

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**AEROGÉIS HIDROFÓBICOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE**

**Márcia Zanini**

Caxias do Sul, 2016

**Márcia Zanini**

**AEROGÉIS HIDROFÓBICOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso e co-orientador por Dr. Ademir José Zattera.

Caxias do Sul, 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

Z31a Zanini, Márcia, 1983-  
Aerogéis hidrofóbicos de nanofibras de celulose / Márcia Zanini. –  
2016.  
81 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Camila Baldasso ; Coorientação: Prof. Dr.  
Ademir José Zattera.

1. Aerogel. 2. Celulose. 3. Nanofibras. 4. Energia – Fontes alternativas  
I. Título.

CDU 2. ed.: 544.774.2

Índice para o catálogo sistemático:

1. Aerogel	544.774.2
2. Celulose	661.728.7
3. Nanofibras	676.034.5-037.45
4. Energia – Fontes alternativas	620.92

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730


## “AEROGÉIS HIDROFÓBICOS DE NANOFIBRAS DE CELULOSE”


**Márcia Zanini**


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como patê dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

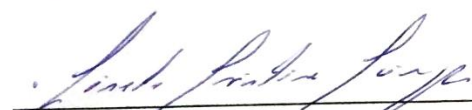
Caxias do Sul, 30 de março de 2016.

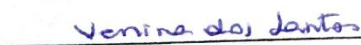
Banca Examinadora:

  
Dra. Camila Baldasso (Orientadora)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dr. Ademir José Zattera (Coorientador)  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez  
Universidade Federal de São Carlos

  
Dra. Lisete Cristine Scienza  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
Dra. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso, e ao meu coorientador Prof. Dr. Ademir José Zattera, pela oportunidade, orientação, amizade e conhecimentos compartilhados ao longo deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula, do Laboratório de Biotecnologia Vegetal e Microbiologia Aplicada, pela disponibilidade, agilidade e atenção na realização do processo de liofilização.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros, em especial a técnica Damiani Paludo Budcke, pelo suporte e rapidez nos ensaios realizados.

Ao colega de mestrado Glaiton Tuzzin e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Aline Dettmer, do Laboratório de Bioprocessos e Energia, pela cordialidade, apoio e atenção nas análises de caracterização das amostras de celulose.

Ao técnico Israel Krindges, do Laboratório Central de Microscopia pelo profissionalismo durante a realização da análise.

À técnica Joice Duarte e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Mara Zeni Andrade, do Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais, pela receptividade, apoio e suporte no ensaio de determinação de ângulo de contato.

À bolsista de iniciação científica Deise Galiotto, pela amizade, apoio e dedicação na realização dos testes deste trabalho.

Aos colegas de mestrados Alessandra Lavoratti, Marlova Pagnoncelli, Jhonattás Muniz de Souza, pela amizade e auxílio na realização das secagens supercríticas.

Aos colegas da sala de mestrado e doutorandos do LPOL, pelo conhecimento compartilhado, amizade, apoio e momentos de descontração.

Aos meus pais, Maria Bianco Zanini e Antônio Augusto Zanini, e ao meu namorado, Roberto Clamer, pelo apoio incondicional para realização dos meus sonhos.

*“A melhor maneira de prever o futuro é criá-lo.”*

Peter Ducker

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo geral .....	16
2.2	Objetivos específicos .....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1	Sorção e sorventes .....	17
3.2	Celulose .....	18
3.3	Estrutura da celulose.....	20
3.4	Nanotecnologia e nanocelulose .....	21
3.5	Aerogéis.....	25
3.5.1	Desenvolvimento de aerogéis.....	27
3.5.1.1	Desenvolvimento do hidrogel .....	27
3.5.1.2	Processos de secagem.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	Materiais .....	33
4.2	Métodos .....	33
4.2.1	Desenvolvimento dos aerogéis .....	33
4.2.1.1	Preparação das suspensões de CNFs.....	34
4.2.1.2	Processo de liofilização.....	35
4.2.1.3	Processo de secagem supercrítica .....	36
4.2.1.4	Tratamento químico por deposição a vapor .....	37
4.2.2	Caracterização da celulose.....	37
4.2.2.1	Determinação dos teores percentuais de lignina .....	37
4.2.2.2	Determinação dos teores percentuais de $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -celulose .....	38
4.2.2.3	Análise da densidade aparente .....	39
4.2.2.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ....	39
4.2.2.5	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) ..	39
4.2.3	Caracterização dos aerogéis.....	39
4.2.3.1	Análise da densidade aparente .....	39
4.2.3.2	Porosidade .....	40
4.2.3.3	Análise termogravimétrica (TGA) .....	40
4.2.3.4	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) ..	40

4.2.3.5	Ensaio de compressão.....	40
4.2.3.6	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ....	41
4.2.3.7	Ângulo de contato .....	41
4.2.3.8	Ensaio de sorção rápida em meio homogêneo .....	42
4.2.3.9	Ensaio de sorção rápida em meio heterogêneo .....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1	Caracterização da celulose.....	44
5.1.1	Determinação do teor percentual de lignina .....	44
5.1.2	Determinação dos teores percentuais de $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -celulose.....	44
5.1.3	Análise de FTIR das amostras de celulose .....	45
5.1.4	Análise morfológica e densidade aparente das amostras de celulose.....	47
5.2	Desenvolvimento dos aerogéis .....	49
5.2.1	Preparação das nanofibras de celulose .....	49
5.2.2	Processo de liofilização .....	50
5.2.3	Processo de secagem supercrítica.....	51
5.3	Caracterização dos aerogéis .....	52
5.3.1	Densidade aparente do aerogel .....	52
5.3.2	Porosidade .....	53
5.3.3	Análise termogravimétrica .....	54
5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV).....	57
5.3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) dos aerogéis obtidos por liofilização.....	57
5.3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) dos aerogéis obtidos por secagem supercrítica .....	59
5.3.5	Ensaio de resistência a compressão .....	61
5.3.6	Análise de FTIR dos aerogéis.....	63
5.3.7	Ângulo de contato.....	65
5.3.8	Ensaio de sorção em meio homogêneo (água) .....	67
5.3.9	Ensaio de sorção em meio homogêneo (óleo).....	68
5.3.10	Ensaio de sorção rápida em meio heterogêneo (água e óleo).....	70
6	CONCLUSÕES .....	73
	REFERÊNCIAS .....	74



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ligações glicosídicas da celulose (BRUICE, 2014). .....	20
Figura 2. Ilustração esquemática de obtenção de CNFs e CNCs (adaptado de TAIPINA, 2012 e ZHANG et al., 2013). .....	22
Figura 3. Homogeneização sob alta pressão para obtenção de CNFs (adaptado MISSOUM, BELGACEM & BRAS, 2013). .....	23
Figura 4. Microfluidização para obtenção de CNFs (adaptado MISSOUM, BELGACEM & BRAS, 2013). .....	24
Figura 5. Sistema de moagem para obtenção de CNFs (adaptado MISSOUM, BELGACEM & BRAS, 2013). .....	24
Figura 6. Processo de obtenção do aerogel (adaptado de DU et al, 2013). .....	27
Figura 7. Mecanismo de formação da geometria lamelar e o alinhamento de fibras ultrafinas no processo de liofilização (adaptado de HAN et al., 2013). .....	30
Figura 8. Fluxograma de obtenção dos aerogéis .....	34
Figura 9. Processo de fibrilação utilizado .....	35
Figura 10. Moldes cilíndricos utilizados no processo de liofilização.....	35
Figura 11. Fotografia do equipamento utilizado na secagem supercrítica .....	36
Figura 12. Imagem do ensaio de resistência a compressão .....	41
Figura 13. Espectros de FTIR das amostras de FCB, FCNB, FLNB. ....	46
Figura 14. Micrografias da celulose fibra curta branqueada .....	47
Figura 15. Micrografias da celulose fibra curta não branqueada .....	48
Figura 16. Micrografias da celulose longa não branqueada .....	48
Figura 17. Aerogéis liofilizado.....	50
Figura 18. Aerogéis secagem supercrítica.....	51
Figura 19. Análise termogravimétrica e primeira derivada da perda de massa da celulose fibra curta branqueada e aerogéis.....	54
Figura 20. Análise termogravimétrica e primeira derivada da perda de massa da celulose fibra curta não branqueada e aerogéis.....	55
Figura 21. Análise termogravimétrica e primeira derivada da perda de massa da celulose fibra longa não branqueada e aerogéis .....	55
Figura 22. Micrografias do aerogel de celulose fibra curta branqueada obtido por liofilização .....	58

Figura 23. Micrografias do aerogel de celulose fibra curta não branqueada obtido por liofilização .....	58
Figura 24. Micrografias do aerogel de celulose fibra longa não branqueada obtido por liofilização .....	59
Figura 25. Micrografias do aerogel de celulose fibra curta branqueada obtido por secagem supercrítica.....	60
Figura 26. Micrografias do aerogel de celulose fibra curta não branqueada obtido por secagem supercrítica.....	60
Figura 27. Micrografias do aerogel de celulose fibra longa não branqueada obtido por secagem supercrítica .....	61
Figura 28. Gráfico da resistência a deformação dos aerogéis .....	62
Figura 29. Espectros de FTIR da celulose de fibra curta branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico.....	63
Figura 30. Espectros de FTIR da celulose de fibra curta não branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico e o silano utilizado.....	63
Figura 31. Espectros de FTIR da celulose de fibra longa não branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico e o silano utilizado.....	64
Figura 32. Aerogel após tratamento químico em contato com a água e o óleo.....	67
Figura 33. Fotografias do teste de sorção com os aerogéis obtidos pela liofilização.....	71
Figura 34. Fotografias do teste de sorção com os aerogéis obtidos pela secagem supercrítica .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição das amostras de celulose .....	33
Tabela 2. Percentual de lignina das amostras FCNB e FLNB .....	44
Tabela 3. Teor percentual de $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -celulose.....	45
Tabela 4. Atribuição das bandas de FTIR das amostras de FCB, FCNB e FLNB.....	46
Tabela 5. Percentual de massa seca de celulose nas suspensões .....	49
Tabela 6. Densidade aparente dos aerogéis .....	52
Tabela 7. Porosidade dos aerogéis.....	53
Tabela 8. Análise termogravimétrica das amostras de celulose e dos aerogéis .....	56
Tabela 9. Taxas máximas de degradação térmica .....	56
Tabela 10. Resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão com 50% de deformação .....	61
Tabela 11. Atribuição das bandas de FTIR das amostras dos aerogéis de FCB, FCNB e FLNB após o tratamento químico.....	64
Tabela 12. Ângulo de contato de água com o aerogéis após o tratamento químico.....	66
Tabela 13. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio homogêneo (água).....	68
Tabela 14. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio homogêneo ( óleo) .....	68
Tabela 15. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio heterogêneo (água e óleo) .....	70

## RESUMO

A utilização de fibras naturais provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, como a celulose, na formação de sorventes oleofílicos para serem utilizados na separação do óleo em meio aquoso, torna-se uma alternativa promissora devido às suas propriedades. Entretanto é necessário realizar um tratamento químico que proporcione o caráter hidrofóbico ao sorvente. Neste estudo foram elaborados materiais sorventes denominados de aerogéis, provenientes de suspensões de nanofibras de celulose fibra longa (espécie *Pinus elliotti*) não branqueada e de fibra curta (espécie *Eucalyptus sp.*) branqueada e não branqueada, obtidas por fibrilação mecânica, utilizando um moinho de pedras. Foram utilizados dois métodos para a secagem das suspensões, a liofilização e a secagem supercrítica. Além disso foram realizados tratamentos químicos por deposição a vapor com silano metiltrimetoxissilano (MTMS) nas superfícies dos aerogéis para obtenção de propriedades hidrofóbicas e oleofílicas. Para caracterização das celuloses utilizadas foram quantificados os teores de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -celulose e lignina, para caracterização dos aerogéis obtidos foram realizadas análises de densidade aparente, porosidade, ensaio de compressão, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medida de ângulo de contato com a água, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) e ensaios de sorção. As amostras de celulose apresentaram teores de  $\alpha$ -celulose que variaram de 57,34 a 92,57%. As amostras de celulose não branqueada apresentaram teores de lignina que variaram de 5,69 a 14,18%. O processo de fibrilação, secagem por liofilização e secagem supercrítica foram eficientes para a obtenção de nanofibras de celulose com diâmetro de 38 a 75 nm. Os aerogéis liofilizados não apresentaram encolhimento em relação ao volume inicial das suspensões durante o processo de secagem, enquanto que os aerogéis obtidos pelo processo de secagem supercrítica apresentaram encolhimento de 12,18%. As medidas do ângulo de contato da superfície dos aerogéis com a água, após o tratamento químico foram superiores a 134°, evidenciando o caráter hidrofóbico. Os aerogéis liofilizados apresentaram menor densidade aparente, maior porosidade, maior resistência à compressão e maior capacidade de sorção quando comparados aos aerogéis obtidos pela secagem supercrítica. Os aerogéis provenientes da celulose não branqueada (*Pinus elliotti* e *Eucalyptus sp.*) apresentaram maiores capacidades de sorção, com valores em meio homogêneo (água e óleo) de 19,188 a 23,493 g.g<sup>-1</sup>, enquanto que os aerogéis de celulose branqueada (*Eucalyptus sp.*) apresentaram capacidade de 15,318 a 18,615 g.g<sup>-1</sup>. Todos os aerogéis possuem eficiência na remoção do óleo acima de 88%.

