, e exibiu valores muito dispersos para se descrever uma tendência. Neste trabalho, supondo que a concentração de Si na estrutura seja a mesma que a reportada por Zhang, (18,9%), valores menores podem ser explicados pela heterogeneidade da superfície de contato das amostras, as quais foram selecionadas aleatoriamente, sem preferência espacial ou de posição de congelamento.

Para aerogéis de celulose silanizados por deposição a vapor de metiltriclorosilano (MTCS), de estrutura predominantemente fibrilar (obtida por troca de solvente) e visualmente homogênea pelas micrografias, foi reportado um ângulo de  $139^\circ$  (WAN *et al.*, 2015).

Tabela 7 – Ângulo de contato entre a água e as amostras de aerogel. Imagens do ensaio e dos respectivos aerogéis.

Amostra	Ângulo (°)	Interação com H <sub>2</sub> O
CB <sub>N</sub>	54,3 ± 3,6	
CB <sub>NS</sub>	115,0 ± 1,1	
CB <sub>OXN</sub>	51,9 ± 2,9	
CB <sub>OXNS</sub>	120,0 ± 2,5	

Fonte: autoria própria.

Para aerogéis de celulose reciclada misturada a Kymene (formulado frequentemente por resinas de poliamida-epicloridrina, um aditivo que forma ligações covalentes, melhorando a resistência mecânica) e silanizado por deposição a vapor de MTMS, foi reportado um ângulo de 150,0°, onde a hidrofobicidade das ligações covalentes do aditivo soma-se à hidrofobicidade do polimetilsiloxano, levando a um material superhidrofóbico (FENG *et al.*, 2015). O mesmo comportamento foi obtido no trabalho seguinte (FENG *et al.*, 2016), onde foi reportado um valor de 151,4° para um aerogel de celulose reciclada misturada a Kymene, silanizada por imersão em solução de MTMS. Para aerogéis de CB, não desconstruída, silanizada por imersão em soluções de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e de MTMS, foi reportado um ângulo de 145,0° (SAI *et al.*, 2014). Foi mencionado que o ângulo obtido foi maior que o de seu estudo anterior, e que a silanização impactou na criação de uma superfície mais rugosa, que levou a um aumento da hidrofobicidade do aerogel. A explicação foi baseada na Lei de Wenzel para molhabilidade de um material:

$$\cos \theta_A = r \times \cos \theta_Y \quad (9)$$

onde  $\theta_A$  é o ângulo aparente (ou de contato),  $r$  é o fator de rugosidade e  $\theta_Y$  é o ângulo de contato de Young considerando uma superfície idealmente plana.

Para uma superfície hidrofílica, isto é, quando o ângulo de contato de Young é  $< 90^\circ$ , a rugosidade torna a superfície ainda mais hidrofílica. Para uma superfície hidrofóbica, isto é, quando o ângulo de contato é  $> 90^\circ$ , a rugosidade torna a superfície ainda mais hidrofóbica.

Retomando a questão da maior hidrofobicidade do aerogel de  $CB_{OXNS}$ , e já que foi comprovada a existência de grupos  $-COO^-$  e  $-COOH$  após a silanização, utilizando a Lei de Wenzel, pode-se supor que uma rugosidade maior foi atribuída à presença desses grupos funcionais, o que aumentou a hidrofobicidade desta amostra, em comparação à do aerogel de  $CB_{NS}$ .

Para aerogéis de celulose, carboximetilada e fibrilada em microfluidizador, silanizados por deposição a vapor de octiltriclorosilano (OTCS), foi reportado um valor de ângulo de contato de  $150^\circ$  (CERVIN *et al.*, 2012). Neste caso a superhidrofobicidade é atribuída à grande cadeia de oito átomos de carbonos ligados ao Si. O silício é ligado ao oxigênio da hidroxila da carboximetilcelulose, liberando HCl como subproduto. Para aerogéis silanizados por deposição a vapor de trimetilclorosilano (TMCS), foi observado um ângulo de  $5^\circ$  para o aerogel não silanizado e de  $135^\circ$  para o silanizado (XIAO *et al.*, 2015). Neste caso não há substituição de hidroxilas, mas o Si liga-se ao oxigênio (seletivamente a hidroxila do carbono  $C_6$ ), tendo como subproduto o HCl.

Para um aerogel de celulose reciclada e regenerada, silanizada por deposição a vapor de MTMS, foi registrado o valor de  $135,2^\circ$  (NGUYEN *et al.*, 2014). Para aerogéis de celulose reciclada/algodão com poliamida-epicloridrina silanizados por deposição a vapor de MTMS, foram reportados valores de  $130-142,8^\circ$  (CHENG *et al.*, 2017), onde os menores valores foram obtidos para as amostras com maiores concentrações de celulose e de algodão, devido a uma funcionalização menos eficiente. Para um aerogel de celulose regenerada e silanizada por deposição a vapor de TMCS, foi reportado o ângulo de  $136^\circ$  (JIN *et al.*, 2015).

Em todos esse casos, a silanização ocorreu após a formação do aerogel, com deposição de derivados de silício na superfície dos aerogéis. Desse modo, a silanização por deposição à vapor leva a amostras mais hidrofóbicas, mas não influencia nas propriedades estruturais e de formação do aerogel, já que propriedades mecânicas não foram correlacionadas a silanização nos trabalhos. Neste trabalho, a silanização da nanocelulose em solução, produziu amostras que apresentaram ângulo de contato menor do que os apresentados na literatura, mas têm importância fundamental na formação dos aerogéis,

deixando-os mais maleáveis que os não silanizados.

### **6.1.10 Ensaios mecânicos**

As propriedades mecânicas dos aerogéis foram avaliadas por meio de ensaios de compressão até a deformação de 50%, baseado na espessura ou altura inicial do corpo de prova. A capacidade de recuperação de forma também foi avaliada, tomando como base a altura inicial e a final (Tabela 8). O aerogel de  $CB_{OXN}$  é bem mais rígido que o de  $CB_N$ , o que foi confirmado pelos valores de tensão ( $\sigma_{MAX, \epsilon 50\%}$ ) e do módulo de elasticidade (E). Notou-se também que há pouca recuperação de sua forma original (de 50% para 59,2%), diferentemente do aerogel de  $CB_N$ , que voltou a 70,7% de sua forma original. Constata-se então, uma clara correlação entre a resistência mecânica e a memória espacial.

As ligações de hidrogênio mais fortes oriundas da oxidação mediada por TEMPO permitem que o aerogel suporte tensões maiores que o aerogel não oxidado. Em contrapartida, o aerogel possui pouca interação interlamelar, devido à natureza alatória vista nas micrografias. Ocorre um colapso da rede porosa, que não retorna a sua forma original. O aerogel de  $CB_N$  possui maior interconectividade por ser mais fibrilar do que lamelar, sendo mais flexível que o aerogel de  $CB_{OXN}$ , recuperando parte de sua forma original

O aerogel de  $CB_{NS}$  possui os menores valores para tensão e módulo de elasticidade, mas recuperou mais de sua forma original que os demais. Isto reforça a ideia entre a relação resistência mecânica-memória espacial. Neste caso, para uma resistência mecânica menor se conseguiu uma recuperação maior. As cadeias de polimetilsiloxano forçam a organização das fibrilas em lamelas mais próximas, com uma interconectividade melhor. Embora as cadeias de polimetilsiloxano tenham ligações covalentes com as cadeias de celulose, não é o suficiente para oferecer uma resistência mecânica adicional, uma vez que o grupo hidrofóbico metil causa repulsão, impedindo que as ligações de hidrogênio distribuam parte da tensão sofrida pelo material durante o ensaio.

O aerogel de  $CB_{OXNS}$  possui a mesma tendência do aerogel de  $CB_{NS}$ , isto é, valores de tensão e de módulo de elasticidade menores que os do aerogel não silanizado, mas com maior recuperação de forma. Os grupos COOH, evidenciados após a silanização, participam com ligações de hidrogênio intemoleculares, permitindo que o aerogel distribua melhor as tensões durante o ensaio. Desse modo, o aerogel de  $CB_{OXNS}$  possui uma resistência mecânica atribuída às ligações de hidrogênio da oxidação mediada por TEMPO e a memória espacial atribuída à silanização.

Tabela 8 – Valores de tensão na deformação de 50% ( $\sigma_{MAX}$ ), módulo de elasticidade (E) e deformação após ensaio de compressão ( $\epsilon_{FINAL}$ ) dos aerogéis.

Aerogéis	$\sigma_{MAX}$ , $\epsilon_{50\%}$ (kPa)	E (kPa)	$\epsilon_{FINAL}$ (%)
CB <sub>N</sub>	16,8 ± 2,1	31,7 ± 0,5	70,7 ± 1,3
CB <sub>OXN</sub>	29,8 ± 2,1	106,9 ± 17,5	59,2 ± 1,3
CB <sub>NS</sub>	6,9 ± 0,27	10,6 ± 0,4	89,6 ± 4,0
CB <sub>OXNS</sub>	13,0 ± 0,8	39,4 ± 2,0	83,5 ± 0,1

Fonte: autoria própria.

Zhang e colaboradores (2014) reportaram um valor de 4 kPa e uma recuperação de 86% para um aerogel silanizado com MTMS, nas mesmas proporções de reagentes deste trabalho. O aerogel mostrou valores muito próximos aos obtidos para o aerogel de CB<sub>NS</sub>. O valor para o módulo de elasticidade foi obtido somente para o aerogel não silanizado, 27,7 kPa, que demonstrou o maior valor para a tensão de compressão (6 kPa) e a menor recuperação (61%). A silanização, em baixas concentrações, causa uma diminuição das ligações de hidrogênio, diminuindo a reticulação, levando a um material que suporta menor tensão. Com o aumento da concentração de MTMS, formam-se mais camadas de polimetilsiloxano na nanocelulose, levando a um material mais flexível e que suporta tensões maiores. A deformação sofrida pelo material não silanizado foi atribuída ao colapso da rede tridimensional e à formação de ligações de hidrogênio durante o ensaio de compressão. Neste trabalho, a oxidação mediada por TEMPO melhorou as interações intermoleculares. O aerogel de CB<sub>OXN</sub> não retomou uma parcela maior de sua forma original e o aerogel de CB<sub>OXNS</sub> resistiu a uma tensão maior que o aerogel de CB<sub>NS</sub>.

Para aerogéis de celulose, sem funcionalizações, de densidade 14 kg.m<sup>-3</sup>, foram reportados os valores de tensão de 3,2 kPa, módulo de elasticidade de 34,9 kPa e deformação final de 90% (SEHAQUI; ZHOU; BERGLUND, 2011). O aerogel deste trabalho que mais se aproxima das condições estudadas é o CBN, que apresentou uma tensão muito maior. Foram testadas diferentes concentrações de suspensão. Com o aumento da concentração, observou-se um aumento na densidade e nos valores de tensão e módulo de elasticidade, e uma redução da porosidade dos aerogéis. Neste trabalho foi possível alterar as propriedades mecânicas com a oxidação mediada por TEMPO, sem alterar a concentração da suspensão (CB<sub>N</sub> em relação à CB<sub>OXN</sub>, e CB<sub>NS</sub> em relação à CB<sub>OXNS</sub>).

Para aerogéis de celulose reciclada, e regenerada, silanizados com deposição a

vapor de MTMS, foi reportado o valor de 10 kPa (para  $\varepsilon=50\%$ ) para tensão de compressão, e 11 kPa para o módulo de elasticidade (NGUYEN *et al.*, 2014). Foi realizado um ensaio qualitativo onde o aerogel que sofreu compressão durante vários dias recuperou completamente a sua forma original. Novamente a relação resistência mecânica-memória espacial é observada, semelhante ao comportamento dos aerogéis neste trabalho.

Para aerogéis de CB não silanizada e silanizada, respectivamente, foram reportados valores de módulo de elasticidade de 270 kPa e de 380 kPa (SAI *et al.*, 2014). A CB não foi desconstruída. Desse modo, a configuração original nano-macrofibrilar permitiu uma distribuição melhor da tensão durante o ensaio. A silanização foi realizada por impregnação em solução de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e MTMS, semelhante a empregada neste trabalho. Existe a polimerização e a formação de ligações covalentes, que também ajudam na distribuição da tensão. Valores neste mesmo patamar foram reportados por Pircher e colaboradores (2014), que também utilizaram CB sem método de desconstrução e aplicaram reforço por impregnação de polímeros (ácido polilático, policaprolactona, acetato de celulose e poli(metil metacrilato)). Nos trabalhos não foi mencionado a memória espacial ou recuperação de forma original.