**Palavras-chave:** sorvente, celulose não branqueada, celulose e branqueada, liofilização, secagem supercrítica, óleo.

## ABSTRACT

The use of natural fibers from renewable and biodegradable sources, such as cellulose, in oleophilic sorbent formation has become an interesting alternative due to their excellent properties. However, chemical treatments are necessary to make the hydrophobic sorbents. In this study, sorbent materials called aerogels were developed from suspensions of unbleached softwood pulp (*Pinus ellioti*) and bleached and unbleached hardwood pulp (*Eucalyptus sp.*) through mechanical fibrillation in a grinder. Two methods for drying nanocellulose were used: freeze drying and supercritical drying. Chemical treatments with methyltrimethoxysilane (MTMS) through vapor deposition were used to obtain aerogels with hydrophobic and oleophilic properties. Cellulose plates were characterized and the  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -cellulose and lignin contents were evaluated. The aerogels were characterized and their apparent density, porosity and compressibility. Aerogels were also characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy with field emission gun (FEG-SEM) and sorption tests. All cellulose samples presented  $\alpha$ -cellulose contents varying from 57.34% to 92.57%. Unbleached cellulose samples showed a lignin content varying from 5.69% to 14.18%. The mechanical fibrillation, freeze drying and supercritical drying processes were effective for obtaining cellulose nanofibers with a diameter between 38 to 75 nm. The freeze dried aerogels showed no shrinkage, while the aerogels obtained by supercritical drying showed shrinkage of 12.18%. Contact angle measurements with water obtained for the aerogels were above 134°, confirming their hydrophobic character. The freeze-dried aerogels displayed a lower density and higher porosity, as well as higher compressive strength and sorption capacity when compared to supercritical-dried aerogels. Aerogels from unbleached cellulose (*Pinus ellioti* and *Eucalyptus sp.*) showed higher sorption capacities, ranging from 19.188 to 23.493 g.g<sup>-1</sup> in heterogeneous medium (water and oil). Aerogels from bleached cellulose (*Eucalyptus sp.*) displayed a sorption capacity between 15.318 and 18.615 g.g<sup>-1</sup> in the same medium. All aerogels had oil removal efficiency above 90%.

**Keywords:** sorbent, bleached cellulose, unbleached cellulose, freeze drying, supercritical drying, oil.

# 1 INTRODUÇÃO

Segundo o Anuário 2015 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o Brasil apresenta 154 poços de exploração de petróleo em águas marinhas, os quais correspondem a aproximadamente 96% do total de 31 bilhões de barris das reservas brasileiras de petróleo. A elevada exploração desse recurso requer aumento na quantidade de meios empregados para seu transporte, o que igualmente aumenta a possibilidade de ocorrência de vazamentos de óleo. O volume de petróleo relacionado a acidentes ambientais no Brasil devido a vazamentos no ano de 2012 foi de 634.890 litros, conforme dados do Relatório de Acidentes Ambientais 2012 do IBAMA.

Nesse contexto, é importante o desenvolvimento de meios para conter e mitigar os efeitos de poluição hídrica causada pelo derramamento de óleos. Acidentes ambientais relacionados ao derramamento de petróleo são fatores críticos de poluição, por ser uma substância tóxica de difícil remoção e contenção em meios aquáticos. As consequências desses acidentes podem gerar impactos de curto, médio e longo prazo ao meio ambiente, além de trazer danos permanentes e irreversíveis ao ecossistema local, comprometendo inclusive a saúde da população (ANP, 2015; IBAMA, 2015).

Alguns métodos são utilizados para promover a separação do óleo da água como: separação gravimétrica, filtração, tratamento térmico e sorção oleofílica; sendo que este último, tem se mostrado uma alternativa rápida e eficaz para a limpeza de derramamentos de óleos, devido à simplicidade e ao custo do processamento (IBRAHIM, ANG & WANG, 2009). Os sorventes oleofílicos devem apresentar características de elevada capacidade de sorção de óleo, boa seletividade entre o óleo e a água, baixa densidade, além de serem desejáveis características de biodegradabilidade e baixo custo (NGUYEN et al., 2014). No entanto, a falta de biocompatibilidade e biodegradabilidade é o maior problema para os presentes materiais sorventes utilizados, por serem obtidos a partir de monômeros à base de petróleo (PENG et al., 2016). Nesse contexto, muitos estudos são desenvolvidos para a obtenção de materiais sorventes à base de fibras naturais, que combinam propriedades interessantes tais como renovabilidade, biodegradabilidade, alta resistência, baixa densidade e baixo custo.

A celulose é o biopolímero mais abundante no mundo, com reservas mundiais de até  $7,5 \times 10^{10}$  toneladas, compondo aproximadamente 40% da biomassa das plantas (CHEN et al., 2011; JIA et al., 2014)

O Brasil apresenta um crescimento médio de 7,5% na produção de celulose, atingindo em 2008 a quarta posição no ranking mundial na produção desse insumo, com 16,5 milhões de toneladas produzidas em 2014, sendo 86% de celulose de fibras curtas, 11% de celulose de fibras longas e 3% em pastas de alto rendimento, em 2015 foi o maior produtor mundial de celulose de fibras curtas (BRACELPA, 2016).

As nanofibras de celulose apresentam propriedades únicas combinadas à dimensão nanométrica, incluindo elevada rigidez, boa resistência à tração e transparência (NUNES, 2014). Materiais em escala nanométrica são promissores, pois apresentam qualidades diferenciadas quando comparados aos materiais convencionais (DURÁN, MATTOSO & MORAIS, 2006).

Os aerogéis de nanocelulose apresentam elevada área superficial, alta porosidade, baixa condutividade térmica, boa flexibilidade e podem apresentar características de sorver líquidos em grandes quantidades. No entanto, tem como desvantagem a característica hidrofílica, por isso, para aplicações deste material como sorvente oleofílico, é importante a realização de um tratamento adequado (CERVIN et al., 2012).

Dentro deste contexto, neste estudo foram elaborados aerogéis de nanocelulose hidrofóbicos de celulose de fibra curta (espécie *Eucalyptus sp.* branqueada e não branqueada) e fibra longa (espécie *Pinus elliotti sp.*, não branqueada), para serem avaliados quanto as suas propriedades morfológicas, químicas, físicas, térmicas, utilizados como sorventes oleofílicos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar aerogéis de nanofibras de celulose hidrofóbicos provenientes de celulose de fibra longa (espécie *Pinus elliotti*) não branqueada e de fibra curta (espécie *Eucalyptus sp.*) branqueada e não branqueada, analisando e comparando suas propriedades morfológicas, químicas, físicas, térmicas, hidrofóbicas e oleofílicas.

### 2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- determinar e avaliar parâmetros de processo na fibrilação da celulose e secagem, para obtenção dos aerogéis de nanofibras de celulose;
- avaliar e comparar dois processos de secagem na formação dos aerogéis: liofilização e secagem supercrítica, por meio da determinação da porosidade e densidade aparente;
- avaliar o tratamento químico nos aerogéis com utilização do silano, por meio de análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), testes de sorção em meio homogêneo e heterogêneo;
- caracterizar a estrutura morfológica dos aerogéis obtidos, por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV);
- avaliar propriedades térmicas, químicas, hidrofóbicas, oleofílicas e mecânica dos aerogéis obtidos a partir de análises termogravimétricas (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), capacidade de sorção e resistência a compressão.



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Sorção e sorventes

O termo sorção representa todo o processo de transferência de massa para partículas sólidas envolvendo os fenômenos de adsorção e absorção. Sorvente é um material insolúvel ou misturas de materiais utilizados para recuperar líquidos por meio de mecanismos de absorção ou adsorção, ou ambos. Durante o processo de sorção de um soluto, inicialmente em uma fase aquosa (sorbato) para um material em fase sólida (sorvente), a adsorção ocorre quando o soluto fica retido na superfície do sorvente e o fenômeno de absorção ocorre quando o soluto difunde para dentro do mesmo, aderindo-se a superfície interna (PERRY & GREEN, 2008).

A intensidade das forças de atração entre o sorvente e o sorbato está relacionada com as propriedades do sorvente, principalmente com as características superficiais, como área superficial, porosidade, distribuição de poro, características das moléculas a serem sorvidas, bem como o processo que será utilizado, a temperatura e a pressão do sistema (PERRY & GREEN, 2008). A hidrofobicidade e a capilaridade são fatores determinantes na escolha de materiais sorventes de petróleo e derivados (TANOBE, 2007).

A adsorção é um fenômeno físico e/ou químico, no qual o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. A adsorção sólido-fluido é um processo de transferência de massa, na qual as moléculas da fase fluida (adsorbato) são retidas na superfície de um sólido (adsorvente). Quando o sólido é seletivo, é possível realizar a separação ou o fracionamento de determinados componentes de uma solução. É um fenômeno superficial e está relacionado à tensão superficial das soluções, quanto maior a área superficial do adsorvente mais favorável será a adsorção (ATKINS & PAULA, 2012).

As forças envolvidas na adsorção podem ser de natureza física (fisiossorção) ou química (quimiossorção). A adsorção é denominada física quando ocorre uma diferença de energia e/ou forças de atração entre o adsorvente e o adsorbato, conhecidas como forças de van der Waals. Neste caso a adsorção é exotérmica e reversível (PERRY & GREEN, 2008). A adsorção é denominada química quando as moléculas reagem quimicamente com a superfície, formando apenas uma única camada sobre o adsorvente. A entalpia desta adsorção é maior que na adsorção física (ATKINS & PAULA, 2012).

Materiais sorventes são substâncias porosas que possuem elevada área superficial, podem ser de origem natural ou sintética, com estrutura amorfa ou semi-cristalina, tendo como

principais características desejáveis: ser de baixo custo, possuir elevada capacidade de sorção, seletividade, resistência mecânica, estabilidade térmica, inércia química e para aplicações na separação de óleo/água devem possuir caráter oleofílico e hidrofóbico. Sorventes podem ser obtidos a partir de fibras naturais, como por exemplo a celulose (PERRY & GREEN, 2008; NGUYEN et al., 2014).

Os sorventes oleofílicos podem ser provenientes de três classes principais: materiais minerais, como: zeólitas, argilas, silicatos; materiais naturais, como: algodão, resíduos de madeira, lã, fibras vegetais, e materiais poliméricos, como: poliuretano, polietilenos, fibras de polipropileno e poliamidas. Sorventes minerais e naturais em geral apresentam baixas características de fluatibilidade, baixa capacidade de sorção e baixa seletividade entre a água e o óleo. Os sorvetes poliméricos geram maior impacto ambiental devido ao seu processo lento de degradação. Em virtude destas características dos sorventes tradicionais, verifica-se a demanda para a pesquisa de novas alternativas para a obtenção de produtos mais eficientes e de menor impacto ambiental (SAI et al., 2015).

Os materiais sorventes comerciais mais utilizados são mantas de polipropileno (PP) e espumas de poliuretano (PU), apresentam capacidade de sorção de  $14 \text{ g.g}^{-1}$  e  $60 \text{ g.g}^{-1}$  respectivamente, entretanto possuem reduzida seletividade para separação do óleo presente na água, dificultando a possibilidade de recuperação do óleo sorvido, sendo frequentemente incinerados após o uso. No caso das espumas de PU a queima ocasiona a liberação de cianetos e compostos aromáticos durante este processo. O desenvolvimento de novos materiais, como aerogéis de fontes naturais têm atraído atenção significativa para aplicação em processos de separação de óleo e água, devido à baixa densidade, elevada área superficial e porosidade (BARA, 2011; KARATUM et al., 2016).