Para aerogéis de organogéis de celulose (2% m.m<sup>-1</sup>), foram registrados valores de tensão de 4 MPa ( $\varepsilon=50\%$ ) e de módulo de elasticidade de 23 MPa (AYADI *et al.*, 2016). Esse é um caso peculiar, pois se trata de um aerogel visualmente diferente dos demais. Na transparência o aerogel se assemelha a um aerogel de sílica, mas diferentemente desse, ele é flexível. O material, embora dobrável, não foi descrito como deformável e também não foi mencionada a recuperação de forma. Relacionando este comportamento ao que foi visto até o presente momento, pode-se retomar a relação resistência mecânica-memória espacial. Este aerogel transparente possui grande resistência mecânica, mas, provavelmente, não possui memória espacial, ou seja, não recupera sua forma após aplicação de tensão.

Para aerogéis de celulose oxidada com TEMPO e silanizado por deposição a vapor de trietoxiloctilsilano (TEOS), foi reportado um valor de tensão em torno de 0,6 kPa ( $\varepsilon=60\%$ ) (JIANG; HSIEH, 2014a). O valor corresponde a um ensaio de compressão realizado com o corpo de prova submerso em água. Mesmo sob uma compressão até 80% de deformação, o aerogel recupera sua forma original. Ao final de 100 ciclos de compressão com até 60% de deformação, o aerogel se mantém íntegro. Mesmo assim, não foram reportados dados de ensaios em ambiente seco. O aerogel suporta um valor muito baixo de tensão de compressão, mas os autores sugerem que o valor seja dividido pela densidade para ser

comparado a outros materiais, gerando um valor de tensão de compressão específico. Uma estratégia semelhante foi abordada por Ayadi e colaboradores (2016), onde foi gerado um valor de módulo de compressão específico, multiplicando o módulo de compressão pela área superficial específica.

Em se tratando de aerogéis de celulose dissolvida e/ou regenerada, os valores encontrados estão na ordem de MPa. A dissolução e a regeneração da celulose já produz um hidrogel/organogel manipulável, ao contrário deste trabalho e de outros já analisados, que utilizam suspensões de nanopartículas. Para aerogéis de celulose dissolvida em tiocianato de cálcio hidratado e regenerada com etanol, foi reportado o valor de tensão específica ( $\epsilon=1\%$ ) de 121 kPa e de módulo de elasticidade de 1,92 MPa (GANESAN *et al.*, 2016).

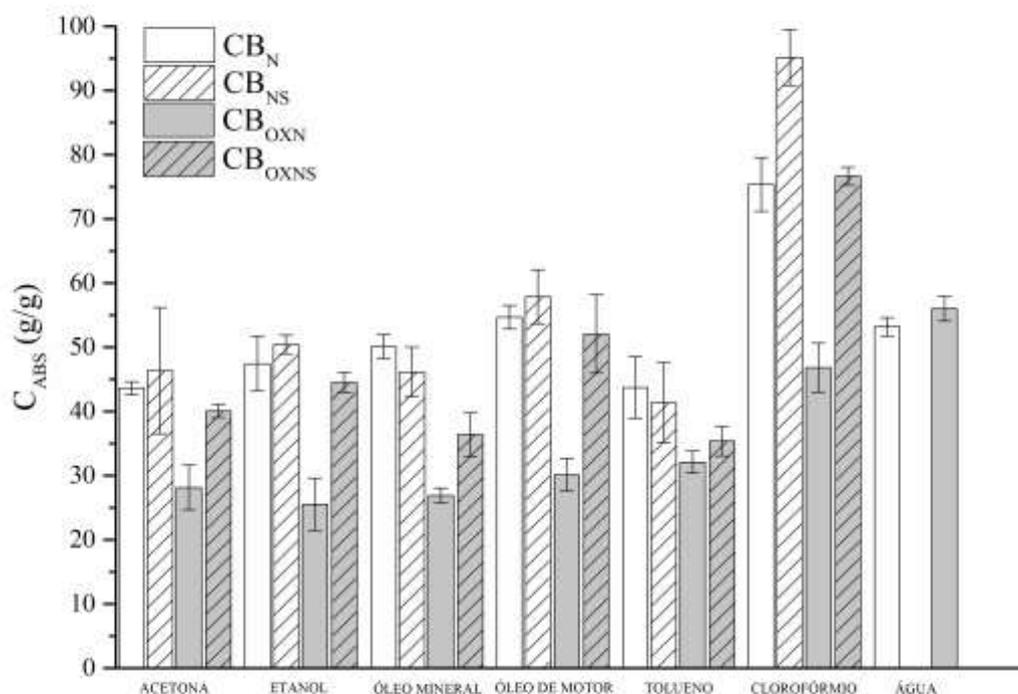
Para um aerogel de celulose dissolvida em cloreto de zinco hidratado regenerado em acetona, foi registrado o valor de tensão de 3 MPa ( $\epsilon=50\%$ ) e de módulo de elasticidade de 12 MPa (SCHESTAKOW; KARADAGLI; RATKE, 2016). Para aerogéis de celulose e celulose impregnada com polietoxidissiloxano, ambos de celulose dissolvida em acetato de 1-etil-3-metil-imidazolio e regenerada com etanol, foram reportados os valores de tensão de fratura de 9,2 e 6,3 MPa, deformação na fratura de 92 e 87%, módulo de elasticidade de 2,8 e 11,5 MPa (DEMILECAMPS *et al.*, 2015). Para um aerogel de celulose dissolvida em NaOH/tiouréia/H<sub>2</sub>O, de concentração 2% m.m<sup>-1</sup>, foi observado o valor de tensão de fratura de 5,7 MPa (SHI *et al.*, 2015).

### **6.1.11 Ensaios de absorção**

A capacidade de absorção dos aerogéis para diferentes óleos/solventes orgânicos foi avaliada e os valores encontram-se na Figura 21. O aerogel de CB<sub>N</sub> exibe capacidade de absorção de solventes orgânicos mínima de 43,6 g.g<sup>-1</sup> (para acetona) e máxima de 75,4 g.g<sup>-1</sup> (para clorofórmio). A capacidade de absorção para o óleo de motor foi de 54,7 g.g<sup>-1</sup> e de 50,1 g.g<sup>-1</sup> para o óleo mineral. O aerogel de CB<sub>N</sub> é naturalmente anfifílico, mostrando uma capacidade de absorção de água de 53,2 g.g<sup>-1</sup>. O aerogel de CB<sub>NS</sub> exibiu capacidade de absorção maior que o de CB<sub>N</sub>, exceto para óleo mineral e tolueno. No caso do óleo mineral, a alta viscosidade pode ter influenciado na passagem do líquido pelos poros do aerogel, o que não ocorre com o óleo de motor, que é um óleo com aditivos que melhoram a fluidez. O aerogel de CB<sub>NS</sub> também mostrou uma seletividade 23% maior pelo clorofórmio (95,2 g.g<sup>-1</sup>) que o de CB<sub>N</sub>, demonstrando que a silanização atribui uma seletividade ao aerogel pelo halogênio. A alta seletividade em ambos os aerogéis pelo clorofórmio, resultando nos maiores

valores do ensaio, também pode ser explicada pela alta densidade do clorofórmio. Completamente hidrofóbico, o aerogel de  $CB_{NS}$  não mostrou capacidade de absorção da água.

Figura 21 – Capacidade de absorção dos aerogéis de  $CB_N$ , de  $CB_{NS}$ , de  $CB_{OXN}$  e de  $CB_{OXNS}$  para diferentes óleos/solventes orgânicos.



Fonte: autoria própria.

O aerogel de  $CB_{OXN}$  exibiu os menores valores de capacidade de absorção, com exceção da água. Isto evidencia que a oxidação mediada por TEMPO tornou o aerogel mais hidrofílico, absorvendo uma quantidade menor de óleos/solventes orgânicos, e absorvendo mais água que o aerogel de  $CB_N$ . Vale lembrar também que este é o aerogel de menor porosidade, o que pode impactar na fluidez dos líquidos para a região interna da amostra. O aerogel de  $CB_{OXNS}$  mostrou uma seletividade muito maior para óleos/solventes orgânicos que o aerogel de  $CB_{OXN}$ , evidenciando que a silanização tornou o aerogel mais oleofílico, e hidrofóbico, já que não foi evidenciada a capacidade de absorção de água. Uma porosidade maior que o aerogel de  $CB_{OXN}$  também pode ser uma das causas do aumento significativo dos valores. O aumento pouco significativo na capacidade de absorção para tolueno pode estar relacionado ao fato de que a porosidade do aerogel de  $CB_{OXNS}$  é maior que o de  $CB_{OXN}$ .

Para aerogéis de celulose microfluidizada silanizada com solução de MTMS, foi reportado uma capacidade de absorção de 55 g.g<sup>-1</sup> para acetona, 53 g.g<sup>-1</sup> para etanol, 56 g.g<sup>-1</sup> para óleo mineral, 49 g.g<sup>-1</sup> para óleo de motor, 62 g.g<sup>-1</sup> para tolueno e 102 g.g<sup>-1</sup> para clorofórmio (ZHANG *et al.*, 2014). Em comparação com este trabalho, considerando o erro experimental, os valores encontram-se próximos aos obtidos para os aerogéis de CB<sub>NS</sub>, exceto para o tolueno, que foi menor que no trabalho de Zhang. O comportamento para o óleo de motor não pode ser diretamente comparado, pois os autores não informaram as propriedades do óleo utilizado.

Para aerogéis de celulose regenerada de papel de jornal, liofilizados após troca de solvente com etanol e álcool terc-butílico, e silanizados por deposição a vapor de TMCS, foram reportados valores de capacidade de absorção para óleos/solventes orgânicos de 12 a 22 vezes o próprio peso (JIN *et al.*, 2015). A regeneração de celulose levaria a um material melhor distribuído espacialmente. A troca de solvente impediria o colapso da rede nanofibrilar durante a liofilização. A silanização por deposição a vapor foi bem sucedida, pois os autores relataram a presença de silício e cloro no espectro de EDS. Uma hipótese para a reduzida capacidade de absorção, em comparação com este trabalho, seria a matéria-prima, um resíduo de celulose extensivamente processado. Os autores mencionam que pigmentos e outros elementos foram removidos na troca de solvente, então não houve interferência de outras substâncias ou impurezas. Desse modo a escolha da matéria-prima pode impactar nas propriedades de absorção dos aerogéis.

Para aerogéis de celulose de papel de jornal/algodão/Kymene, liofilizados e silanizados por deposição a vapor de MTMS, foram registrados valores de capacidade de absorção para óleos/solventes orgânicos de 40 a 88 vezes o próprio peso (CHENG *et al.*, 2017). Foram utilizados blender e ultrassom, não para fibrilação, mas para dispersão em curto espaço de tempo (15 min e 5 min, respectivamente). O método reportado é uma alternativa para escalonamento, uma vez que foi exibido um aerogel de 25 cm de comprimento. Neste caso, a adição de algodão (1:1 em proporção ao papel de jornal) e de Kymene, permitiu a obtenção de um aerogel com capacidade de absorção melhor que o aerogel de Jin e colaboradores (2015). Os aerogéis deste trabalho apresentaram capacidades de absorção próximas às do aerogel de Cheng. Entretanto, foi necessária uma funcionalização em solução para agregar resistência mecânica e hidrofobicidade ao aerogel. A resistência mecânica adicional obtida pela oxidação mediada por TEMPO foi trocada por um decréscimo na capacidade de absorção.

Para aerogéis de celulose oxidada com TEMPO e silanizado por deposição a

vapor de trietoxiloctilsilano (TEOS), foi reportado uma capacidade de absorção de 110 a 350 vezes o próprio peso em óleos/solventes orgânicos (JIANG; HSIEH, 2014a). Neste caso, os autores aplicaram uma gama de processos para refino da nanocelulose extraída da casca de arroz. Após a oxidação, a celulose foi fibrilada em blender e os agregados maiores foram extraídos por centrifugação. A suspensão clara de nanofibrilas foi concentrada em rotavapor até 0,2 % m.m<sup>-1</sup>. O congelamento lento foi realizado em freezer a -20°C (15 h) e a liofilização em -50°C por dois dias. A soma de todos estes processos levou a um aerogel de estrutura altamente organizada, constituída por lamelas em forma de favos de mel em uma colmeia.