### 3.2 Celulose

A celulose é um polímero natural, renovável e biodegradável mais abundante da natureza, principal componente estrutural das paredes celulares das plantas, presente também em bactérias e algas, mas em baixas proporções. A fórmula deste polímero é  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , sendo  $n$  é o grau de polimerização. Aparece na natureza sob a forma de fibras com largura variando de 5 a 20  $\mu\text{m}$  e comprimento no intervalo de 0,5 até vários milímetros (GILBERT, 1994; KALIA et al., 2014).

Conforme Mano e Mendes (1999) o termo fibra é utilizado para um material de corpo cilíndrico, flexível, pequeno de limitada seção transversal e elevada razão entre o comprimento e o diâmetro. Nos polímeros está relacionada a macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente com pouca flexibilidade. O conhecimento da estrutura química da fibra é importante para avaliação do seu potencial, a presença de ligações de hidrogênio proporciona a formação de fibras mais resistentes.

A madeira é a principal fonte industrial para obtenção de celulose. As células vegetais produzem celulose a partir de unidades de glucose resultantes do processo de fotossíntese. É um composto natural constituído por celulose, polioses, lignina, pequenas quantidades de extratos e sais minerais, sendo que a celulose é o componente mais expressivo, cerca de 50% da madeira (BORZANI et al., 2001).

No Brasil, a transformação da matéria-prima florestal em celulose tem como principal fonte florestas plantadas das espécies de *Pinus sp.* e de *Eucalyptus sp.*, responsáveis por mais de 98% da produção nacional (BRACELPA, 2016). Para produção da celulose, a madeira após a colheita é descascada e cortada em pequenos pedaços, conhecidos como cavacos. Os mesmos passam por um processo de seleção para retirada de lascas e serragens. Em seguida são submetidos a processos mecânicos e químicos.

Os cavacos passam por um processo térmico, em um digestor, na presença de água e produtos químicos, sob pressão e altas temperaturas. Isso é realizado para separação das fibras de celulose da lignina. O processo mais utilizado é conhecido como *kraft*, no qual os cavacos são digeridos por uma mistura de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio a temperatura de 170°C. Após a separação da lignina, são obtidas as fibras na forma de polpa marrom, que são submetidas a processos químicos, para serem purificadas, branqueadas e secas, obtendo como produto final a celulose, que poderá ser comercializada para fabricação de papel ou como matéria-prima para elaboração de outros produtos. As fibras apresentam alta resistência e durabilidade (BORZANI et al., 2001).

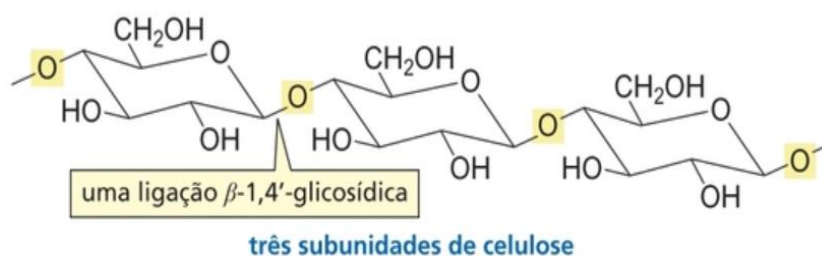
As fibras de celulose consistem em uma mistura de moléculas de tamanhos diferentes e podem ser classificadas em relação ao seu comprimento como: fibra longa e fibra curta. A celulose de fibra longa apresenta comprimento entre 2 e 5 milímetros, no Brasil tem origem de espécies coníferas como o *Pinus sp.* É utilizada na produção de papéis mais resistentes, como embalagens cartonadas e caixas de papelão (BRACELPA, 2016).

A celulose de fibra curta apresenta comprimento entre 0,5 a 2 milímetros, no Brasil tem origem de espécies folhosas, principalmente da espécie do *Eucalyptus sp.* Possuem baixa

resistência, alta maciez e boa absorção, são destinadas à produção de papéis para impressão, cadernos e produtos para higiene sanitária (papel higiênico, papel toalha e guardanapos) (BRACELPA, 2016).

### 3.3 Estrutura da celulose

A celulose é um polissacarídeo, composta por unidades de D-glicose unidas entre si alternadamente por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1-4). A notação D (dextrogiro) referente à D-glicose é utilizada devido à posição do grupo hidroxila (OH) e a nomenclatura  $\beta$  da ligação é utilizada devido à posição do grupo OH, ligada ao carbono 1 (GILBERT, 1994; BRUICE, 2014). A Figura 1 mostra as ligações glicosídicas da celulose.



**Figura 1.** Ligações glicosídicas da celulose (BRUICE, 2014).

As unidades de D-glicose na celulose possuem arranjo linear, formando cadeias retas e estendidas, dispostas lado a lado devido às ligações  $\beta$ , que proporcionam a formação de ligações intramoleculares de hidrogênio. Estas moléculas são unidas por ligações de hidrogênio entre cadeias adjacentes, proporcionando à celulose características estruturais, estabilidade química, insolubilidade em água e na maioria dos solventes. Pode ser hidrolisado a D-glicose, podendo ser considerado um polímero anidroglicose. A celobiose é a unidade de repetição da celulose, altamente cristalina e constituída por dois anéis de anidroglicose (KLEMM et al., 2005; BRUICE, 2014)

O tamanho da cadeia da celulose está relacionado ao grau de polimerização (GP), que expressa a quantidade de glicose que a formam. O valor do GP da celulose é influenciado devido as características de fonte de obtenção, grau de maturação da parede celular e o processamento das fibras. Para a celulose nativa proveniente da madeira o valor do GP é cerca de 10.000 unidades (SEHAQUI et al., 2010).

O polímero de celulose em seu estado sólido apresenta uma estrutura semicristalina, com regiões cristalinas interligadas a regiões amorfas. O índice de cristalização expressa a proporção cristalina, variando de acordo com a origem e o processo de obtenção. Na celulose

obtida de bactérias e algas, o percentual de cristalinidade pode chegar próximo de 100%, já em celulose derivada de plantas a região amorfa pode representar cerca de 50% do total (KOVALENKO, 2010).

A celulose apresenta formas conhecidas como celulose I, II, III e IV, sendo a mais abundante a celulose I (nativa), obtida de diferentes fontes naturais. A forma mais relevante tecnicamente e comercialmente é a celulose II, podendo ser obtida pela precipitação da celulose I dissolvida em meio aquoso alcalino, um processo irreversível. Apresentam maior estabilidade devido às cadeias poliméricas se organizarem de forma antiparalela, formando ligações de hidrogênio entre planos. O tratamento das formas I e II com amônia líquida e após sua recristalização origina a forma III, e a celulose na forma IV é obtida pelo aquecimento da forma III em líquido polar (glicerina) a alta temperatura e sob pressão (GILBERT, 1994; OUDIANI, CHAABOUNI & MSAHLI, 2011).

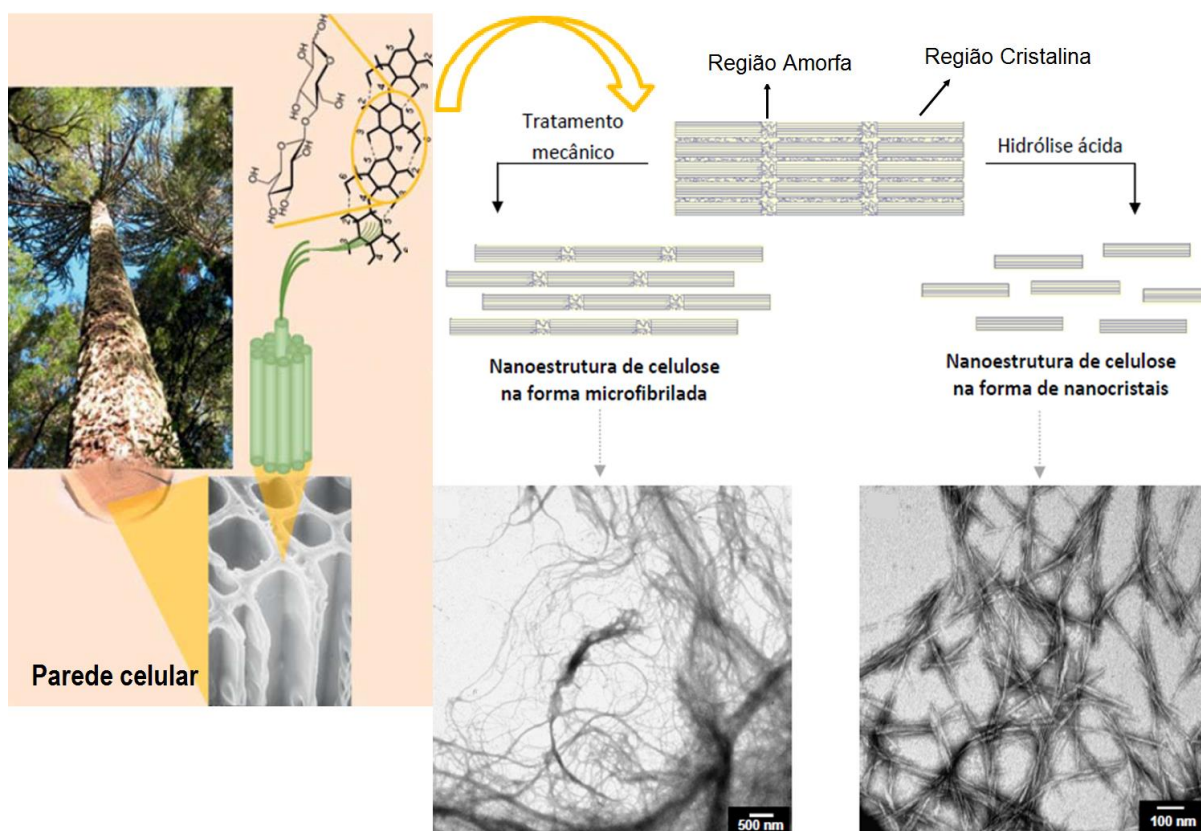
Na estrutura da madeira as microfibras de celulose estão presentes na parede celular, constituídas por três camadas: a primária, a secundária e a terciária, com espaços intercelulares preenchidos por lignina, chamados de lamelas.

#### **3.4 Nanotecnologia e nanocelulose**

O prefixo nano é de origem grega e tem como significado “anão”. O entendimento atual de nano é um termo técnico utilizado para indicação de uma unidade de medida, equivalente a um bilionésimo de um metro ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos (DURÁN, MATTOSO & MORAIS, 2006).

A nanotecnologia é uma tecnologia emergente multidisciplinar, com aplicação em diversas áreas tais como farmacêutica, cosmética, eletrônica, médica, polimérica, entre outras. Consiste em produzir estruturas atômicas estáveis, com dimensões compreendidas entre 0,1 e 100 nanômetros, região na qual as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas para obtenção de materiais com elevado desempenho (PACHECO-TORGAL & JALALI, 2011).

O termo nanocelulose está relacionado a celulose que possui pelo menos uma das dimensões da fibra em escala nanométrica. As nanocelulose são obtidas geralmente por processos mecânicos ou hidrólise química, podendo ser classificadas em nanofibras de celulose (CNFs) e nanocristais de celulose (CNCs), em virtude de suas dimensões e métodos de obtenção. A Figura 2 ilustra esquematicamente a obtenção de CNFs e CNCs.



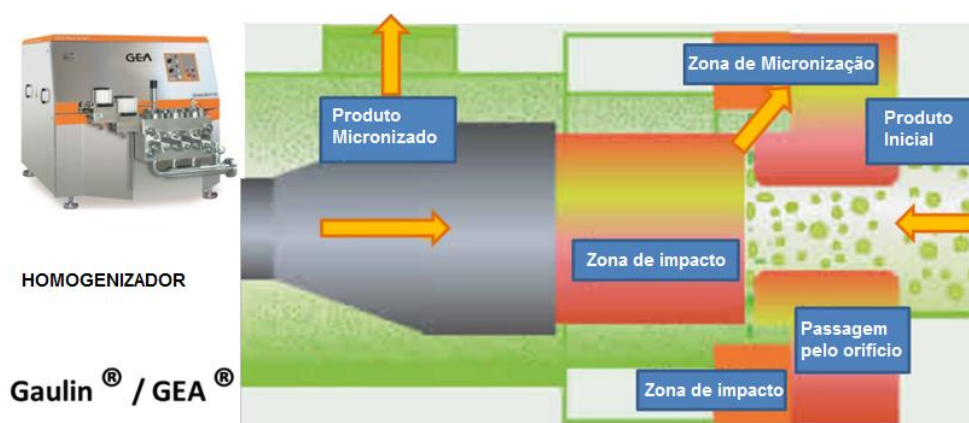
**Figura 2.** Ilustração esquemática de obtenção de CNFs e CNCs (adaptado de TAIPINA, 2012 e ZHANG et al., 2013).