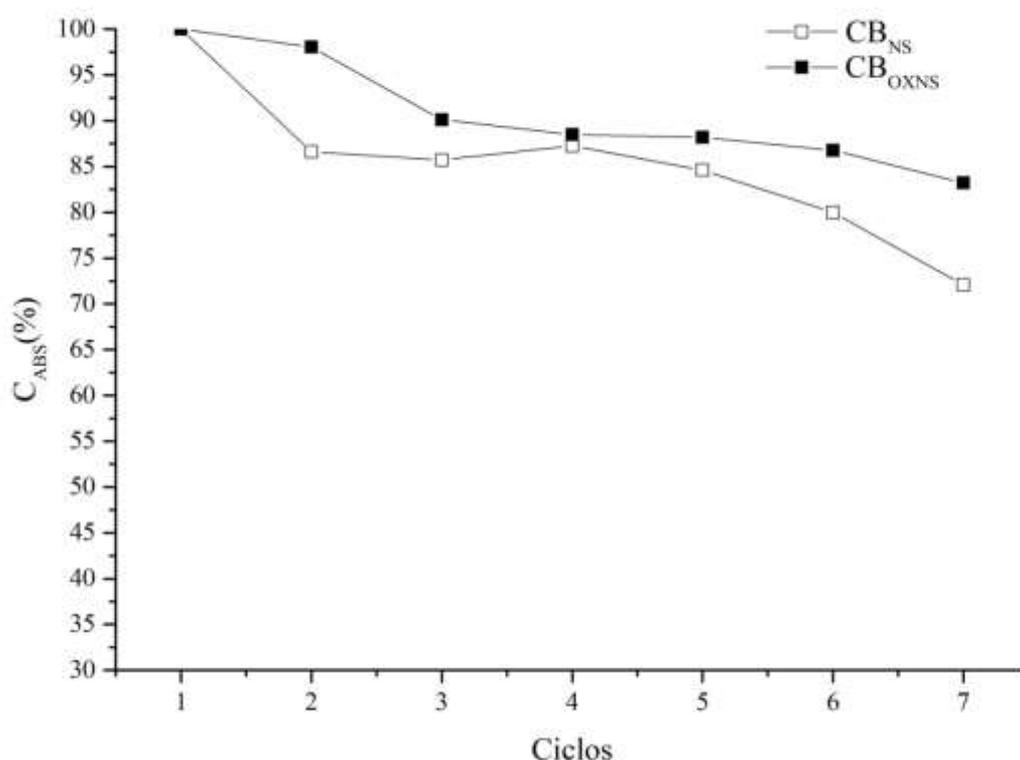
A diferença para este trabalho foi a remoção dos agregados maiores da suspensão, que ocupam um espaço substancial, e este espaço poderia ser preenchido por feixes de nanofibrilas, levando a um material com melhor capacidade de absorção. O congelamento mais lento permitiria uma organização espacial melhor. Em um segundo trabalho, Jiang e Hsieh (2014b) compararam o congelamento por N<sub>2</sub> líquido e o congelamento em freezer (-20°C), relatando que o primeiro produz estruturas muito rígidas e pouco porosas. Embora os valores de capacidade de absorção apresentados sejam os mais altos até este presente momento, os aerogéis exibem propriedades mecânicas muito inferiores aos da literatura, recorrendo a uma normalização dos valores para comparação, com a divisão dos valores pela densidade.

A capacidade de absorção para vários ciclos de uso, isto é, absorção seguida de secagem em estufa a vácuo, também foi avaliada. O etanol P.A. foi utilizado para os testes, em razão do preço e supondo que ele possa ser aproveitado como “líquido de limpeza” de aerogéis, quando esses forem submetidos à absorção de óleos/solventes. Os aerogéis de CB<sub>NS</sub> e de CB<sub>OXNS</sub> foram os únicos testados, pois o aerogel de CB<sub>N</sub> fragmenta-se facilmente, impedindo o uso desde o primeiro ciclo; e o aerogel de CB<sub>OXN</sub> tem uma baixa capacidade de absorção.

A Figura 22 representa o resultado do ensaio de 7 ciclos de absorção-secagem de etanol para os aerogéis. A capacidade de absorção inicial, ou 100%, é a mesma capacidade de absorção visualizada na Figura 21. O aerogel de CB<sub>NS</sub>, no segundo ciclo, tem sua capacidade de absorção reduzida para 87%, mantendo um valor aproximado até o quarto ciclo. Nos ciclos seguintes o valor da capacidade de absorção diminui até 72%, no sétimo ciclo. O aerogel de CB<sub>OXNS</sub> diminui a capacidade de absorção para 98% no segundo ciclo, 90% no terceiro ciclo, mantendo valores próximos nos ciclos seguintes, até uma queda para 83% de sua capacidade de absorção original no sétimo ciclo. É evidente que o aerogel de CB<sub>OXNS</sub> conserva uma fração maior de sua capacidade de absorção do que o aerogel de CB<sub>NS</sub>, possivelmente devido

à oxidação mediada por TEMPO agregar uma resistência mecânica adicional, permitindo que o aerogel aumente seu volume no intumescimento e diminua seu volume na secagem, mantendo grande parte de sua estrutura original intacta.

Figura 22 – Capacidade de absorção dos aerogéis de  $CB_{NS}$  e de  $CB_{OXNS}$  para vários ciclos de absorção-secagem de etanol.



Fonte: autoria própria.

Para aerogéis de celulose microfluidizada e silanizada com MTMS, foram reportados dez ciclos de absorção-secagem de dodecano mantendo a capacidade de absorção em torno de 90% da inicial (ZHANG *et al.*, 2014). Este aerogel conserva mais de sua estrutura ao longo de dez ciclos, o que o torna mecanicamente mais estável que os aerogéis reportados neste trabalho. O aerogel de Zhang é constituído de celulose fibrilada em microfluidizador, que produz uma nanocelulose mais homogênea, isto é, com tamanhos de partícula mais próximos, ou razão de aspecto próximo, para as condições adotadas.

Neste trabalho foi utilizado o “blender” de alta rotação, um método mais simples, barato e acessível, porém não seletivo para tamanho de partícula. Ocorre uma grande variação no tamanho das microfibrilas, ou seja, na razão de aspecto. Devido à heterogeneidade da

nanocelulose obtida por blender, são obtidos aerogéis também heterogêneos, onde partículas maiores formam estruturas mais rígidas e menos porosas e partículas menores formam estruturas mais flexíveis e mais porosas. Provavelmente as estruturas mais frágeis, localizadas nos interstícios das estruturas mais robustas, colapsam durante a secagem, diminuindo a capacidade de absorção inicial. Outra hipótese para a queda da capacidade de absorção em comparação ao trabalho de Zhang é de que a rápida absorção e a volatilização do etanol podem contribuir para o colapso da rede porosa do aerogel.

O dodecano é um pouco mais viscoso (1,34 mPa.s), menos denso (0,75 g.cm<sup>-3</sup>) e menos volátil (ponto de ebulição de 216,2°C) que o etanol, necessitando de um tempo maior de absorção (3 vezes por 10 min) e um tempo maior de secagem (8 horas). Um tempo maior de absorção e de secagem permitem uma estabilização do fluxo de líquido nas paredes do aerogel, evitando o colapso da rede porosa.

Para aerogéis de celulose de papel de jornal/algodão/Kymene, liofilizados e silanizados por deposição a vapor de MTMS, foi observada uma queda para 96% no terceiro ciclo e para 71% da capacidade de absorção inicial após cinco ciclos de absorção-secagem de etanol (CHENG *et al.*, 2017). Neste trabalho foi demonstrado que os aerogéis silanizados permanecem com cerca de 87% de sua capacidade inicial, e que o aerogel de CB<sub>NS</sub> possui 72% de sua capacidade de absorção no sétimo ciclo. Cheng não aplicou métodos de fibrilação, mas de dispersão. Desse modo, os seus aerogéis são formado de aglomerados de partículas muito maiores que a nanocelulose e a única interação química é a do Kymene após a cura em forno. Com uma baixa interação química intra e intermolecular, a rede porosa do aerogel colapsa mais rapidamente a cada ciclo, diminuindo a capacidade de absorção.

Jiang e Hsieh (2014a) reportaram uma redução para 50% da capacidade de absorção inicial no sexto ciclo de absorção-destilação de tolueno, 60% para octano e 57% para ciclohexano. Desse modo, mesmo uma estrutura altamente organizada tem sua capacidade de absorção reduzida ao longo de vários ciclos devido ao colapso da rede porosa. Como mencionado anteriormente, seus aerogéis são formados de uma suspensão de baixa concentração de nanofibrilas selecionadas. Em comparação com este trabalho, não possuem a robustez atribuída à presença de agregados maiores. Desse modo, a capacidade de absorção total pode ser correlacionada com a capacidade de absorção após estresse absorção-secagem, isto é, se um aerogel absorve muito, ele não retém a sua capacidade de absorção ao longo de vários ciclos, mas se absorve menos, pode manter a capacidade de absorção por mais tempo.

### 6.1.12 Conclusões preliminares

Julgando pela capacidade de absorção, o aerogel de  $CB_N$  por si já possui um ótimo desempenho. Entretanto suas propriedades mecânicas e a difícil manipulação revelam o quanto é frágil e quebradiço. A silanização melhora as propriedades mecânicas, mas o aerogel de  $CB_{NS}$  não suporta ciclos consecutivos de utilização. Desse modo, o aerogel de  $CB_{OXNS}$ , mesmo não possuindo a capacidade de absorção dos anteriores, possui uma resistência mecânica e consegue manter sua capacidade de absorção por mais ciclos de uso. Conclui-se então que a melhor condição é: aerogel de CB funcionalizada por oxidação mediada por TEMPO e silanizada com metiltrimetoxisilano. Esta condição será utilizada para avaliar as propriedades mecânicas e de absorção de aerogéis obtidos de duas matérias-primas diferentes: a celulose bacteriana do permeado do suco de caju, obtida por rota “bottom-up”, e a nanocelulose de eucalipto, obtida por “top-down”.

## 6.2 Reprodução da melhor condição utilizando matérias-primas com abordagem “top-down” e “bottom-up”

### 6.2.1 Matéria-prima e aplicação de metodologia

As matérias-primas, de origem lignocelulósica, escolhidas para aplicação do método previamente discutido são: CB do permeado concentrado de suco de caju (CBP) e nanofibrilas de celulose de eucalipto da Suzano Papel e Celulose ( $CE_N$ ). A CBP é menos espessa e mais escura que a CB. A  $CE_N$  possui consistência pastosa na concentração de 3%  $m.m^{-1}$ .

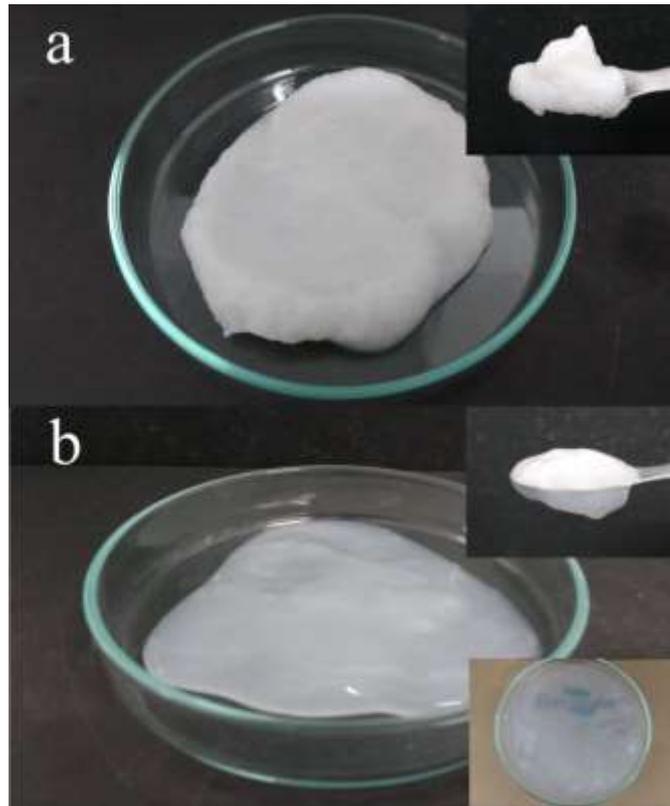
Para a CBP foi adotado o mesmo procedimento para a CB: desconstrução da CBP em “blender” (Figura 23a), oxidação mediada por TEMPO ( $CBP_{OX}$ ; 1,50 mmol  $COO^-Na^+/g$  celulose, grau de oxidação 0,25; Figura 23b), nanofibrilação em “blender” ( $CBP_{OXN}$ , Figura 23c) e a silanização com MTMS ( $CBP_{OXNS}$ ). Para a  $CE_N$ , como já foram recebidas nanofibrilas (Figura 24a), foi realizada a oxidação mediada por TEMPO ( $CE_{OXN}$ ; 1,46 mmol  $COO^-Na^+/g$  celulose, grau de oxidação 0,24; Figura 24b) e a silanização com MTMS, e foi obtido o aerogel denominado  $CE_{OXNS}$ .

Figura 23 – Fotografias da (a) CBP desconstruída, (b)  $CBP_{OX}$  e da (c)  $CBP_{OXN}$ .



Fonte: autoria própria.

Figura 24 – Fotografia da (a)  $CE_N$  e da (b)  $CE_{OXN}$ .

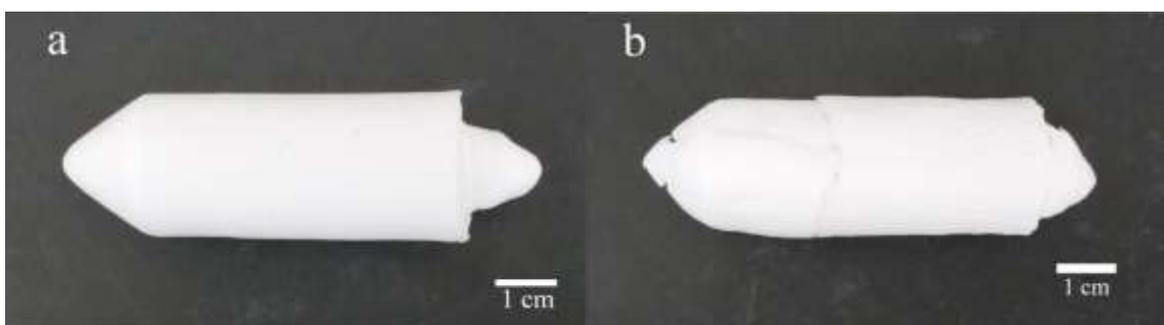


Fonte: autoria própria.

### 6.2.2 Obtenção do aerogel de celulose

Após a liofilização, foram obtidos os monólitos dos aerogéis de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$  (Figura 25). O primeiro é muito semelhante ao aerogel de  $CB_{OXNS}$ . É íntegro, pouco macio, mostrando-se manipulável (Figura 25a). O segundo foi obtido com rachaduras, mas a região não colapsada é tão manipulável quanto o aerogel de  $CB_{OXNS}$  (Figura 25b).

Figura 25 – Monólito de aerogel (a) de  $CBP_{OXNS}$  e (b) de  $CE_{OXNS}$ .

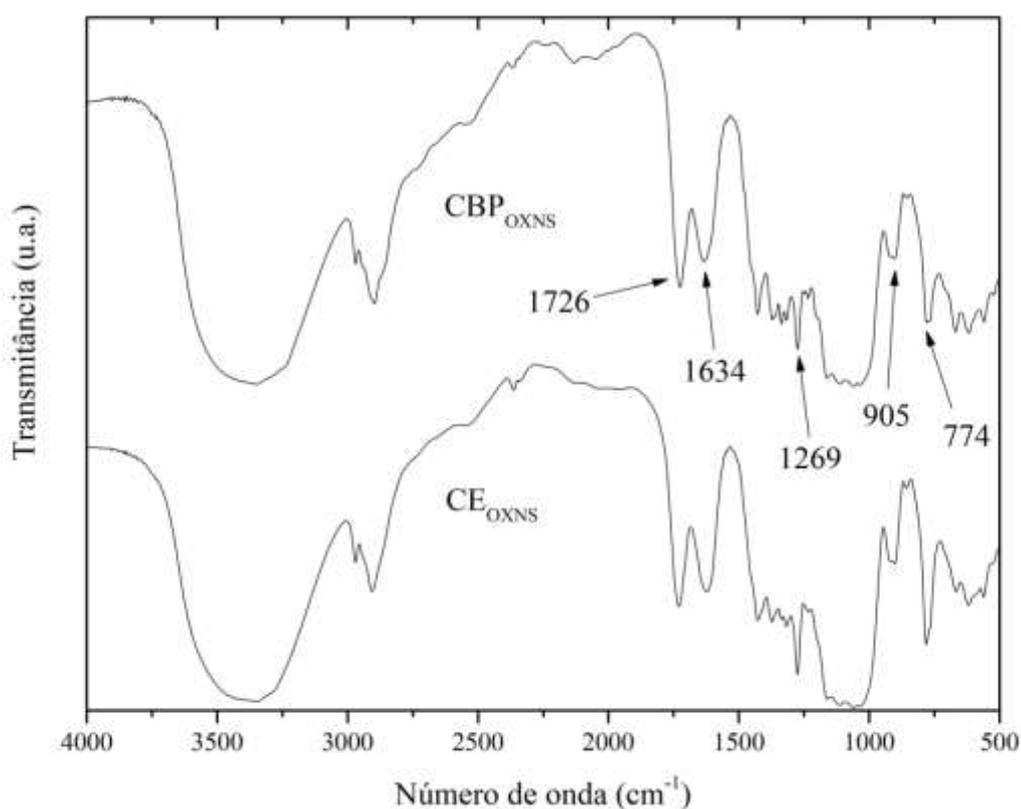


Fonte: autoria própria.

### 6.2.3 Evidência da silanização nos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$

Para comprovar a silanização, foi realizado o FTIR dos aerogéis de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$  (Figura 26). Semelhante ao que foi visto para o aerogel de  $CB_{OXNS}$ , os picos em 774, 905 e 1269  $cm^{-1}$  evidenciam a presença de ligações com o silano. A menor transmitância no pico em 774  $cm^{-1}$  para o aerogel de  $CE_{OXNS}$  pode representar um aumento do número de ligações Si—O—Si, o que resultaria em cadeias maiores de polimetilsiloxano, ou de ligações Si—C, resultando em maior número de grupos metil. Comparando o pico em 905  $cm^{-1}$  com o dos aerogéis anteriores, percebe-se um aumento da transmitância, o que pode significar uma redução das ligações Si—OH, levando a mais ligações Si—O—Si, ou seja, um aumento no tamanho de cadeia do polimetilsiloxano, ou a ligações Si—C, causando uma maior hidrofobicidade. Comparando os picos em 1726 e em 1634  $cm^{-1}$  com os aerogéis anteriores, tem-se que há uma inversão do valor da transmitância, onde nestes aerogéis a transmitância do pico relacionado ao grupo -COOH é menor que o do grupo -COO<sup>-</sup>. Neste caso a protonação, também incompleta, foi maior que a vista para o aerogel de  $CB_{OXNS}$ .

Figura 26 – FTIR dos aerogéis de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$ .



Fonte: autoria própria.

#### 6.2.4. Porosidade e densidade dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$

Com relação às primeiras propriedades analisadas, os aerogéis de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$  são muito semelhantes ao aerogel de  $CB_{OXNS}$ , como visualizado na Tabela 9, demonstrando a reprodutibilidade do método. A diferença é pequena, mas os aerogéis obtidos são menos densos que os de  $CB_{OXNS}$ . As porosidades são semelhantes. Os aerogéis também sofreram um encolhimento maior, mas dentro do limite de 30%. A densidade do aerogel de  $CBP_{OXNS}$  pode ser atribuída à etapa de produção da CBP, onde a bactéria produz celulose em menor quantidade, levando a um material pouco denso, resultando em fibras menores. A densidade do aerogel de  $CE_{OXNS}$  também pode ser relacionada à etapa de produção das nanofibrilas. Com diversos métodos de delignificação, as fibras tornam-se frágeis, e com o método de fibrilação, obtém-se nanofibrilas de comprimento menor que as nanofibrilas da CB. Um tamanho de fibra menor leva ao colapso da rede durante a secagem, levando a um encolhimento do material. Desse modo, comparando os dados da Tabela 8, pode-se dizer que o tamanho de fibra ou razão de aspecto pode ser correlacionada com o encolhimento do aerogel após a liofilização, onde uma fibra menor ou de razão de aspecto menor leva a um encolhimento maior.

Tabela 9 – Densidade relativa, porosidade e encolhimento após a liofilização dos aerogéis de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$ .

	$CB_{OXNS}$	$CBP_{OXNS}$	$CE_{OXNS}$
Densidade aparente ( $g.cm^{-3}$ )	0,012	0,011	0,011
Densidade relativa	0,0067	0,0064	0,0064
Porosidade (%)	99,3	99,4	99,4
Encolhimento (%)	14,2	19,1	23,5

Fonte: autoria própria.

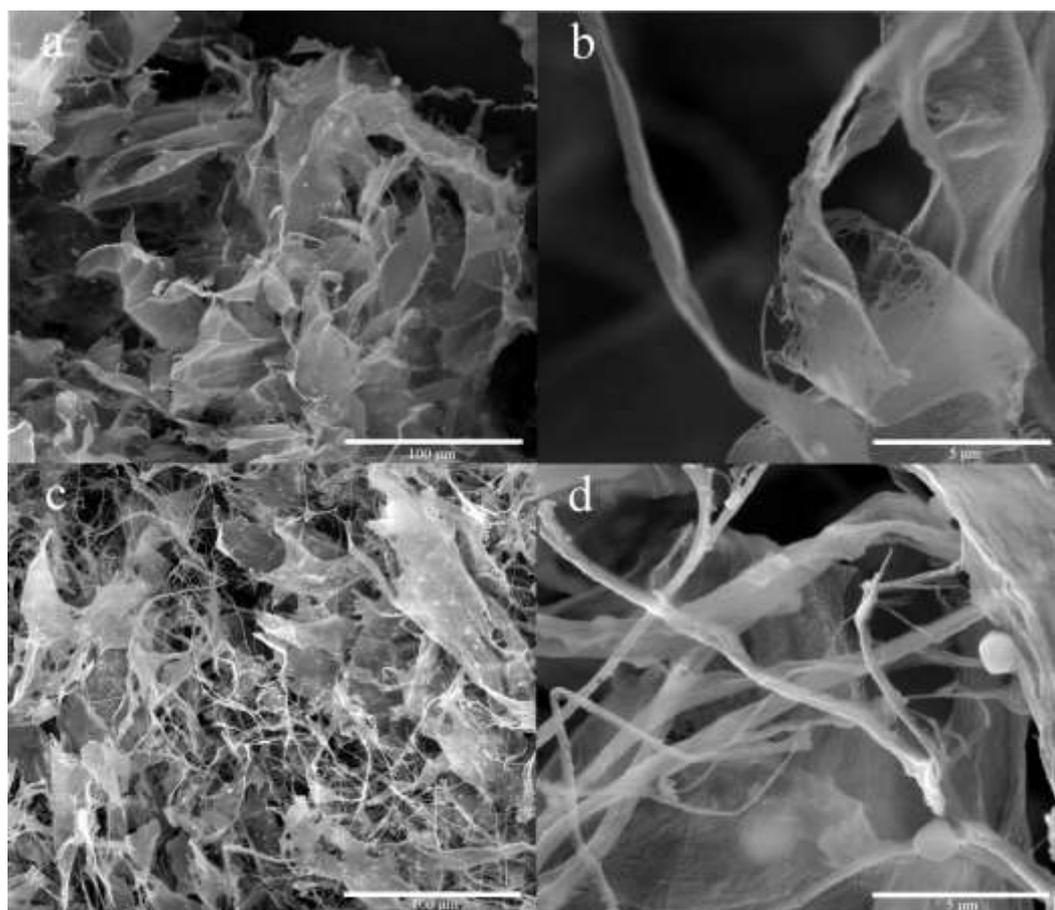
#### 6.2.5 Microscopia eletrônica por varredura dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$

Para análise morfológica dos aerogéis de origem lignocelulósica, foram realizadas micrografias das seções internas dos aerogéis (Figura 27). O aerogel de  $CBP_{OXNS}$  possui a configuração lamelar do aerogel de  $CB_{OXNS}$ , mas as lamelas são menores (Figura 27a). Nas bordas das estruturas é possível visualizar que são constituídas de fibras organizadas em teias (Figura 27b), que foram previamente identificadas no aerogel de  $CB_{OXNS}$ . O aerogel de

CE<sub>OXNS</sub> é semelhante ao aerogel de CB<sub>OXN</sub>, constituído de lamelas e fibras, mas de lamelas menores (Figura 27c). Na Figura 27d é possível visualizar a presença de aglomerados esféricos, resultantes da condensação do polimetilsiloxano (ZHANG *et al.*, 2015). Este comportamento também foi reportado por Sai e colaboradores (2014), quando funcionalizaram a celulose com Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e com MTMS.

No trabalho reportado por Zhang, o surgimento de condensados de polimetilsiloxano está ligado à concentração de reagentes, mas no presente trabalho está correlacionado à matéria-prima. A constituição lignocelulósica, isto é, traços de hemiceluloses e lignina, pode ter influenciado a forma como o polimetilsiloxano se conecta a nanocelulose e com outras moléculas de polimetilsiloxano. Este comportamento não foi observado nos aerogéis de CB ou CBP.

Figura 27 – Micrografia do aerogel de (a,b) CBP<sub>OXNS</sub> e (c,d) de CE<sub>OXNS</sub>.



Fonte: autoria própria.

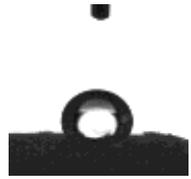
No geral, as amostras de aerogel de CBP<sub>OXNS</sub> e CE<sub>OXNS</sub> possuem estruturas menores em comparação ao aerogel de CB<sub>OXNS</sub>, o que leva a aerogéis ligeiramente densos e

igualmente porosos.