Os CNCs são formados por domínios cristalinos da celulose, obtidos principalmente por hidrólise ácida das fibras da celulose sob temperatura controlada, agitação e tempo específico, na qual as regiões amorfas são degradadas, obtendo-se nanopartículas altamente cristalinas (LAVOINE et al., 2012; ZHANG et al., 2013). Possuem largura variando entre 5 a 30 nm com estrutura estável, apresentam excelentes propriedades mecânicas, baixo coeficiente de expansão térmica, também podem ser denominadas *whiskers* de celulose e apresentam potencial para aplicação como material de reforço em compósitos (ABE, IWAMOTO & YANO, 2007).

Os processos mecânicos possibilitam a obtenção de CNFs, destacando-se os processos de homogeneização de alta pressão, microfluidização, moagem e ultrassom de alta intensidade. Devido à natureza hidrofílica e a tendência a aglomeração durante a secagem, as CNFs são processadas na forma de suspensões aquosas (LAVOINE et al., 2012; KALIA et al., 2014).

Na homogeneização sob alta pressão um material sólido ou líquido é submetido à passagem por um orifício estreito de uma válvula de homogeneização, sob pressão e súbita descompressão para a obtenção de uma suspensão com tamanho de partículas menores e distribuição uniforme. A alta velocidade, pressão, forças de cisalhamento e impacto do material

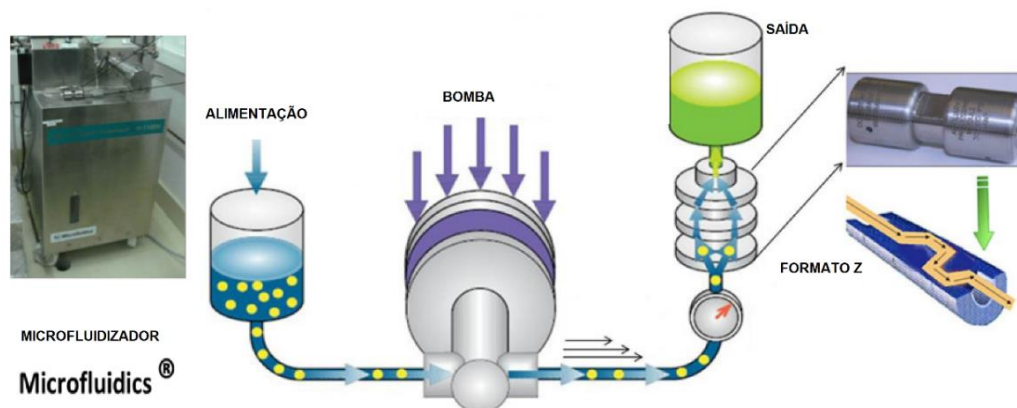
promovem a geração de taxas de corte obtendo fibras em escala nanométrica (ASSIS et al., 2012). Segundo Zimmermann, Bordeanu & Strub (2010) este processo pode resultar na obtenção de fibrilas de celulose com diâmetros inferiores a 100 nm e comprimentos em escala micrométrica. O resultado da fibrilação de celulose para obtenção CNFs está relacionado com o número de ciclos de homogeneização e a pressão aplicada no equipamento, muitas vezes antes de iniciar o processo é necessário reduzir o tamanho das fibras para evitar problemas de entupimento no orifício. É considerado um método eficiente, simples, sem necessidade de utilização de solventes orgânicos (KEERATIURAI & CORREDIG, 2009; ABDUL KHALIL et al., 2014). A Figura 3 ilustra um sistema de homogeneização sob alta pressão para obtenção de CNFs.



**Figura 3.** Homogeneização sob alta pressão para obtenção de CNFs (adaptado de MISSOUM, BELGACEM & BRAS, 2013).

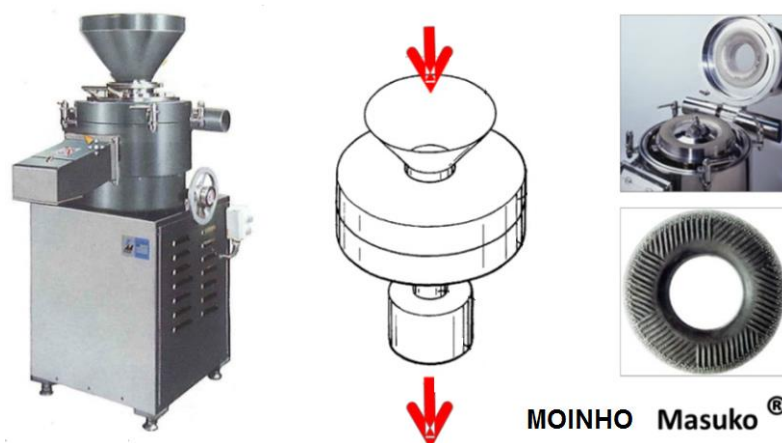
No processo de microfluidização, a suspensão é alimentada por uma bomba de alta pressão para uma câmara de interação, geralmente com formato de Y ou Z, a qual possui microcanais. Os microcanais de fluxo proporcionam aumento na área de contato com a celulose pelas forças de cisalhamento e de impacto, promovendo a fibrilação da amostra em virtude das colisões com os côrregos e as paredes do canal do equipamento (SKURTYS & AGUILERA, 2008; FERRES et al., 2012). Este método proporciona uniformidade na redução do tamanho das partículas e aumento na cristalinidade do material. As CNFs podem ser obtidas por este processo proporcionando maior área superficial pelo aumento do número de passagens no microfluidizador (SPENCE et al., 2011). A Figura 4 ilustra um sistema de microfluidização.





**Figura 4.** Microfluidização para obtenção de CNFs (adaptado de MISSOUM, BELGACEM & BRAS, 2013).

No processo de moagem são utilizados moinhos de pedras, a fibra de celulose é dispersa em concentrações baixas em água destilada, sendo forçada a passar entre dois discos, um com ranhuras e outro estático, com rotação adequada. A principal vantagem deste processo é que não necessita de pré-tratamento para obtenção das CNFs. Em geral os discos podem ser produzidos com diferentes configurações para modificar os padrões de fluxo durante o processo. O material mais utilizado para a produção dos discos são resinas não-porosas que contenham carbeto de silício (KALIA et al., 2014). A Figura 5 ilustra um sistema de moagem.



**Figura 5.** Sistema de moagem para obtenção de CNFs (adaptado de MISSOUM, BELGACEM & BRAS, 2013).

A secagem das CNFs é uma etapa importante para sua obtenção de forma individualizada e dispersa, já que aglomerações afetam suas dimensões nanométricas, influenciando em suas propriedades (ABDUL-KHALIL et al., 2014). Além disso Peng, Gardner & Han (2012) relatam que a secagem é importante do ponto de vista para aplicações das CNFs e na diminuição dos custos de transportes se comparado a CNFs na forma aquosa.



Segundo Kalia et al. (2014) e Pereira et al. (2014) as CNFs possuem estrutura semi-cristalina, formadas de partículas longas e flexíveis com comprimento na escala micrométrica entre 5 a 20  $\mu\text{m}$  e dimensão lateral próximo de 10 a 100 nm. São entidades de construção primárias na estrutura das plantas (TEJADO et al., 2012), obtidas principalmente por processos mecânicos com alta tensão de cisalhamento (CHANG & ZHANG, 2011).

As CNFs possuem elevada resistência mecânica, alta capacidade de formar redes por meio de ligações secundárias, incluindo ligações de hidrogênio. Em virtude de suas propriedades são utilizadas para produção de aerogéis, materiais compósitos, materiais bioativos e híbridos inorgânicos/orgânicos (SEHAQUI et al., 2012; ZHANG et al., 2013). Podem ser provenientes de diferentes fontes, com diferentes diâmetros e diferentes números de cadeias elementares, as quais estão associadas (TEJADO et al., 2012).

#### 3.5 Aerogéis

O termo aerogel foi utilizado pela primeira vez em 1932 e foram desenvolvidos por Kistler. Obtidos pela substituição do líquido presente em um gel por gás, ou seja, pela remoção do solvente líquido no hidrogel, sem alteração da sua estrutura. Os primeiros aerogéis foram produzidos a partir de gel de sílica, para evitar o encolhimento, os líquidos foram gradualmente transformados em fluidos supercríticos e extraídos utilizando a secagem supercrítica, as amostras obtidas apresentaram textura porosa, semelhante ao que se tinha na fase gel (AEGERTER, LEVENTIS & KOEBEL, 2011; ZHANG et al., 2014).

Kistler identificou potenciais aplicações industriais para os aerogéis, como catalisadores, agente espessante, materiais isolantes, materiais repelentes de água quando eram hidrofóbicos. Ele depositou uma patente utilizada na produção industrial de aerogéis de sílica em pó, comercializada no início dos anos de 1940 sobre o nome de Santocel pela empresa Monsanto Corporation, para uso como um agente espessante para tintas, maquiagens, filtros para cigarros e isolante térmico. Kistler iniciou a maior parte dos estudos relacionados aos aerogéis, que posteriormente foram desenvolvidos (AEGERTER, LEVENTIS & KOEBEL, 2011).

Os aerogéis são materiais sólidos, altamente porosos, com baixa densidade, apresentam elevada área superficial interna, baixa condutividade térmica e acústica. A combinação dessas propriedades no mesmo material torna o aerogel um produto diferenciado com potencial para sua utilização (NAKAGAITO, KONDO & TAKAGI, 2013). Os aerogéis também podem

apresentar elevada flexibilidade mecânica, ductilidade, podem ser compactados sem alteração da integridade de sua estrutura, potencial para serem utilizados em permeação e sorção de líquidos e gases, isolantes térmicos e acústicos e aplicações ópticas (SEHAQUI et al., 2011; CHEN et al., 2014).

Os aerogéis podem ser inorgânicos, orgânicos e inorgânico-orgânicos. Além da sílica, os aerogéis podem ser feitos de diferentes materiais, tais como polímeros, metais e óxidos metálicos (KORHONEN et al., 2011). Segundo Khalil, Bhat & Yusra (2012) é importante que o desenvolvimento de novos materiais, produtos e processos sejam baseados nos conceitos de sustentabilidade, eco-eficiência, indústria ecológica e química verde.

Para a produção de aerogéis de celulose pode-se utilizar CNFs, tanto de origem de celulose bacteriana ou de celulose nativa, desintegrada por ação mecânica, tratamento enzimático ou químico. Em ambos os casos o material de partida é uma rede de CNFs em solução aquosa (PÄÄKKÖ et al., 2008).

Com o intuito de se obter diferentes estruturas e propriedades para aplicação dos aerogéis, é possível também a adição de nanopartículas de metais, como a prata em aerogéis de CNFs, proporcionando estruturas mais reforçadas e permitindo sua aplicação em diferentes produtos como eletrônicos, sensores, curativos, catálise e filtração seletiva (DONG et al., 2013).

Aerogéis de celulose podem ser obtidos pela sublimação da água a partir de uma suspensão coloidal de nanofibras de celulose, apresentando morfologia fibrilar e fortes interações moleculares. As nanofibras formam redes tridimensionais, interligadas por ligações de hidrogênio (PÄÄKKÖ et al., 2008; NAKAGAITO, KONDO & TAKAGI, 2013).