### 6.2.6 Ângulo de contato dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$

O comportamento hidrofóbico dos aerogéis pode ser analisado pelos dados da Tabela 10. O aerogel de  $CBP_{OXNS}$  é mais hidrofóbico que o aerogel de  $CB_{OXNS}$  e o aerogel de  $CE_{OXNS}$  é ainda mais hidrofóbico. Retomando a Lei de Wenzel para molhabilidade de um material, tem-se que para um material hidrofóbico, quanto maior a rugosidade, maior a hidrofobicidade. Isto pode ser compreendido em termos de área superficial. Os aerogéis de fonte lignocelulósica deste trabalho possuem uma área maior, pois possuem estruturas bem menores que as grandes e planas lamelas do aerogel de  $CB_{OXNS}$ . Portanto, são mais rugosos e apresentam maior hidrofobicidade, mesmo submetidos ao mesmo processo de funcionalização. Os métodos/processos utilizados para obtenção dos aerogéis são reproduzíveis, mas a matéria-prima pode influenciar nas propriedades do aerogel.

Tabela 10 – Ângulo de contato entre a água e os aerogéis de  $CB_{POXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$ . Imagens do ensaio e dos respectivos aerogéis.

Amostra	Ângulo (°)	Interação com H <sub>2</sub> O
$CB_{OXNS}$	$120,0 \pm 2,5$	
$CBP_{OXNS}$	$126,8 \pm 1,7$	
$CE_{OXNS}$	$129,6 \pm 0,8$	

Fonte: autoria própria.

### 6.2.7 Ensaios mecânicos dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$

Para avaliar as propriedades mecânicas dos aerogéis de fonte lignocelulósica, foram realizados ensaios de compressão até a deformação de 50%. A capacidade de recuperação de forma ou memória espacial também foi medida após os ensaios. Os resultados estão organizados na Tabela 11, onde os dados para o aerogel de  $CB_{OXNS}$  foram repetidos para comparação.

Para o aerogel de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$ , a tensão máxima na deformação de 50% foi praticamente a mesma, e menor que a do aerogel de  $CB_{OXNS}$ . O módulo de elasticidade de ambos também foi menor e a deformação final de ambos foi um pouco maior que a do aerogel de  $CB_{OXNS}$ . Os aerogéis de fonte lignocelulósica possuem menor resistência mecânica, mas ainda conseguem recuperar cerca de 85% de sua forma inicial. Esse comportamento já foi mencionado na seção de ensaios mecânicos dos primeiros aerogéis, onde para uma grande capacidade de absorção tem-se um material com baixa resistência mecânica.

Tabela 11 – Valores de tensão na deformação de 50% ( $\sigma_{MAX}$ ), módulo de compressão (E) e deformação após ensaio de compressão ( $\epsilon_{FINAL}$ ) dos aerogéis de  $CB_{OXNS}$ , de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$ .

Aerogéis	$\sigma_{MAX, \epsilon 50\%}$ (kPa)	E (kPa)	$\epsilon_{FINAL}$ (%)
$CB_{OXNS}$	$13,0 \pm 0,8$	$39,4 \pm 2,0$	$83,5 \pm 0,1$
$CBP_{OXNS}$	$3,1 \pm 0,4$	$3,1 \pm 1,4$	$85,1 \pm 0,2$
$CE_{OXNS}$	$3,1 \pm 0,2$	$10,7 \pm 2,3$	$86,9 \pm 5,3$

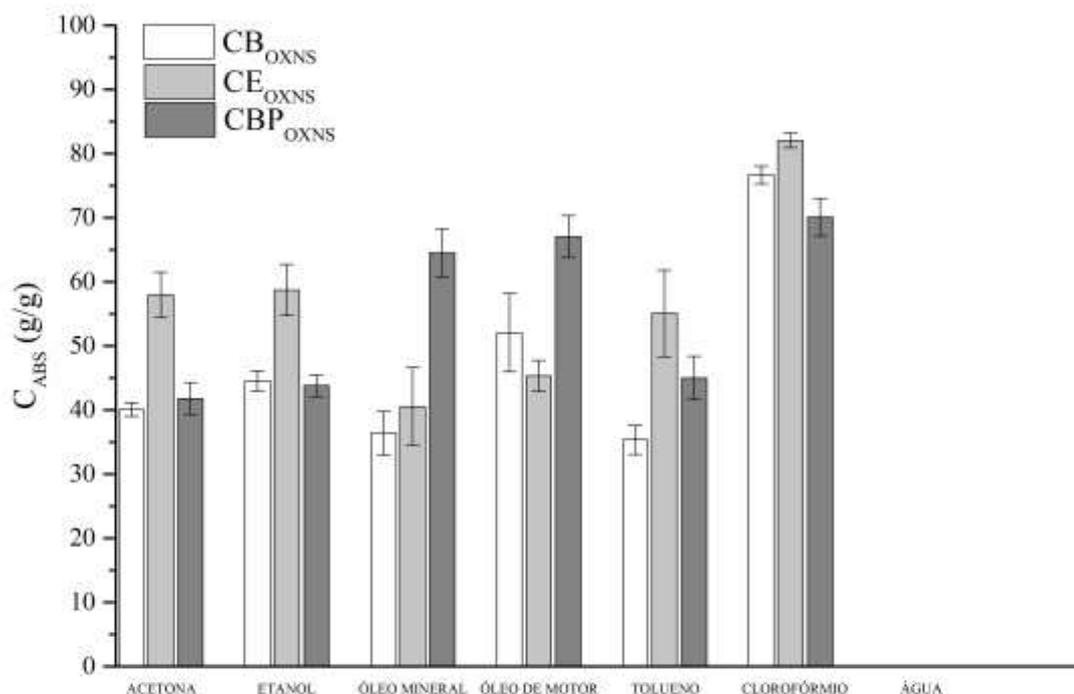
Fonte: autoria própria.

### 6.2.8 Ensaios de absorção dos aerogéis de $CBP_{OXNS}$ e de $CE_{OXNS}$

Para avaliar a capacidade de absorção dos aerogéis de fonte lignocelulósica, foram realizados ensaios de absorção com os mesmos óleos/solventes orgânicos utilizados para o aerogel de  $CB_{OXNS}$ . Os resultados podem ser visualizados na Figura 28. Em comparação com o aerogel mencionado, os novos aerogéis apresentam um desempenho distinto. O aerogel de  $CE_{OXNS}$  absorve uma quantidade maior de solventes orgânicos, mas não mostra o mesmo comportamento para óleos. O aerogel de  $CBP_{OXNS}$  absorve a mesma quantidade de acetona e etanol, um pouco mais de tolueno e um pouco menos clorofórmio, mas absorve uma grande quantidade de óleo. Ambos absorvem quase a mesma quantidade de ácido carboxílico, demonstrando que para este líquido o método de funcionalização é reproduzível, independente

da matéria-prima.

Figura 28 – Capacidade de absorção dos aerogéis de  $CB_{OXNS}$ , de  $CE_{OXNS}$  e de  $CBP_{OXNS}$  para diferentes óleos/solventes orgânicos.



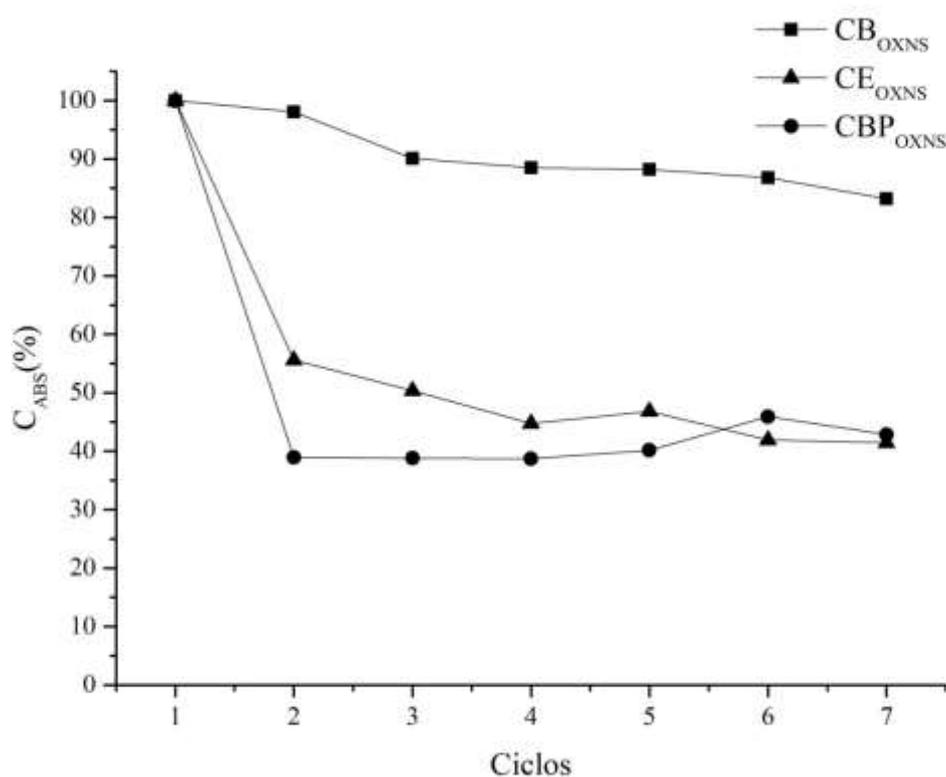
Fonte: autoria própria.

O aerogel de  $CE_{OXNS}$  é hidrofóbico, mas não é tão oleofílico quanto o aerogel de  $CBP_{OXNS}$ , que absorve uma quantidade menor de solventes orgânicos. Embora a celulose seja anfifílica, e os métodos sejam reprodutíveis, a matéria-prima desempenha um importante papel nas propriedades finais do aerogel. Neste caso, a  $CB$  obtida de um meio sintético, a  $CB$  obtida de permeado concentrado de suco de caju, e a nanocelulose de eucalipto, demonstraram comportamentos distintos para o mesmo processo, e podem ser utilizadas em diferentes aplicações.

Foi avaliada a capacidade para vários ciclos de absorção-secagem dos aerogéis de fonte lignocelulósica. Os resultados podem ser visualizados na Figura 29. Em comparação com o aerogel de  $CB_{OXNS}$ , os aerogéis de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$  têm sua capacidade reduzida para 55 e 40% já no segundo ciclo, respectivamente. Esta capacidade se mantém nos ciclos seguintes até uma oscilação entre 40 e 50% nos últimos ciclos. O grande encolhimento na

secagem é um indício de que as estruturas microscópicas colapsam com facilidade, mas as estruturas macroscópicas se mantêm ao longo dos ciclos, preservando os 45% da capacidade de absorção inicial. Embora sejam muito distintos na absorção de diferentes óleos/solventes orgânicos, os aerogéis de  $CE_{OXNS}$  e  $CBP_{OXNS}$  aparentam semelhança quando submetidos a vários ciclos de absorção-secagem.

Figura 29 – Capacidade de absorção dos aerogéis de  $CB_{OXNS}$ , de  $CBP_{OXNS}$  e de  $CE_{OXNS}$  para vários ciclos de absorção-secagem de etanol.



Fonte: autoria própria.

## 7 CONCLUSÕES

A celulose bacteriana produzida em meio HS foi utilizada para a obtenção de nanocelulose funcionalizada por dois métodos: a oxidação mediada por TEMPO ( $CB_{OXN}$ ) e a silanização em solução de MTMS ( $CB_{OXNS}$ ). Após a liofilização desses materiais, foi possível obter um aerogel de celulose mecanicamente estável, o aerogel de  $CB_{OXNS}$ , devido a oxidação, e ao polimetilsiloxano da silanização. Foi induzida pela silanização uma melhor distribuição espacial levando a uma porosidade maior. Conferiu, também, um caráter hidrofóbico ao aerogel, permitindo uma seletividade maior na absorção de óleos e solventes orgânicos. A oxidação somada a silanização também atribuiu uma resistência maior ao estresse dos ciclos de uso, permitindo uma reutilização do aerogel.

Aplicando o método estudado a duas matérias-primas com diferentes abordagens, a nanocelulose de eucalipto por meio de processamento “top-down” (CE), e a celulose bacteriana do permeado do suco de caju por meio de processamento “bottom-up” (CBP), foi possível obter aerogéis de celulose funcionalizada. A  $CE_{OXNS}$  e a  $CBP_{OXNS}$  possuem porosidade e densidade semelhantes às do aerogel de  $CB_{OXNS}$ , mas propriedades mecânicas inferiores. Entretanto, ambas possuem diferentes e melhores capacidades de absorção. O aerogel de  $CE_{OXNS}$  é um excelente absorvedor de solventes orgânicos e a  $CBP_{OXNS}$  de óleos. Após o estudo, ficou evidente que a aplicação do método de obtenção de aerogéis funcionalizados para as matérias-primas utilizadas leva a aerogéis com diferentes propriedades, no caso a capacidade de absorção e a propriedade mecânica. Desse modo a escolha da matéria-prima pode ser influenciada pela aplicação final desejada para o aerogel.

Considerando uma aplicação mais robusta, onde o aerogel sofrerá estresse mecânico, o aerogel de  $CB_{OXNS}$  é o melhor dos três, pois possui propriedades mecânicas melhores e melhor desempenho quanto a capacidade de absorção por vários ciclos.

Em se tratando de uma aplicação que envolva a remoção de material oleoso, tal como um derramamento de petróleo, o aerogel de  $CBP_{OXNS}$  é o melhor dos três avaliados, devido a grande quantidade de óleo absorvida. No caso de recuperação de solventes orgânicos, o aerogel de  $CE_{OXNS}$  é o mais recomendado, devido a grande quantidade de solvente orgânico absorvida nos ensaios de absorção.

Quanto a custo-benefício, o aerogel de  $CE_{OXNS}$  é o melhor dentre os três avaliados, pois com a aquisição de uma matéria-prima já processada (purificada e nanofibrilada) há redução dos custos de obtenção do aerogel, em contraste com o alto custo de obtenção da CB e da CBP.

As inovações apresentadas neste trabalho se traduzem como avanços em relação ao estado da arte:

- a) A oxidação mediada por TEMPO foi adaptada para a CB, uma matéria-prima de difícil processamento devido a alta retenção de líquidos na sua nanoestrutura; foi utilizada em nanocelulose de eucalipto (CE), uma matéria-prima obtida comercialmente, já purificada e nanofibrilada, eliminando os custos de produção; e foi utilizada pela primeira vez em CBP, uma CB obtida de meio não convencional, o permeado do suco de caju, uma opção para redução de custos do processo;
- b) A silanização em solução foi utilizada pela primeira vez em CB de meio HS, CBP e CE, um método mais seguro pois não envolve a utilização de vapores tóxicos, um método que garante a ligação covalente com a superfície da celulose, e um método que melhora as propriedades estruturais dos aerogéis obtidos além de hidrofobizar a superfície dos aerogéis, permitindo uma seletividade maior a óleos e solventes orgânicos;
- c) A nanofibrilação em “blender” de alta rotação foi utilizada pela primeira vez na CB obtida de meio HS e na CB obtida de permeado de suco de caju para obtenção de aerogéis, um método que vem sendo empregado em outros sistemas em contraste a métodos de alto custo, como o ultrassom de alta potência e o microfluidizador, e métodos que alteram quimicamente a celulose, como a dissolução em líquido iônico e a dissolução em hidrato de sal fundido.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.
- ABDUL KHALIL, H. P. S.; BHAT, A. H.; IREANA YUSRA, A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 963–979, jan. 2012.
- AEGERTER, M.; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. **Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies)**. New York: [s.n.].
- AHMADZADEH, S. et al. Nanoporous cellulose nanocomposite foams as high insulated food packaging materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 468, p. 201–210, 2015.
- ALMEIDA, D. CRESCIMENTO DO *Acetobacter xylinum* (ATCC 23769) E A PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 2, n. 1, p. 95–103, 2008.
- AMANO, Y.; ITO, F.; KANDA, T. Novel cellulose producing system by microorganisms such as *Acetobacter* sp. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 5, n. 1, p. 3–10, 2005.
- AYADI, F. et al. Mechanically flexible and optically transparent three-dimensional nanofibrous amorphous aerocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 217–223, 2016.
- AZEREDO, H. M. C. DE. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, v. 42, n. 9, p. 1240–1253, 2009.
- AZILA ADNAN, GIRIDHAR R. NAIR, MARK C. LAY, JANIS E. SWAN, R. U. Glycerol As a Cheaper Carbon Source in Bacterial Cellulose ( Bc ) Production By *Gluconacetobacter Xylinus* Dsm46604 in Batch Fermentation System. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 19, n. 5, p. 1131–1136, 2015.
- AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–626, mar. 2005.
- BAILLIE, C. **Green Composites: Polymer Composites and the Environment**. [s.l.: s.n.].
- BARROS, M. D. O. AVALIAÇÃO DO PERMEADO DE CAJU COMO MEIO DE CULTIVO ALTERNATIVO PARA A PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA. **INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO ESTADO DO CEARÁ**, p. 42, 2016.
- BENDAHOU, D. et al. Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 374–382, 2015.
- BESBES, I.; ALILA, S.; BOUFI, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 975–983, 2011.
- BIELECKI, S. et al. Bacterial Cellulose. In: VANDAMME, E. J.; DE BAETS, S.; STEINBÜCHEL, A. (Eds.). **Biopolymers Online**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- BISMARCK, A.; MISHRA, S.; LAMPKE, T. Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites. In: **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. [s.l.] CRC Press, 2005.
- CAI, J. et al. Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 1, p. 87–94, 12 jan. 2009a.
- CAI, X. et al. Preparation and characterization of homogeneous chitosan-poly(lactic acid)/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 7, p. 2693–2703, 2009b.

- CERVIN, N. T. et al. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. **Cellulose**, v. 19, n. 2, p. 401–410, 17 dez. 2012.
- CERVIN, N. T. et al. Lightweight and strong cellulose materials made from aqueous foams stabilized by nanofibrillated cellulose. **Biomacromolecules**, v. 14, n. 2, p. 503–511, 2013.
- CHEN, W. et al. Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose I nanofibers. **Soft Matter**, v. 7, n. 21, p. 10360–10368, 2011.
- CHENG, H. et al. Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup. **Materials & Design**, v. 130, n. May, p. 452–458, 2017.
- CIFTCI, D. et al. Lupin hull cellulose nanofiber aerogel preparation by supercritical CO<sub>2</sub> and freeze drying. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 127, n. March, p. 137–145, 2017.
- CIOLACU, D. et al. Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 392–400, 2016.
- CUMPSTEY, I. Chemical modification of polysaccharides. **ISRN organic chemistry**, v. 2013, p. 27, 2013.
- CZAJA, W. et al. Microbial cellulose - The natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, n. 2, p. 145–151, 2006.
- DANG, Z.; ZHANG, J.; RAGAUSKAS, A. J. Characterizing TEMPO-mediated oxidation of ECF bleached softwood kraft pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, n. 3, p. 310–317, 2007.
- DE JESUS SILVA, D.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel (Brazil)**, v. 70, n. 7, p. 34–52, 2009.
- DEMILECAMPS, A. et al. Cellulose–silica aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 293–300, 2015a.
- DEMILECAMPS, A. et al. Cellulose-silica aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 293–300, 2015b.
- DONG, H. et al. Hydrogel, aerogel and film of cellulose nanofibrils functionalized with silver nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, v. 95, n. 2, p. 760–7, 20 jun. 2013.
- DUFRESNE, A. **Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials**. [s.l.] De Gruyter, 2012.
- DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações**. [s.l.: s.n.].
- FAN, P. et al. Facile and green fabrication of cellulose based aerogels for lampblack filtration from waste newspaper. **Carbohydrate Polymers**, v. 162, p. 108–114, 2017.
- FENG, J. et al. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, 2015.
- FENG, J. et al. Silica–cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 298–305, 2016.
- FU, J. et al. Facilitated fabrication of high strength silica aerogels using cellulose nanofibrils as scaffold. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 89–96, 2016.
- FUKUZUMI, H. et al. Dispersion stability and aggregation behavior of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in water as a function of salt addition. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1553–1559, 2014.
- FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Influence of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril length on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 172–177, 2013.
- GAN, S. et al. Autohydrolysis processing as an alternative to enhance cellulose solubility and preparation of its regenerated bio-based materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 192, p. 181–189, 2017.
- GANESAN, K. et al. Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. **Materials and Design**, v. 92, p. 345–355, 2016.

- GAWRYLA, M. D. et al. Clay aerogel/cellulose whisker nanocomposites: a nanoscale wattle and daub. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 15, p. 2118, 2009.
- HABIBI, Y.; CHANZY, H.; VIGNON, M. R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. **Cellulose**, v. 13, n. 6, p. 679–687, 2006.
- HAN, S. et al. Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 95–100, 2016.
- HE, F. et al. Facile synthesis of strong alumina-cellulose aerogels by a freeze-drying method. **Materials Letters**, v. 152, p. 9–12, 2015.
- HEATH, L.; THIELEMANS, W. Cellulose nanowhisker aerogels. **Green Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 1448, 2010.
- HELENIUS, G. et al. In vivo biocompatibility of bacterial cellulose. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 76A, n. 2, p. 431–438, 2006.
- HENSCHEN, J. et al. Contact-active antibacterial aerogels from cellulose nanofibrils. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 146, p. 415–422, 2016.
- HOEPFNER, S.; RATKE, L.; MILOW, B. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 121–129, 15 ago. 2007.
- HSIEH, Y. C. et al. An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. **Cellulose**, v. 15, n. 4, p. 507–513, 2008.
- HUBER, T. et al. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1171–1186, 2012.
- INNERLOHINGER, J.; WEBER, H. K.; KRAFT, G. Aerocellulose: Aerogels and Aerogel-like Materials made from Cellulose. **Macromolecular Symposia**, v. 244, n. 1, p. 126–135, dez. 2006.
- IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **BioResources**, v. 3, n. 4, p. 1403–1418, 2008.
- IOELOVICH, M. Optimal Conditions for Isolation of Nanocrystalline Cellulose Particles. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 2, p. 9–13, 2012.
- ISOGAI, A.; KATO, Y. Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. **Cellulose**, v. 5, n. 3, p. 153–164, 6 fev. 1998.
- ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 71–85, 2011.
- JEON, O. et al. Photocrosslinked alginate hydrogels with tunable biodegradation rates and mechanical properties. **Biomaterials**, v. 30, n. 14, p. 2724–2734, 2009.
- JIANG, B. et al. The effect of non-symmetric distribution of fiber orientation and aspect ratio on elastic properties of composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 38, n. 1, p. 24–34, 2007.
- JIANG, F.; DINH, D. M.; HSIEH, Y.-L. Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels. **Carbohydrate Polymers**, 2017.
- JIANG, F.; HAN, S.; HSIEH, Y.-L. Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials. **RSC Advances**, v. 3, n. 30, p. 12366, 2013.
- JIANG, F.; HSIEH, Y. LO. Self-assembling of TEMPO Oxidized Cellulose Nanofibrils As Affected by Protonation of Surface Carboxyls and Drying Methods. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 3, 2016.
- JIANG, F.; HSIEH, Y.-L. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 18, p. 6337–6342, 2014a.
- JIANG, F.; HSIEH, Y.-L. Super water absorbing and shape memory nanocellulose aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils via cyclic freezing–thawing. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 2, p. 350–359, 2014b.
- JIAO, Y.; WAN, C.; LI, J. Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its

- application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent. **Materials and Design**, v. 107, p. 26–32, 2016.
- JIMÉNEZ-SAELICES, C. et al. Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 105–113, 2017.
- JIN, C. et al. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 150–156, 2015.
- JONAS, R.; FARAH, L. F. Production and application of microbial cellulose. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 101–106, 1998.
- KARADAGLI, I. et al. Production of porous cellulose aerogel fibers by an extrusion process. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 106, p. 105–114, 2015.
- KISTLER, S. S. **Coherent Expanded Aerogels Rubber Chemistry and Technology**, 1932.
- KLEMM, D. et al. Bacterial synthesized cellulose - Artificial blood vessels for microsurgery. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 26, n. 9, p. 1561–1603, 2001.
- KUMAR, C. G. et al. Purification and characterization of an extracellular polysaccharide from haloalkalophilic *Bacillus* sp. I-450. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 34, n. 7, p. 673–681, 2004.
- KUROSUMI, A. et al. Utilization of various fruit juices as carbon source for production of bacterial cellulose by *Acetobacter xylinum* NBRC 13693. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 333–335, 2009.
- KVIEN, I.; OKSMAN, K. Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 87, n. 4, p. 641–643, 2007.
- LASKOWSKI, J.; MILOW, B.; RATKE, L. The effect of embedding highly insulating granular aerogel in cellulosic aerogel. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 106, p. 93–99, 2015.
- LAVOINE, N. et al. Microfibrillated cellulose - its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 2, p. 735–64, 1 out. 2012.
- LIANG, H. W. et al. Bacterial cellulose derived nitrogen-doped carbon nanofiber aerogel: An efficient metal-free oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air battery. **Nano Energy**, v. 11, p. 366–376, 2015.
- LIMA, H. L. S. Avaliação Do Potencial Do Líquido De Sisal E Do Suco De Caju Para a Produção De Celulose Bacteriana. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 88, 2014.
- LIN, R. et al. Erratum: Corrigendum to “Preparation of bulk sodium carboxymethyl cellulose aerogels with tunable morphology” (*Carbohydrate Polymers* (2015) 118 (126–132)). **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 1278, 2016.
- LIU, S. et al. Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber-supported  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 11, p. 5351–5360, 2016.
- LU, Y. et al. Environmental-friendly and magnetic/silanized ethyl cellulose sponges as effective and recyclable oil-absorption materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 422–430, 2017.
- MAATAR, W.; BOUFI, S. Poly(methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, v. 126, p. 199–207, 2015.
- MARCHETTI, F. et al. Synthesis of 6-deoxy-6-chloro and 6-deoxy-6-bromo derivatives of scleroglucan as intermediates for conjugation with methotrexate and other carboxylate containing compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 4, p. 670–676, 2009.
- MARTINS, B. F.; DE TOLEDO, P. V. O.; PETRI, D. F. S. Hydroxypropyl methylcellulose based aerogels: Synthesis, characterization and application as adsorbents for wastewater