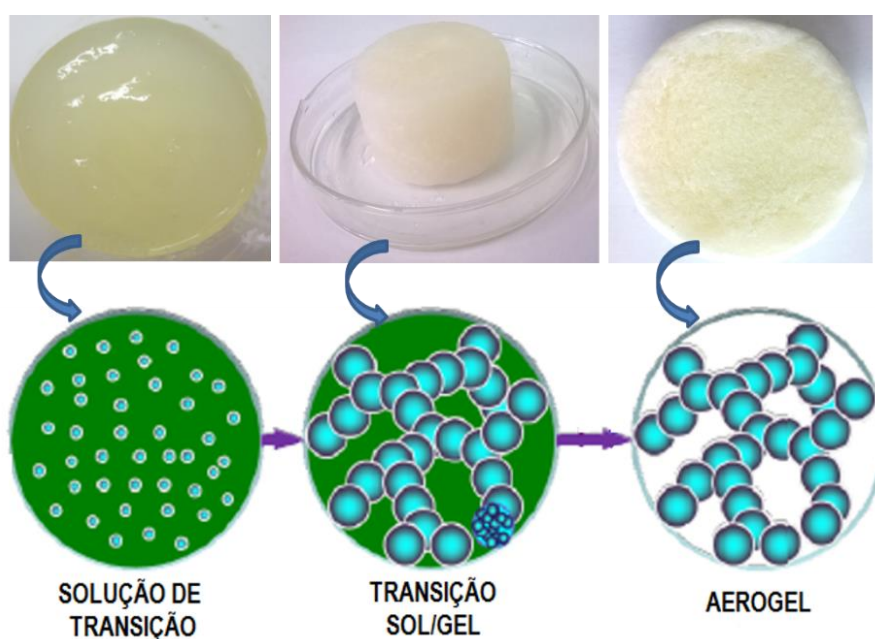
Aerogéis de CNFs podem ser quimicamente modificados após serem formados, ou antes, alterando sua hidrofobicidade para serem utilizados em diferentes aplicações, como sorventes oleofílicos, apresentando excelente seletividade para separação de água e óleo. Para a modificação de seu caráter hidrofílico é necessário realizar uma modificação química por agentes de acoplamento, suscetíveis a reagir com os grupos de hidroxilas presentes na fibra, obtendo características hidrofóbicas. Como por exemplo o tratamento da superfície com silanos e a deposição em camadas atômicas de nanopartículas de dióxido de titânio possibilita que o aerogel sorva o óleo e não a água (KORHONEN et al., 2011; CHIN; ROMAINOR & PANG, 2014; NGUYEN et al., 2014).

O metiltrimetoxisilano (MTMS) é um silano, com fórmula química  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , utilizado como agente de revestimento em virtude do seu baixo custo e processo de

revestimento simples, proporcionando características hidrofóbicas e oleofílicas na obtenção de aerogéis para sorção de óleos em meio heterogêneo (NGUYEN et al., 2014).

#### 3.5.1 Desenvolvimento de aerogéis

As propriedades dos aerogéis estão diretamente relacionadas com sua microestrutura, por isso é importante a compreensão do seu processo de preparação. Conforme Du et al. (2013) o processo de preparação do aerogel possui três etapas distintas: (I) a solução de transição, que possui partículas em escala nanométrica; (II) a transição sol-gel (gelificação), na qual as partículas da solução formam o hidrogel e (III) a transição gel-aerogel, na qual ocorre a troca do solvente no interior do gel por gás, sem causar danos à microestrutura do aerogel. Estas três etapas interferem na microestrutura final do aerogel, conferindo propriedades e aplicações diferenciadas. A Figura 6 ilustra estas etapas.



**Figura 6.** Processo de obtenção do aerogel (adaptado de Du et al, 2013).

##### 3.5.1.1 Desenvolvimento do hidrogel

O termo sol-gel refere-se ao processo em que as nanofibras dispersas na água formam uma rede tridimensional contínua, obtendo o hidrogel.

Para a obtenção dos hidrogéis de celulose, os solventes mais utilizados são a N-metil-morfolina-N-óxido (NMMO) monohidrato, soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH),

soluções de NaOH/uréia, solução de tiocianato de cálcio tetra hidratado ( $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e soluções de líquidos iônicos (JIN et al., 2004; INNERLOHINGER, WEBER & KRAFT, 2006; GAVILLON & BUDTOVA, 2008; HOEPFNER, RATKE & MILOW, 2008; AALTONEN & JAUHAINEN, 2009; SESCOUSSE & BUDTOVA, 2009; NGUYEN et al., 2014).

A utilização de soluções de NaOH nas concentrações entre 8 e 10% (m/m) a baixas temperaturas, proporciona à celulose o aumento do seu volume (KAMIDE, 2005). Também são eficientes para a dissolução da celulose com baixa cristalinidade e grau de polimerização, obtendo uma gelificação irreversível, podendo ser utilizadas para preparação de aerogéis (LIEBERT, HEING & EDGAR, 2010).

#### 3.5.1.2 *Processos de Secagem*

Na fase de transição gel-aerogel ocorre o processo de secagem, que é a etapa mais crítica, em virtude do grande impacto na microestrutura do aerogel. É um desafio a eliminação do solvente líquido a partir do gel sem colapso da sua estrutura nanoporosa já existente (HOEPFNER, RATKE & MILOW, 2008).

A secagem em condições ambiente é um método simples e de menor custo, entretanto causa o colapso da rede, não sendo adequada para a formação do aerogel. A água evapora livremente a partir do hidrogel, proporcionando aglomeração das fibras obtendo como resultado a formação de uma fina película com estrutura densa e compacta (KORHONEN et al., 2011). Além disso, a remoção da água a altas temperaturas pode conduzir o contato molecular das CNFs e provocar aglomerações, formando uma rede de fibras contínua devido a fortes ligações de hidrogênio intermoleculares (PENG, GARDNER & HAN, 2011).

Durante o processo de secagem de suspensões com CNFs pode ocorrer aglomerações irreversíveis devido à formação de ligações de hidrogênio, dificultando sua redispersão, afetando as dimensões e as propriedades relacionadas ao tamanho das fibras. Esta etapa é um desafio para a obtenção de uma estrutura com fibras individualizadas e em escala nanométrica (BECK, BOUCHARD & BERRY, 2012). Os processos de secagem mais utilizados na obtenção de aerogéis de CNFs são a secagem supercrítica com dióxido de carbono e liofilização (HOEPFNER, RATKE & MILOW, 2008).

A liofilização é uma operação realizada em duas etapas, o congelamento da amostra por resfriamento e a secagem sob pressão reduzida. É uma técnica utilizada para remoção da água por sublimação, presente em um produto após seu congelamento. A sublimação ocorre quando

a água no estado sólido é convertida diretamente para seu estado de vapor, evitando a formação da interface entre a fase líquido-vapor. O crescimento dos cristais e a sublimação das moléculas de gelo são etapas importantes no processo de liofilização (PENG, GARDNER & HAN et al., 2011).

O processo de liofilização, em geral, é dividido em três fases: (I) o congelamento, (II) a secagem primária e (III) e a secagem secundária. Se o processo de congelamento for rápido ocorre a formação de gelo amorfo, e a configuração do soluto não é alterada. Se o processo de congelamento for realizado lentamente, a nucleação espontânea e o crescimento de cristais de gelo ocorrem, e o soluto torna-se concentrado e limitado às regiões intersticiais entre os cristais de gelo (ABDELWAHED et al., 2006). Quanto menor o ponto de congelamento da água presente no material, maior será a velocidade de congelamento, proporcionando a distribuição uniforme das partículas de celulose e evitando a sua agregação (VORONOVA et al., 2012).

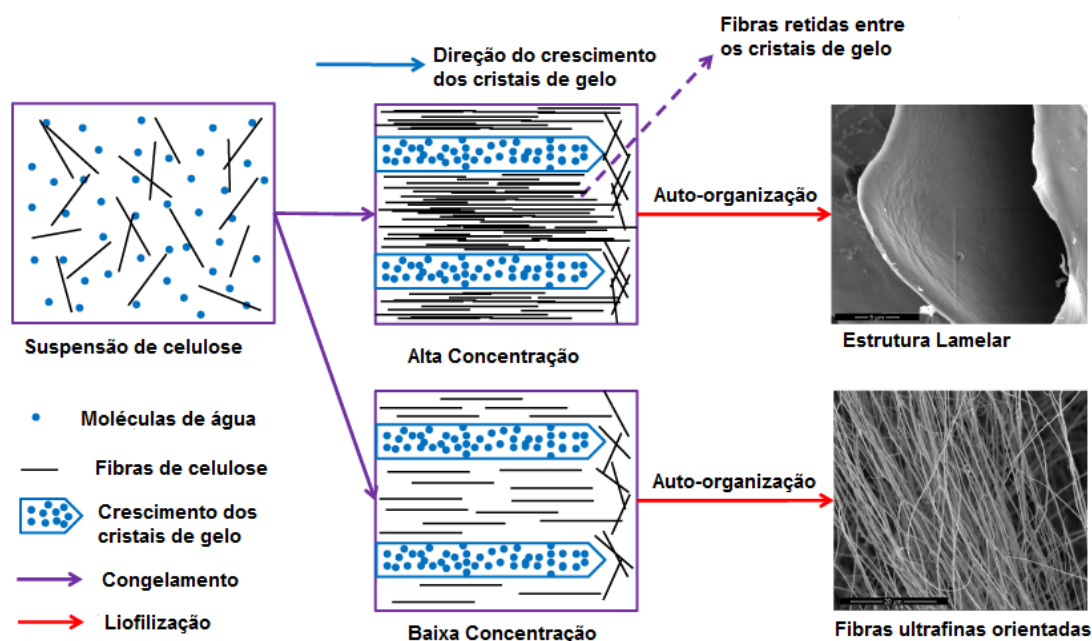
Na secagem primária ocorre a sublimação dos cristais de gelo (ou gelo amorfo) por redução da pressão e controle de temperatura. A sublimação ocorre quando a água no estado sólido é convertida diretamente para seu estado de vapor, evitando a formação da interface entre a fase líquido-vapor, minimizando o efeito de auto-agregação das CNFs, é realizada sob pressão inferior ao ponto triplo da água, na faixa de temperatura de -20 a -50°C (VORONOVA et al., 2012). Na secagem secundária ocorre a eliminação da água por evaporação a vácuo até um percentual de 2% (ABDELWAHED et al., 2006).

Segundo Han et al. (2013) a concentração adequada da suspensão proporciona o crescimento gradual dos cristais de gelo, no mesmo sentido que o gradiente de temperatura proporcionando uma microestrutura lamelar orientada na direção paralela ao congelamento, simultaneamente as partículas de celulose são retidas dentro dos espaços entre os cristais de gelo. Em virtude disso, a concentração de partículas de celulose aumenta no espaço entre crescimento de cristais de gelo durante o congelamento da água.

Em concentrações de 1 a 10% em massa de celulose as partículas de celulose formam espontaneamente uma estrutura ordenada no espaço entre o crescimento de cristais de gelo. Durante o processo de liofilização essas partículas são auto organizadas ao longo do sentido longitudinal em microfibras de celulose de maior porte por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals. Em concentrações mais diluídas, para o nível de 0,05% em peso de celulose, o espaço entre as microfibras é maior, resultando no enfraquecimento das ligações de hidrogênio e menor atração interfacial entre as mesmas. As fibras de celulose tendem a formar-se espontaneamente com configuração paralela em meio aquoso diluído, resultando na obtenção

de fibras ultrafinas orientadas (HABIBI, LUCIS & ROJAS, 2010, LEE & DENG, 2011; DASH, LI & RAGAUSKAS 2012). A Figura 7 ilustra o mecanismo de formação da geometria lamelar e o alinhamento de fibras ultrafinas no processo de liofilização proposto por Han et al. (2013).

Os aerogéis obtidos por este processo também são conhecidos como criogéis, tendem a diminuir o tamanho e estrutura de poros maiores devido à nucleação e ao crescimento de cristais de solvente (SEHAQUI et al., 2011).



**Figura 7.** Mecanismo de formação da geometria lamelar e o alinhamento de fibras ultrafinas no processo de liofilização (adaptado de HAN et al., 2013).

A denominação de aerogel foi utilizada devido à técnica de secagem supercrítica. No processo de secagem supercrítica ocorre a substituição do solvente de um material por gás, em seu estado supercrítico, sem que ocorra o colapso da estrutura. O ponto crítico de uma substância é uma condição de temperatura e pressão específica, no qual as fases líquidas e gasosas da substância tornam-se indistinguíveis. Para que ocorra a troca de solvente é necessário que a temperatura e pressão estejam acima do ponto crítico do gás utilizado. Esse processo impede a formação da interface entre a fase líquido-vapor na parede dos poros do aerogel durante a secagem, evitando a formação de tensões superficiais, gradiente de pressão capilar e o encolhimento do material (PIERRE & PAJONK, 2002).

Para a maioria das substâncias, a densidade e a viscosidade do fluido em seu estado supercrítico diminuem em relação ao seu estado líquido. Outras propriedades como difusividade e compressibilidade também são alteradas, auxiliando na extração de solventes. A difusividade que o fluido supercrítico apresenta neste estado facilita a extração de solventes em

materiais sólidos, sem apresentar reações químicas e alterações na estrutura cristalina do material (HERRERO, CIFUENTES & IBAÑEZ, 2006).