- pollutants. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 173–181, 2017.
- MELONE, L. et al. Ceramic aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibre templates: Synthesis, characterization, and photocatalytic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 261, p. 53–60, jun. 2013.
- MENG, Y. et al. Optimization of cellulose nanofibrils carbon aerogel fabrication using response surface methodology. **European Polymer Journal**, v. 73, p. 137–148, 2015.
- MOON, R. J. et al. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. [s.l.: s.n.]. v. 40
- MORÁN, J. I. et al. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, n. 1, p. 149–159, 2008.
- NEMOTO, J.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Simple Freeze-Drying Procedure for Producing Nanocellulose Aerogel-Containing, High-Performance Air Filters. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 35, p. 19809–19815, 2015.
- NGUYEN, S. T. et al. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 445, p. 128–134, 2014.
- OLSSON, C.; WESTMAN, G. Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications. **Cellulose–Fundamental Aspects**, n. June 2014, p. 143–178, 2013.
- PÉREZ, J. et al. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. **International Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53–63, 2002.
- PIRCHER, N. et al. Reinforcement of bacterial cellulose aerogels with biocompatible polymers. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 505–513, 2014.
- PRAKOBNA, K. et al. Mechanical performance and architecture of biocomposite honeycombs and foams from core-shell holocellulose nanofibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 88, p. 116–122, 2016.
- QI, H. et al. Carbon nanotube-cellulose composite aerogels for vapour sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 213, p. 20–26, 2015.
- RAHBAR SHAMSKAR, K.; HEIDARI, H.; RASHIDI, A. Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 203–211, 2016.
- RUBIN, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 841–845, 14 ago. 2008.
- SAI, H. et al. Flexible aerogels with interpenetrating network structure of bacterial cellulose–silica composite from sodium silicate precursor via freeze drying process. **RSC Advances**, v. 4, n. 57, p. 30453, 2014.
- SAITO, T. et al. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 1687–1691, 2006.
- SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2485–2491, 2007.
- SAITO, T. et al. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 7, p. 1992–1996, 2009.
- SAITO, T. et al. Self-aligned integration of native cellulose nanofibrils towards producing diverse bulk materials. **Soft Matter**, v. 7, n. 19, p. 8804, 2011.
- SAITO, T.; ISOGAI, A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1983–1989, 2004.
- SALAJKOVÁ, M. **Nanocelluloses – surface modification and use in functional materials**. [s.l.: s.n.].
- SCHESTAKOW, M.; KARADAGLI, I.; RATKE, L. Cellulose aerogels prepared from an

- aqueous zinc chloride salt hydrate melt. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 642–649, 2016.
- SCHRAMM, M.; HESTRIN, S. Factors affecting Production of Cellulose at the Air/ Liquid Interface of a Culture of *Acetobacter xylinum*. **Journal of General Microbiology**, v. 11, n. 1, p. 123–129, ago. 1954.
- SEANTIER, B. et al. Multi-scale cellulose based new bio-aerogel composites with thermal super-insulating and tunable mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 335–348, 2016.
- SEHAQUI, H. et al. Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions. **Soft Matter**, v. 6, p. 1824, 2010.
- SEHAQUI, H.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, p. 1593–1599, 2011.
- SHI, F. et al. Synthesis of highly porous SiO<sub>2</sub>-(WO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>??TiO<sub>2</sub> composite aerogels using bacterial cellulose as template with solvothermal assisted crystallization. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 105–112, 2016.
- SHI, J. et al. On preparation, structure and performance of high porosity bulk cellulose aerogel. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 44, n. 1, p. 26–32, 2015.
- SILVA, T. C. F. et al. A fundamental investigation of the microarchitecture and mechanical properties of tempo-oxidized nanofibrillated cellulose (NFC)-based aerogels. **Cellulose**, v. 19, n. 6, p. 1945–1956, 2012.
- TAN, H. et al. Injectable in situ forming biodegradable chitosan-hyaluronic acid based hydrogels for cartilage tissue engineering. **Biomaterials**, v. 30, n. 13, p. 2499–2506, 2009.
- TERINTE, N.; IBBETT, R.; SCHUSTER, K. C. Overview on Native Cellulose and Microcrystalline Cellulose I Structure Studied By X-Ray Diffraction ( Waxd ): Comparison Between Measurement Techniques. **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 118–131, 2011.
- TINGAUT, P.; ZIMMERMANN, T.; SÈBE, G. Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 38, p. 20105, 2012.
- VANDAMME, E. J. et al. Improved production of bacterial cellulose and its application potential. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 93–99, 1998.
- VESELÁ, P. et al. Optimisation of thermoporometry measurements to evaluate mesoporous organic and carbon xero-, cryo- and aerogels. **Thermochimica Acta**, v. 621, p. 81–89, 2015.
- WAN, C. et al. Fabrication of hydrophobic, electrically conductive and flame-resistant carbon aerogels by pyrolysis of regenerated cellulose aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 115–118, 2015a.
- WAN, C. et al. Ultralight and hydrophobic nanofibrillated cellulose aerogels from coconut shell with ultrastrong adsorption properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 24, p. n/a-n/a, 2015b.
- WAN, C.; LI, J. Synthesis of well-dispersed magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in cellulose aerogels via a facile oxidative co-precipitation method. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 144–150, 2015a.
- WAN, C.; LI, J. Embedding ZnO nanorods into porous cellulose aerogels via a facile one-step low-temperature hydrothermal method. **Materials and Design**, v. 83, p. 620–625, 2015b.
- WAN, C.; LI, J. Cellulose aerogels functionalized with polypyrrole and silver nanoparticles: In-situ synthesis, characterization and antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 146, p. 362–367, 2016.
- WAN, Y. J. et al. Ultralight, super-elastic and volume-preserving cellulose fiber/graphene aerogel for high-performance electromagnetic interference shielding. **Carbon**, v. 115, p. 629–639, 2017.
- WANG, J. et al. Nanocellulose-assisted low-temperature synthesis and supercapacitor

- performance of reduced graphene oxide aerogels. **Journal of Power Sources**, v. 347, p. 259–269, 2017a.
- WANG, R. et al. pH-Controlled drug delivery with hybrid aerogel of chitosan, carboxymethyl cellulose and graphene oxide as the carrier. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 248–253, 2017b.
- WANG, X. et al. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO<sub>2</sub> drying technology. **Materials Letters**, v. 183, p. 179–182, 2016.
- WEI, X. et al. Green synthesis of hybrid graphene oxide/microcrystalline cellulose aerogels and their use as superabsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 335, p. 28–38, 2017.
- WONG, J. C. H. et al. Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose reinforced silica aerogel composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 150–158, 2015.
- XIAO, S. et al. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. **Carbohydrate Polymers**, v. 119, p. 202–209, 2015.
- XU, J. et al. Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning. **Materials Letters**, v. 63, n. 8, p. 658–660, 2009.
- XU, X. et al. Cellulose nanocrystals vs. Cellulose nanofibrils: A comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 8, p. 2999–3009, 2013.
- YAMADA, Y. et al. Description of *Komagataeibacter* gen. nov., with proposals of new combinations (Acetobacteraceae). **The Journal of General and Applied Microbiology**, v. 58, n. 5, p. 397–404, 2012a.
- YAMADA, Y. et al. Subdivision of the genus *Gluconacetobacter* Yamada, Hoshino and Ishikawa 1998: The proposal of *Komagatabacter* gen. nov., for strains accommodated to the *Gluconacetobacter xylinus* group in the  $\alpha$ -Proteobacteria. **Annals of Microbiology**, v. 62, n. 2, p. 849–859, 2012b.
- YANG, C. et al. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 264–271, 2015.
- YANG, J. et al. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage. **Carbon**, v. 98, p. 50–57, 2016.
- YAO, Q. et al. Stress sensitive electricity based on Ag/cellulose nanofiber aerogel for self-reporting. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 265–273, 2017.
- YOUSEFI, H. et al. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 1, p. 732–737, 2013.
- YU, L. et al. Cellulose nanofibrils generated from jute fibers with tunable polymorphs and crystallinity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 18, p. 6402, 2014.
- YU, M. et al. One-step synthesis of sodium carboxymethyl cellulose-derived carbon aerogel / nickel oxide composites for energy storage. **Chemical Engineering Journal**, v. 324, p. 287–295, 2017.
- YU, M.; LI, J.; WANG, L. KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 300–306, 2017.
- ZHAI, T. et al. Synthesis of polyvinyl alcohol/cellulose nanofibril hybrid aerogel microspheres and their use as oil/solvent superabsorbents. **Carbohydrate Polymers**, v. 148, p. 300–308, 2016.
- ZHANG, W. et al. Aerogels from crosslinked cellulose nano/micro-fibrils and their fast shape recovery property in water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 23, p. 11642, 2012.

- ZHANG, Y. et al. New type multifunction porous aerogels for supercapacitors and absorbents based on cellulose nanofibers and graphene. **Materials Letters**, p. 4–7, 2017.
- ZHANG, Z. et al. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 8, p. 2659–2668, 2014.
- ZHANG, Z. et al. Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network. **ChemSusChem**, v. 8, n. 16, p. 2681–2690, 2015.
- ZHAO, H. B. et al. Freestanding monolithic Ni aerogel with large surface areas from cellulose aerogel templates. **Materials Letters**, v. 196, p. 296–299, 2017.
- ZHENG, Q. et al. High-performance flexible piezoelectric nanogenerators consisting of porous cellulose nanofibril (CNF)/poly(dimethylsiloxane) (PDMS) aerogel films. **Nano Energy**, v. 26, p. 504–512, 2016.
- ZHUO, H. et al. Sustainable hierarchical porous carbon aerogel from cellulose for high-performance supercapacitor and CO<sub>2</sub> capture. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 229–235, 2016.
- ZU, G. et al. Nanocellulose-derived highly porous carbon aerogels for supercapacitors. **Carbon**, v. 99, p. 203–211, 2016.

## APÊNDICE A — ÍNDICE DE CRISTALINIDADE ( $I_C$ ) POR DECONVOLUÇÃO E POR SEAGAL

Amostra: CB

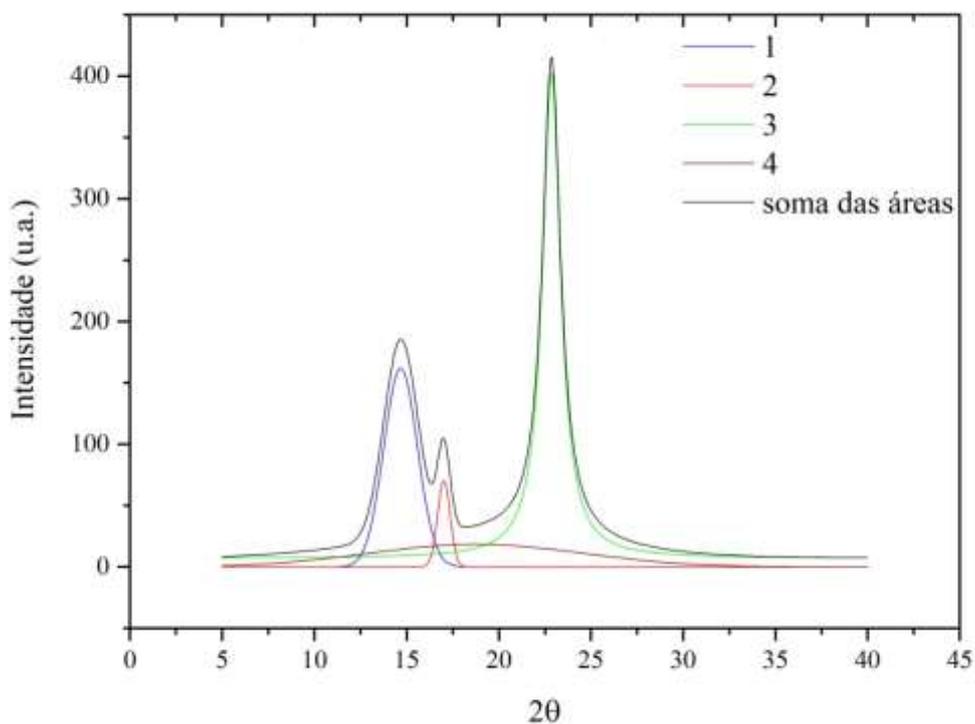
$I_C$  (% , Seagal) = 84,1

$I_C$  (% , Deconvolução) = 84,2

Tabela A1 – Parâmetros utilizados na deconvolução da curva de DRX da CB.

número/ordem	ângulo	identificação	modelo	área (%)
1	14,6775	cristalino	Gaussian	22,03908
2	17,0175	cristalino	Gaussian	3,59289
3	22,85702	cristalino	PsdVoigt2	58,53655
4	18,7725	amorfo	Gaussian	15,83148

Figura A1 – Deconvolução da curva de DRX da CB.



Amostra:  $CB_N$

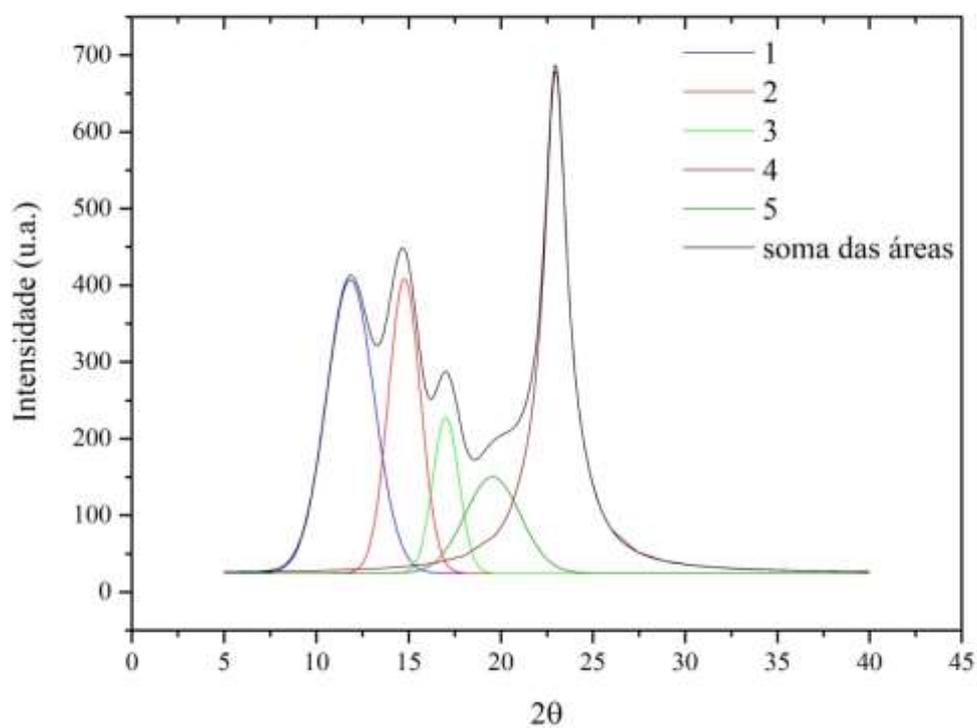
$I_C$  (% , Seagal) = 64,88

$I_C$  (% , Deconvolução) = 89,91

Tabela A2 – Parâmetros utilizados na deconvolução da curva de DRX da  $CB_N$ .

número/ordem	ângulo	identificação	modelo	área (%)
1	11,8425	crystalino	Gaussian	26,26018
2	14,775	crystalino	Gaussian	17,79358
3	17,0175	crystalino	Gaussian	7,67807
4	22,97	crystalino	PsdVoigt1	38,17544
5	19,55159	amorfo	Gaussian	10,09273

Figura A2 – Deconvolução da curva de DRX da  $CB_N$ .



Amostra: CB<sub>OXN</sub>

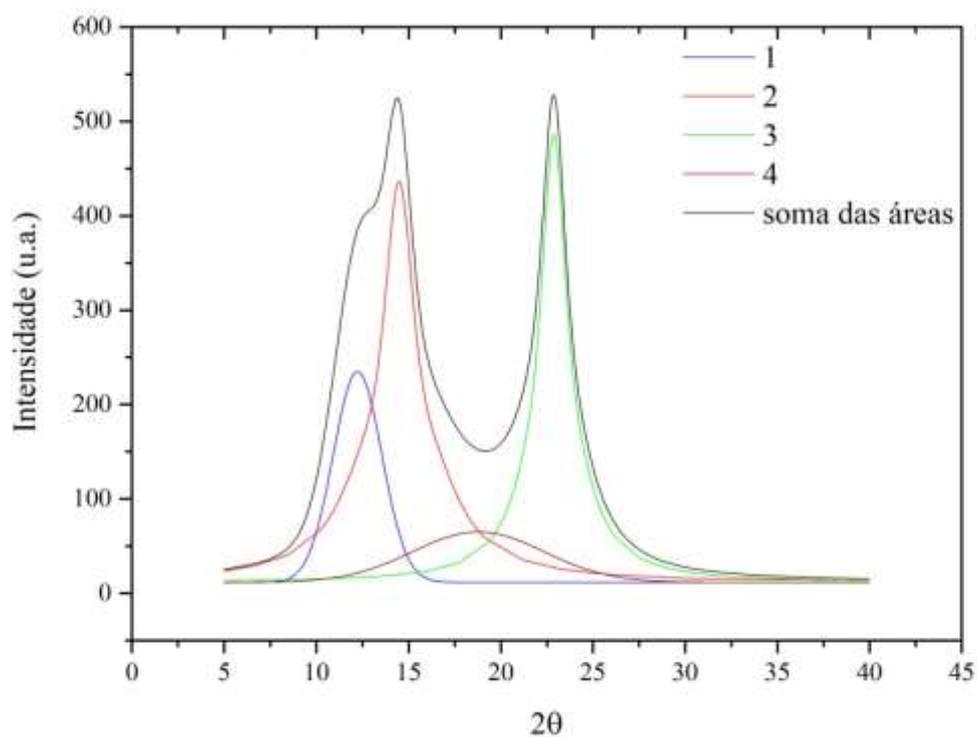
I<sub>C</sub> (% , Seagal) = 59,95

I<sub>C</sub> (% , Deconvolução) = 89,60

Tabela A3 – Parâmetros utilizados na deconvolução da curva de DRX da CB<sub>OXN</sub>.

número/ordem	ângulo	identificação	modelo	área (%)
1	12,2325	crystalino	Gaussian	16,04334
2	14,4825	crystalino	PsdVoigt1	40,55614
3	22,875	crystalino	PsdVoigt1	33,00004
4	18,7725	amorfo	Gaussian	10,40049

Figura A3 – Deconvolução da curva de DRX da CB<sub>OXN</sub>.



## APÊNDICE B — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS TESTADAS E NÃO UTILIZADAS NA TESE

Na primeira tentativa de obtenção dos aerogéis, a CMC oxidada ( $CMC_{OX}$ ) e a CB oxidada ( $CB_{OX}$ ) foram homogeneizados em microfluidizador (M-110EH, câmara de 400  $\mu\text{m}$  + 100  $\mu\text{m}$ , pressão de 25.000 psi, 10 passagens), troca de solvente com etanol e terc-butanol, congelamento em ultrafreezer ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) e liofilização. Foram obtidos fragmentos de  $CMC_{OX}$  seca e o aerogel de  $CB_{OX}$ . Este é bastante macio, mas possui vazios na sua estrutura.

Na segunda tentativa de produção de aerogel de  $CMC_{OX}$ , o congelamento foi mudado para a imersão em  $N_2$  líquido e sem troca de solvente. O línter de algodão (CLA), previamente merceirizado ( $\text{NaOH}$  4% m.v<sup>-1</sup>,  $80^{\circ}\text{C}$ , 1h), branqueado ( $\text{NaOH}$  4% m.v<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  P.A.,  $80^{\circ}\text{C}$ , 1h) hidrolisado ( $\text{HCl}$  5% m.m<sup>-1</sup>,  $80^{\circ}\text{C}$ , 1h), oxidado e homogeneizado nas mesmas condições da CMC ( $CLA_{OX}$ ), também foi testado. Foi obtido o aerogel de  $CMC_{OX}$  íntegro, e o aerogel de  $CLA_{OX}$  fragmentado.

Com estes resultados, o método de nanofibrilação, a concentração, o solvente (água destilada) e o congelamento foram definidos. Entretanto, o microfluidizador apresentou problemas no funcionamento das câmaras e a única solução foi a troca das mesmas. Na impossibilidade de contar com o microfluidizador, substituiu-se o método de nanofibrilação por um método recentemente incorporado na literatura, a nanofibrilação em “blender” de alta rotação. Foram testadas a  $CMC_{OX}$ , a  $CB_{OX}$  e a  $CLA_{OX}$ . Mesmo com uma quantidade de grupos carboxilato muitas vezes menor que das outras amostras, a  $CB_{OX}$  foi a única a se converter em aerogéis íntegros. Com estes resultados, percebeu-se a necessidade da mudança do material de referência, pois a CMC, mesmo com a quantidade de grupos carboxilato/ g de celulose ideal segundo a literatura, não foi possível obter um bom resultado. A partir deste momento, a CB obtida do meio HS foi escolhida como material de referência.

Nestas condições, com congelamento em  $N_2$  líquido e liofilização, foram obtidos alguns aerogéis íntegros e o restante fragmentados. Desse modo, este procedimento foi repetido para obtenção dos outros materiais deste trabalho.

Tabela B1 – Parâmetros utilizados na obtenção dos aerogéis e suas respectivas imagens.

FONTE	ROTA DE OBTENÇÃO				
	PRÉ-TRATAMENTO	FIBRILAÇÃO	CONC. (% m/m)	CONGELAMENTO E SECAGEM	AEROGEL
CMC 	—	TEMPO (0,394 mmol COOH/g CELULOSE) + MICROFLUIDIZAÇÃO	0,5	ETANOL/ TERC- BUTANOL + ULTRAFREEZER (- 80°C) + LIOFILIZAÇÃO	
			1,0		
CB 	MOAGEM	TEMPO (0,2 mmol COOH/g CELULOSE)+ MICROFLUIDIZAÇÃO	0,5		
			1,0		

Tabela B1 – Parâmetros utilizados na obtenção dos aerogéis e suas respectivas imagens.

FONTE	ROTA DE OBTENÇÃO				
	PRÉ-TRATAMENTO	FIBRILAÇÃO	CONC. (% m/m)	CONGELAMENTO E SECAGEM	AEROGEL
CMC 	—	TEMPO (0,394 mmol COOH/g CELULOSE) + MICROFLUIDIZAÇÃO	2,0	N <sub>2</sub> LÍQUIDO (-196°C) + LIOFILIZAÇÃO	 
		TEMPO (<0,394 mmol COOH/g CELULOSE) + MICROFLUIDIZAÇÃO	1,0		
LÍNTER 	MERCEIRIZAÇÃO + BRANQUEAMENTO + HIDRÓLISE	TEMPO (<0,394 mmol COOH/g CELULOSE) + MICROFLUIDIZAÇÃO	1,0		

Tabela B1 – Parâmetros utilizados na obtenção dos aerogéis e suas respectivas imagens.

FONTE	ROTA DE OBTENÇÃO				
	PRÉ-TRATAMENTO	FIBRILAÇÃO	CONC. (% m/m)	CONGELAMENTO E SECAGEM	AEROGEL
CMC	—	TEMPO (1,598 mmol COOH/g CELULOSE) + BLENDER	2,0	N <sub>2</sub> LÍQUIDO (-196°C) + LIOFILIZAÇÃO	
		TEMPO (1,232 mmol COOH/g CELULOSE) + BLENDER + CENTRIFUGAÇÃO + ROTAVAPORAÇÃO	1,0	CÂMARA DE RESFRIAMENTO (-20°C) + LIOFILIZAÇÃO	
CB	MOAGEM	TEMPO (0,2 mmol COOH/g CELULOSE) + BLENDER	1,0	N <sub>2</sub> LÍQUIDO (-196°C) + LIOFILIZAÇÃO	
LÍNTER	MERCEIRIZAÇÃO + BRANQUEAMENTO + HIDRÓLISE	TEMPO (0,728 mmol COOH/g CELULOSE) + BLENDER	2,0	N <sub>2</sub> LÍQUIDO (-196°C) + LIOFILIZAÇÃO	
CB	MOAGEM	TEMPO (1,564 mmol COOH/g CELULOSE) + BLENDER	1,0	N <sub>2</sub> LÍQUIDO (-196°C) + LIOFILIZAÇÃO	