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o fluido mais utilizado na extração supercrítica, pois possui condições moderadas em relação a sua temperatura crítica (31,3 °C) e sua pressão crítica (1071,3 psi), proporcionando facilidades nas condições de operações dos equipamentos, bem como evita que ocorra a degradação da celulose. Além disso, possui características de ser um gás inerte, de baixo risco de reações secundárias, não tóxico, não poluente e de baixo custo. O líquido na amostra deve ser miscível com o CO<sub>2</sub>, pois ao ser injetado no sistema e subsequente levado ao estado de fluido supercrítico proporciona a secagem do material por despressurização lenta (SEHAQUI et al, 2012).

No processo de secagem supercrítica é necessária a troca de solvente. A água presente no hidrogel não pode ser diretamente removida pelo CO<sub>2</sub> devido à baixa afinidade do gás com a mesma. É importante uma boa miscibilidade do solvente presente na suspensão com o CO<sub>2</sub> os solventes mais utilizados neste caso são: etanol, metanol e acetona. No caso do etanol a miscibilidade com o CO<sub>2</sub> é alcançada a temperatura de 40°C e pressões de aproximadamente 1161 psi. É necessário assegurar que durante a processo de secagem a temperatura e a pressão estejam em condições supercríticas, para evitar tensões superficiais e por consequência a perda de poros. Quando o teor de etanol na amostra é desprezável o sistema pode ser lentamente despressurizado e o CO<sub>2</sub> é substituído por ar (SCHIMPER et al 2011, PORTA et al., 2013).

O processo de secagem supercrítica acarreta a presença de misturas de fluidos supercríticos nos poros do gel, sem vestígios de qualquer fase líquida, evitando qualquer transição na superfície e as tensões de interface entre a fase líquido-vapor nos poros do gel, impedindo o colapso dos poros durante a eliminação do solvente. A secagem consiste no aquecimento do hidrogel num recipiente fechado, de modo que a pressão e a temperatura exceda a temperatura crítica e pressão crítica do líquido presente nos poros no interior do hidrogel (PIERRE & PAJONK, 2002).

O sistema de secagem supercrítica pode ser classificado em dois tipos, de acordo com regime de contato entre o gel e o fluido supercrítico, sendo secagem com um fluxo contínuo de CO<sub>2</sub> ao longo do processo, também conhecida como (I) secagem dinâmica ou contínua (II) e secagem com fluxo estático ou em batelada (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012).

Os estudos publicados relatam em sua maioria a obtenção de aerogéis de celulose com utilização de solventes como no caso de Gavillon & Budtova (2008) que em seus estudos obtiveram aerogéis de celulose com utilização de soluções de NaOH como solvente e secagem

supercrítica. Nguyen et al. (2014) elaboraram aerogéis provenientes de fibras de celulose reciclada dispersas em soluções de hidróxido de sódio/ureia, secagem por liofilização e após tratamento químico com organossilano por deposição a vapor. Korhonen et al. (2011) relataram a obtenção de aerogéis provenientes de uma suspensão de nanofibras de celulose, obtida pelo processo de homogeneização, após liofilização e funcionalização química com dióxido de titânio.

Estudos relacionados a obtenção de aerogéis de nanofibras de celulose sem a adição de solventes são poucos relatados. Tendo como objetivo reduzir custo e diminuir a utilização de produtos químicos, o diferencial desta pesquisa é a obtenção de aerogéis com propriedades hidrofóbicas provenientes de diferentes suspensões de nanofibras de celulose. Obtidas pelo processo de fibrilação mecânica realizada em moinho de pedras, sem a utilização de solventes, secagem supercrítica ou pelo processo de liofilização, e deposição a vapor de organossilano, para obtenção de um material sorvente com caráter hidrofóbico e oleofílico.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Neste trabalho os materiais e reagentes que foram utilizados, bem como os seus respectivos fornecedores são listados a seguir:

- celulose fibra curta branqueada *Eucalyptus sp.* (FCB): empresa Celulose Riograndense/RS;
- celulose fibra curta não branqueada *Eucalyptus sp.* (FCNB): empresa Klabin/RS;
- celulose fibra longa não branqueada *Pinus elliottii* (FLNB): empresa Trombini/RS;
- álcool etílico P.A da empresa Neon;
- metiltrimetoxissilano (MTMS) da empresa Sigma–Aldrich;
- dióxido de carbono líquido 99% da empresa White Martins;
- óleo de motor SAE 20W50 da empresa Ipiranga Petroquímica, que apresenta viscosidade cinemática de 64 cSt, densidade (20 – 40°C) de 0,88 g.cm<sup>-3</sup>, catalogado como óleo médio segundo a classificação ASTM F726-12.

A nomenclatura utilizada conforme descrição das amostras de celulose neste trabalho são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição das amostras de celulose

Amostras	Descrição
Celulose fibra curta branqueada	FCB
Celulose fibra curta não branqueada	FCNB
Celulose fibra longa não branqueada	FLNB

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Desenvolvimento dos aerogéis

O desenvolvimento dos aerogéis foi realizada conforme a Figura 8.



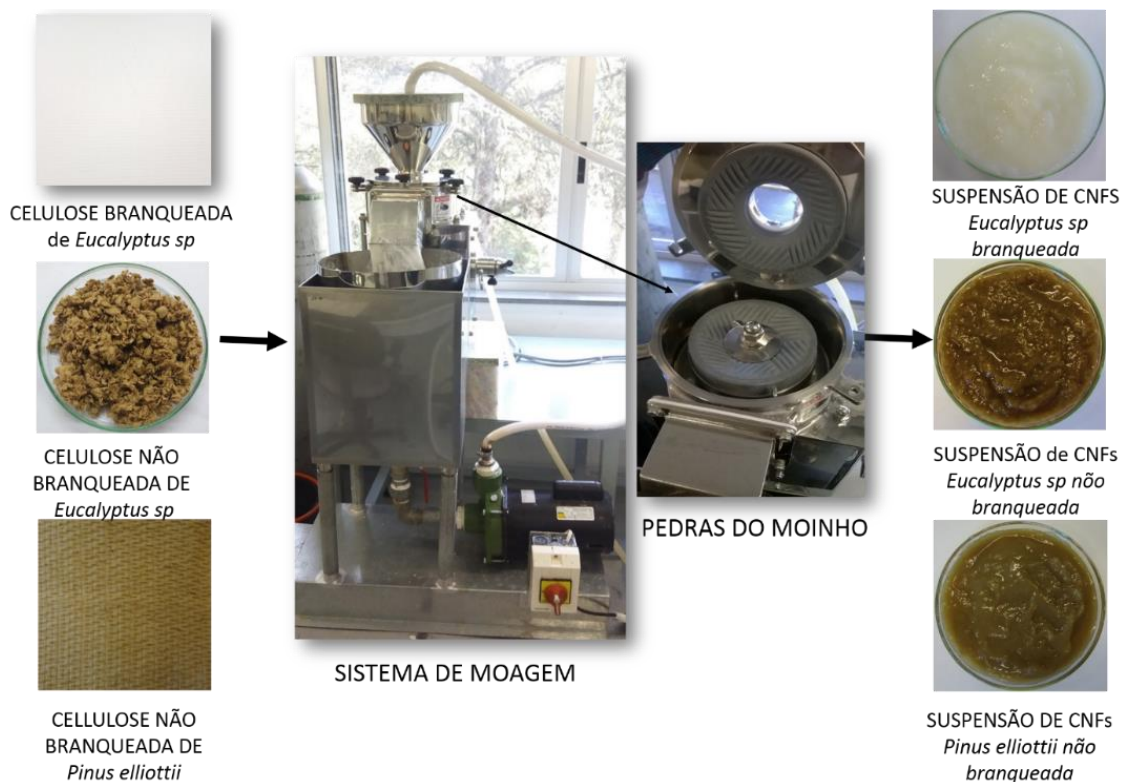
**Figura 8.** Fluxograma de obtenção dos aerogéis.

As amostras de celulose com adição de água destilada, foram fibriladas em um moinho de pedras, formando uma suspensão contendo fibras com dimensões nanométricas. Em seguida, foi realizada a secagem por liofilização e pelo processo supercrítico, após os aerogéis obtidos passaram por um tratamento químico por deposição a vapor com silano, para obtenção de características hidrofóbicas, visando a produção de aerogéis com características hidrofóbicas e oleofílicas.

#### 4.2.1.1 Preparação das suspensões de CNFs

Foram preparadas três amostras de suspensões de CNFs, sendo uma proveniente de FCB, a segunda amostra proveniente FCNB e a terceira amostra proveniente de FLNB. Inicialmente as suspensões foram obtidas com adição de água destilada, na concentração inicial de 3% em massa de celulose, segundo dados da literatura (DUFRESNE, 2013) e em virtude de ser a concentração máxima para moagem no sistema utilizado.

As suspensões foram submetidas a um processo mecânico, com utilização do moinho de atrito marca Masuko Sangyo, modelo MKCA6-2J, o qual consiste na passagem da suspensão por duas pedras com diâmetro de 150 mm, sendo a pedra superior estacionária e a pedra inferior rotatória. As suspensões foram recirculadas com auxílio de uma bomba centrífuga de rotor aberto durante 5 horas. As pedras de moagem foram mantidas a uma rotação de 2500 rpm e espaçamento zero entre as mesmas, durante todo o processo, conforme ilustrado na Figura 9. O processo foi realizado no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.



**Figura 9.** Processo de fibrilação utilizado.

### 4.2.1.2 Processo de liofilização

As amostras das suspensões de CNFs foram liofilizadas. Para cada amostra foram pesadas 30 gramas de cada suspensão e acondicionadas em moldes cilíndricos, conforme ilustrado na Figura 10.



**Figura 10.** Moldes cilíndricos utilizados no processo de liofilização.

Na liofilização as amostras foram congeladas em nitrogênio líquido ( $-80^{\circ}\text{C}$ ), durante 24 horas e em seguida transferidas para uma câmara de vácuo, para a sublimação do gelo durante 72 horas. O liofilizador utilizado foi da marca Lio Top, modelo L 101. O processo foi realizado no Laboratório de Biotecnologia Vegetal e Microbiologia Aplicada da Universidade de Caxias do Sul.

### 4.2.1.3 Processo de secagem supercrítica

No processo de secagem supercrítica por CO<sub>2</sub> foi necessário realizar a troca do solvente por álcool devido à baixa afinidade do gás com a água. As amostras foram filtradas em sistema a vácuo, substituindo o volume de permeado por álcool, conforme metodologia de Lavoratti, Scienza & Zattera (2016).

Para o processo de secagem foi utilizado o sistema de extração de fluidos supercríticos SFT-150 da empresa *Supercritical Fluid Technologies*, o qual possui uma bomba de ar que impulsiona o CO<sub>2</sub> líquido para dentro do recipiente. As taxas de fluxo são variadas de 1 a 330 mL.min<sup>-1</sup> (250 gramas.min<sup>-1</sup>) de CO<sub>2</sub> líquido sob condições normais de funcionamento.

Após a troca do solvente, cada amostra foi colocada no recipiente adaptado do extrator com volume de 60 ml. A Figura 11 ilustra o equipamento utilizado. O recipiente foi fechado, ajustado a pressão e temperatura para condições supercríticas do CO<sub>2</sub> e etanol (1200 psi e temperatura de 43°C). O processo foi realizado em duas etapas, sendo a primeira etapa o processo estático, no qual as amostras permaneceram durante duas horas em contato com o fluido supercrítico, e a segunda etapa o processo dinâmico, com fluxo contínuo de CO<sub>2</sub> durante cinco horas. Após a despressurização foi realizada em taxas lentas, reguladas manualmente a uma taxa de 8 psi por minuto. Quando a pressão ambiente foi atingida o recipiente foi resfriado a temperatura ambiente, e em seguida aberto. Os aerogéis obtidos foram armazenados em um dessecador até sua caracterização. O processo foi realizado no Laboratório de Polímeros, da Universidade de Caxias do Sul.



**Figura 11.** Fotografia do equipamento utilizado na secagem supercrítica, com visualização do vaso de pressão (A).

### 4.2.1.4 Tratamento químico por deposição a vapor

Para a obtenção de propriedades hidrofóbicas dos aerogéis foi realizado um tratamento químico por deposição a vapor com o silano MTMS, adaptado da metodologia de Nguyen et al. (2014).

Após a liofilização ou a secagem supercrítica, a superfície dos aerogéis obtidos foram tratadas por deposição a vapor com MTMS. Os aerogéis foram colocados em frascos de vidro, contendo um becker com 1 mL de MTMS em cada recipiente, uma tela foi posicionada sobre o becker para dar suporte ao aerogel. Após os recipientes foram fechados e permaneceram durante 48 horas a 70°C em uma estufa. Esse processo foi repetido modificando a posição dos aerogéis sobre a tela. No final desse período, para retirada de excesso de MTMS, os aerogéis permaneceram durante 3 horas em uma estufa a vácuo, marca Quimis, modelo Q819V2 com pressão 0,03 mbar. Os resultados obtidos no tratamento químico por deposição a vapor na superfície dos aerogéis foram avaliados por FTIR, medida de ângulo de contato com a água e ensaio de sorção com água.

### 4.2.2 Caracterização da celulose

#### 4.2.2.1 Determinação dos teores percentuais de lignina

Os teores percentuais de lignina foram quantificados conforme metodologia da norma TAPPI 236. Por este método foi determinado o número Kappa, que expressa o volume de solução de permanganato de potássio, consumido por um grama de celulose, para quantificação desses resultados foram utilizadas as Equações 1 e 2.

$$K = \frac{p \times f}{w} \quad (1)$$

$$p = \frac{(b - a) N}{0,1} \quad (2)$$

sendo:

K = número Kappa;

p = volume de permanganato consumido no ensaio (mL);

f = fator de correlação para 50% de permanganato consumido;

w = massa da amostra seca (g);

b = volume de tiosulfato consumido no ensaio em branco (mL);

a = quantidade de tiosulfato consumido pelo corpo de prova (mL);

N = normalidade do tiosulfato.

Foi necessário a correção da temperatura, pela utilização da Equação 3.

$$K = \frac{p \times f}{w} \times [1 + 0,013 (25 - T)] \quad (3)$$

sendo:

T = temperatura (°C).

Com o resultado do número de Kappa, o percentual de lignina foi obtido pela aplicação da Equação 4.

$$\text{Lignina (\%)} = K \times 1,3 \quad (4)$$

#### 4.2.2.2 Determinação dos teores percentuais de $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -celulose

Para quantificação dos teores percentuais de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -celulose presentes nas amostras de celulose foi utilizada a metodologia da norma TAPPI T203. As amostras não branqueadas necessitaram passar pelo processo de branqueamento em virtude da norma utilizada.

Os resultados foram obtidos pela utilização da Equação 5 (relacionada ao teor de  $\alpha$ -celulose), Equação 6 (relacionada ao teor de  $\gamma$ -celulose) e Equação 7 (relacionada ao teor de  $\beta$ -celulose), conforme constam na norma.

$$\alpha\text{-celulose (\%)} = 100 - \frac{6,65 (V_2 - V_1) \times N \times 20}{A \times W} \quad (5)$$

sendo:

$V_1$  = Titulação da polpa filtrada (mL);

$V_2$  = Titulação em branco (mL);

N = Normalidade da solução de sulfato de amonio ferroso;

A = Volume do filtrado (mL);

W = Peso da amostra seca na estufa (g).

$$\gamma\text{-celulose (\%)} = [6,85 \times (V_4 - V_3) \times N \times 20] \quad (6)$$

sendo:

$V_3$  = Titulação da solução após a precipitação de  $\beta$ -celulose (mL);

$V_4$  = Titulação em branco (mL).

$$\beta\text{-celulose (\%)} = 100 - (\alpha\text{-celulose \%} + \gamma\text{-celulose \%}) \quad (7)$$

### 4.2.2.3 *Densidade aparente*

A densidade aparente das amostras de celulose foi quantificada conforme adaptação da norma ASTM D3575, a qual consiste em medir as dimensões da amostra e de sua massa, a densidade aparente foi calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra.

### 4.2.2.4 *Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, cada espectro foi obtido por 32 varreduras, com número de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , por ATR, as análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros, da Universidade de Caxias do Sul.

### 4.2.2.5 *Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV)*

O microscópio eletrônico de varredura, modelo FEG Mira 3, da marca Tescan foi utilizado para caracterização morfológica das amostras de celulose. Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, foi realizada uma deposição de íons metálicos de ouro sob as mesmas, para torná-las condutoras, antes do início da análise

## 4.2.3 Caracterização dos aerogéis

Os aerogéis obtidos foram caracterizados em relação a análise densidade aparente, porosidade, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de emissão de campo, ensaio de compressão, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, medida de ângulo de contato com a água e ensaios de sorção.

### 4.2.3.1 *Densidade aparente*

A densidade aparente dos aerogéis foi quantificada conforme adaptação da norma ASTM D3575. A expressão densidade aparente é utilizada para materiais celulares, devido ao fato da densidade ser calculada com o volume do material expandido. Consiste em medir as

dimensões da amostra e de sua massa, a densidade aparente foi calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra.

### 4.2.3.2 Porosidade

A porosidade dos aerogéis foi determinada pela da Equação 8. Conforme metodologia de Sehaqui et al. (2011), a qual relaciona a densidade da celulose e do aerogel obtido.

$$\text{Porosidade (\%)} = \left( 1 - \frac{\rho_{\text{aerogel}}}{\rho_{\text{celulose}}} \right) \times 100 \quad (8)$$

sendo:

$\rho_{\text{ aerogel}}$  = densidade do aerogel;

$\rho_{\text{ celulose}}$  = densidade da celulose;

### 4.2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os TGAs foram realizados em equipamento Shimadzu TGA-50, em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, com faixa de temperatura de 25 a 700°C. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg. A análise foi realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

### 4.2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV)

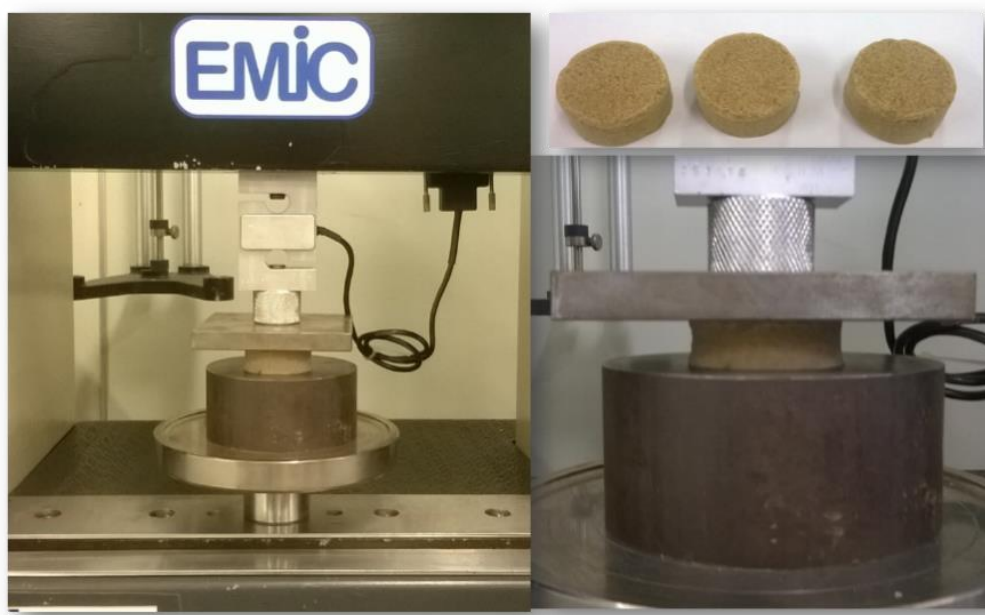
O microscópio eletrônico de varredura, modelo FEG Mira 3, da marca Tescan foi utilizado para caracterização morfológica dos aerogéis e visualização dos diâmetros das fibras. Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, foi realizada uma deposição de íons metálicos de ouro sob as mesmas, para torná-las condutoras, antes do início da análise. Essa análise foi realizada o Laboratório Central de Microscopia da Universidade de Caxias do Sul.

### 4.2.3.5 Ensaios de compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em um equipamento universal de ensaios EMIC modelo DL 2000, com velocidade de compressão de 1,3 mm.min<sup>-1</sup>, para medir



a tensão necessária para reduzir a espessura do corpo de prova em até 50% da sua espessura inicial, conforme adaptação da norma ASTM D695. A análise foi realizada no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul. A Figura 12 ilustra o ensaio realizado. Nos resultados obtidos neste ensaio foi realizado análise estatística de variância (ANOVA) e comparação de médias pelo do teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).



**Figura 12.** Imagem do ensaio de resistência a compressão.

#### 4.2.3.6 *Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, cada espectro foi obtido por 32 varreduras, com número de onda compreendido entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , por ATR. As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

#### 4.2.3.7 *Ângulo de contato*

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com os aerogéis com e sem tratamento químico, pelo método de gota séssil com água destilada com volume de  $5,0\ \mu\text{L}$ , em ambiente climatizado, temperatura de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $60 \pm 5\%$ . Os aerogéis foram colocados sob uma lâmina de vidro, após adicionou-se, com uma seringa, uma gota de água destilada sobre três pontos distintos das amostras, registrou-se a imagem com uma câmara

fotográfica digital, com intervalos de 5 minutos, durante 30 minutos. As imagens obtidas foram analisadas pelo programa *Surftens*, metodologia adaptada de Iost & Raetano (2010).

### 4.2.3.8 *Ensaio de sorção rápida em meio homogêneo*

Os ensaios de sorção rápida em meio homogêneo foram realizados conforme adaptação da norma F726-12. Foram utilizados dois meios homogêneos: água e óleo. Os aerogéis obtidos foram mantidos por 24 horas, antes do teste, em uma sala com temperatura controlada entre  $23 \pm 4^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $70 \pm 20\%$ . Os corpos de prova foram pesados e colocados em um recipiente com óleo por 15 minutos, após este tempo, removeu-se o sorvente do óleo com orientação vertical e com auxílio de um grampo deixando-o escorrer por 30 segundos e, em seguida, foram pesados. Os ensaios foram realizados em triplicata e foram realizados com os aerogéis com e sem tratamento químico.

O resultado foi calculado conforme a Equação 9, a sorção foi expressa em forma de quantidade de óleo sorvido por massa do material sorvente ( $S_0$ ).

$$S = \frac{S_t - S_0}{S_0} \quad (9)$$

sendo:

$S_t$ : massa do aerogel após o contato com o óleo.

$S_0$ : massa do aerogel antes do ensaio.

Após a realização do ensaio em meio homogêneo com óleo, utilizou-se a análise ANOVA, para avaliar a significância dos fatores de origem da celulose, presença de lignina nas amostras e os processos de secagem, com comparação de médias pelo teste de Duncan ( $p < 0,05$ ).

### 4.2.3.9 *Ensaio de sorção rápida em meio heterogêneo*

O ensaio foi realizado apenas com os aerogéis com tratamento químico. Inicialmente as amostras foram pesadas, e com base no valor obtido do ensaio de sorção rápida em meio homogêneo (óleo), calculou-se a quantidade estimada de óleo que seria sorvido. Em uma placa de petri com 200 mL de água destilada adicionou-se a quantidade estimada de óleo, após os aerogéis foram colocados no meio com água e óleo por 15 minutos. Removeu-se o sorvente do óleo numa orientação vertical com um grampo deixando-o escorrer por 60 segundos e então

novamente pesado, conforme metodologia adaptada de Zhang et al. (2014). Os ensaios foram realizados em triplicata e foi utilizada a Equação 10 para o cálculo da quantidade de óleo sorvido.

$$CA = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (10)$$

sendo :

CA= capacidade de sorção (g/g)

$m_f$  = massa final (g)

$m_i$  = massa inicial (g)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da celulose

#### 5.1.1 Determinação do teor percentual de lignina

Os resultados obtidos dos teores percentuais de lignina, das amostras não branqueadas, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Percentual de lignina das amostras FCNB e FLNB

Amostras	% Lignina
FCNB	14,18 ± 0,02
FLNB	5,69 ± 0,02

FCNB – celulose fibra curta não branqueada; FLNB - celulose fibra longa não branqueada.

A FCNB apresentou maior teor de lignina em comparação a FLNB. Não foi realizada a análise da FCB pois esta amostra já havia passado por um processo de branqueamento proporcionando a extração da lignina.

Segundo Chen et al. (2012) as amostras utilizadas da madeira *Eucalyptus sp.*, apresentaram teores de 24,4% em massa de lignina. Gomide et al. (2005) para a madeira de *Eucalyptus sp.* utilizada em seu estudo, apresentou teores de lignina que variaram de 27,5 a 31,7% em massa de lignina. Já segundo Klock et al. (2005) as madeiras de fibras longas, como por exemplo de *Pinus elliotti*, apresentam teor de lignina que varia de 26 a 30% em massa.

Os teores de lignina das celulosas utilizadas neste trabalho foram inferiores, quando comparados às madeiras da mesma origem, provavelmente em virtude do processamento utilizado para a obtenção das amostras, no qual parte da lignina foi removida.

#### 5.1.2 Determinação dos teores percentuais de $\alpha$ -, $\beta$ - e $\gamma$ -celulose

Os resultados obtidos na determinação dos teores de  $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -celulose são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Teor percentual de  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -celulose

Amostras	$\alpha$ -celulose	$\beta$ -celulose	$\gamma$ -celulose
FCB	92,57 $\pm$ 0,39	7,25 $\pm$ 0,01	0,18 $\pm$ 0,01
FCNB	57,34 $\pm$ 0,18	16,48 $\pm$ 0,27	0,74 $\pm$ 0,01
FLNB	60,2 $\pm$ 0,27	13,33 $\pm$ 0,17	0,84 $\pm$ 0,01

FCB – celulose fibra curta branqueada; FCNB – celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - celulose fibra longa não branqueada.

A amostra FCB apresentou o maior percentual de  $\alpha$ -celulose 92,57%, em virtude de ser uma celulose que passou pelo processo de branqueamento. Tonolli et al. (2012) em sua pesquisa com celulose branqueada de *Eucalyptus sp.* encontraram valores de 92,2% de  $\alpha$ -celulose, 6,9% de  $\beta$ -celulose e 0,9% de  $\gamma$ -celulose.

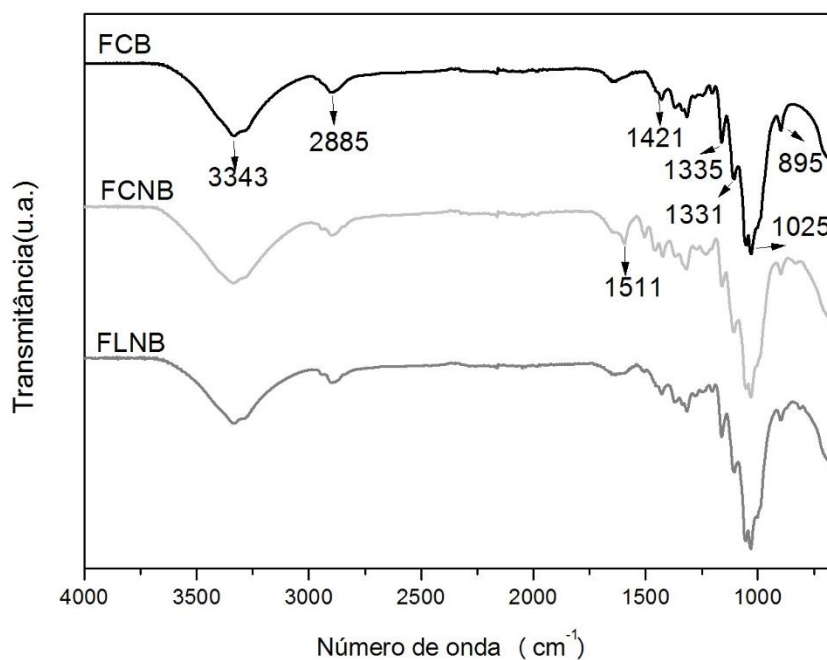
Segundo Klock et al. (2005) em madeiras de fibras longa, como por exemplo de *Pinus elliotti*, a composição média de celulose presente na madeira varia de 40 a 44%. O valor encontrado para a FLNB foi superior, provavelmente em virtude do processamento para a obtenção da amostra.

O menor percentual  $\alpha$ -celulose encontrado entre as amostras foi da FCNB com 57,34%, a qual possui o maior teor de lignina (14,18%). Para madeira bruta de *Eucalyptus sp.*, Gomide et al. (2005) encontraram valores de celulose que variaram de 43,9 a 49,7%.

Os valores de  $\alpha$ -celulose das amostras FCNB e FLNB foram inferiores a FCB, em virtude do processo de branqueamento. A  $\alpha$ -celulose representa a porção da celulose insolúvel em uma solução de hidróxido de sódio a 17,5% em massa, com temperatura de 20°C. A fração de celulose que é solúvel em meio alcalino, e quando em solução neutralizada precipita, é denominada  $\beta$ -celulose. E a celulose que se mantém solúvel na solução neutralizada é a  $\gamma$ -celulose. A  $\beta$ -celulose pode ser separada da  $\gamma$ -celulose pela acidificação a quente, gerando um precipitado (KLOCK et al., 2005).

### 5.1.3 Análise de FTIR das amostras de celulose

A Figura 13 mostra os espectros no infravermelho das amostras de FCB, FCNB e FLNB obtidos pela análise de FTIR.



**Figura 13.** Espectros de FTIR das amostras de FCB, FCNB, FLNB.  
FCB – celulose fibra curta branqueada, FCNB - celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

A análise de FTIR, a qual apresenta as principais bandas de absorção correspondentes, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Atribuição das bandas de FTIR das amostras de FCB, FCNB e FLNB.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições correspondentes	Referência
3343 cm <sup>-1</sup>	Estiramento da ligação O-H	POPESCU et al. 2009; XIAO et al. 2015
2885 cm <sup>-1</sup>	Estiramento da ligação C-H	KUMAR et al. 2014
1511 cm <sup>-1</sup>	Estiramento das ligações C-O dos anéis aromáticos da lignina	POPESCU et al., 2009; XIAO et al. 2015
1421 cm <sup>-1</sup>	Deformação da ligação simétrica dos grupos de CH <sub>2</sub>	POPESCU et al., 2009.
1311 cm <sup>-1</sup>	Deformação das ligações dos grupos C-H e C-O dos anéis aromáticos dos polissacarídeos.	LAVORATTI, SCIENZA & ZATTERA, 2016.
1025 cm <sup>-1</sup>	Deformação das ligações dos grupos C-O	CHEN et al., 2015.

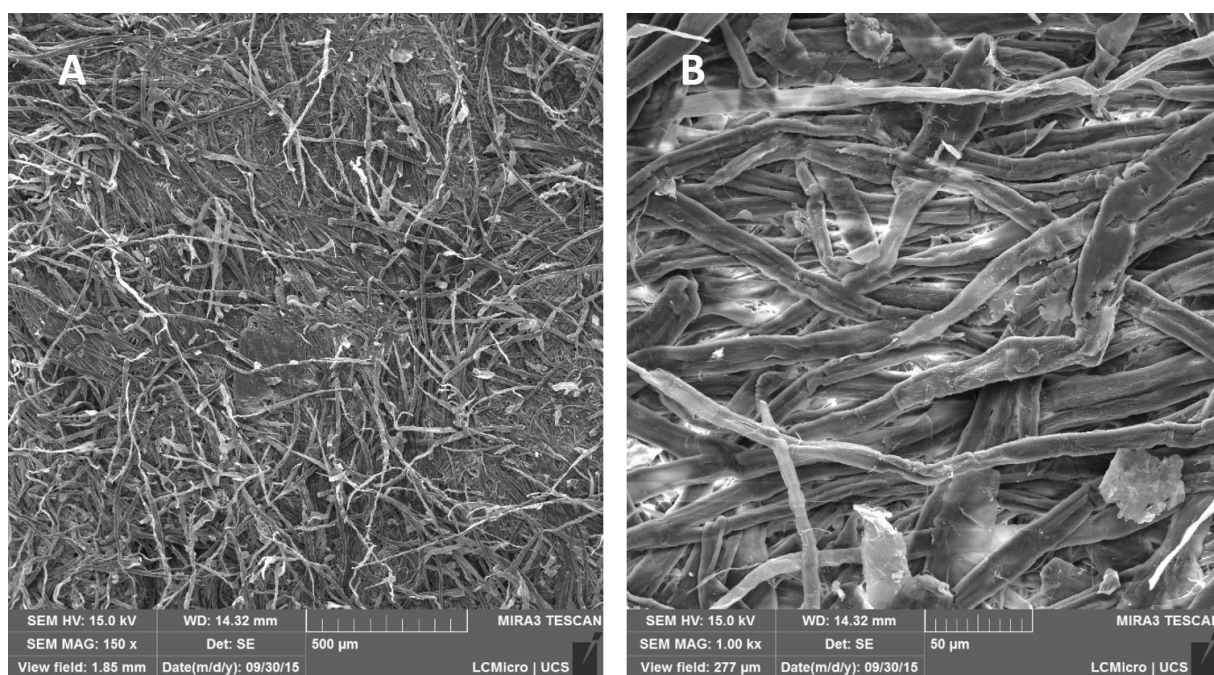
FCB – celulose fibra curta branqueada; FCNB – celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - celulose fibra longa não branqueada.

Segundo Popescu et al. (2009), a presença de lignina está associada a banda de 1511 cm<sup>-1</sup>, a amostra de FCNB apresenta maior intensidade, isso em virtude de possuir maior teor percentual de lignina.

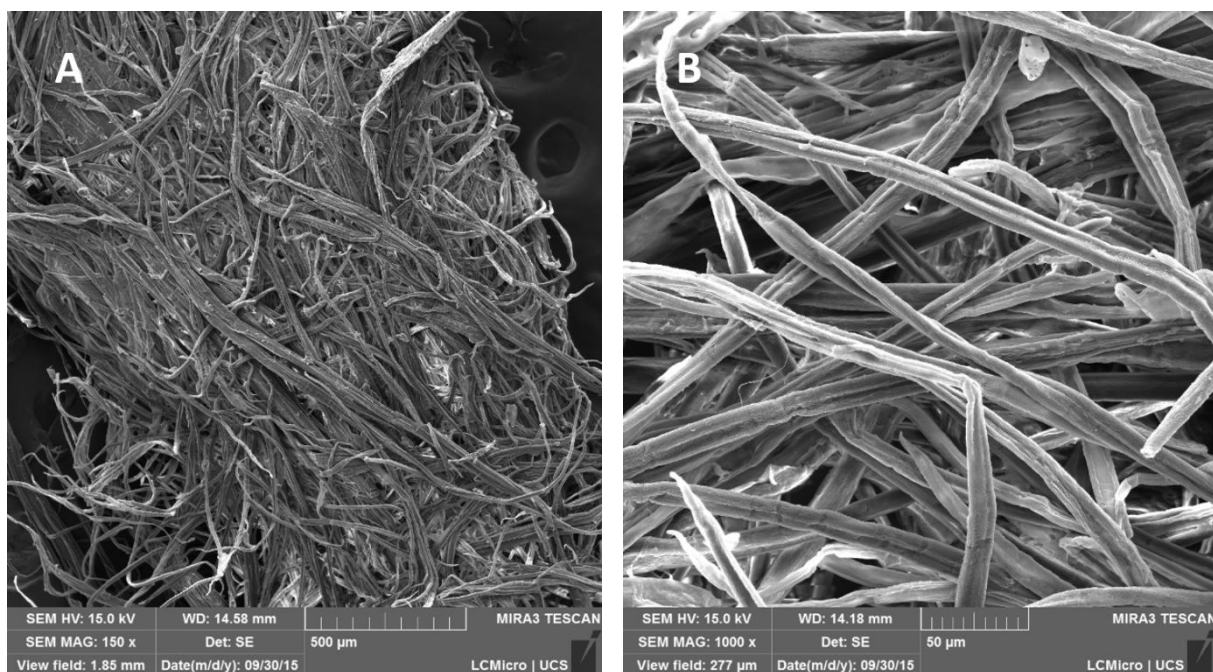
### 5.1.4 Análise morfológica e densidade aparente das amostras de celulose

As Figuras 14, 15 e 16 apresentam as microscopias obtida por FEG-MEV das amostras FCB, FCNB e FLNB, com ampliação de 150 vezes e 1000 vezes. Observa-se um conjunto de fibras compactadas em escala macro/micrométrica, filamentos longos, estruturas lineares, provenientes das ligações de hidrogênio intramoleculares, ou seja, entre os grupos de hidroxilas da mesma molécula, resultando em um polímero linear e bastante rígido (KLEMM et al, 2005; PÄÄKKÖ et al, 2008). Visualmente observa-se também que a FLNB possui fibras com diâmetros maiores que a FCNB e FCB.

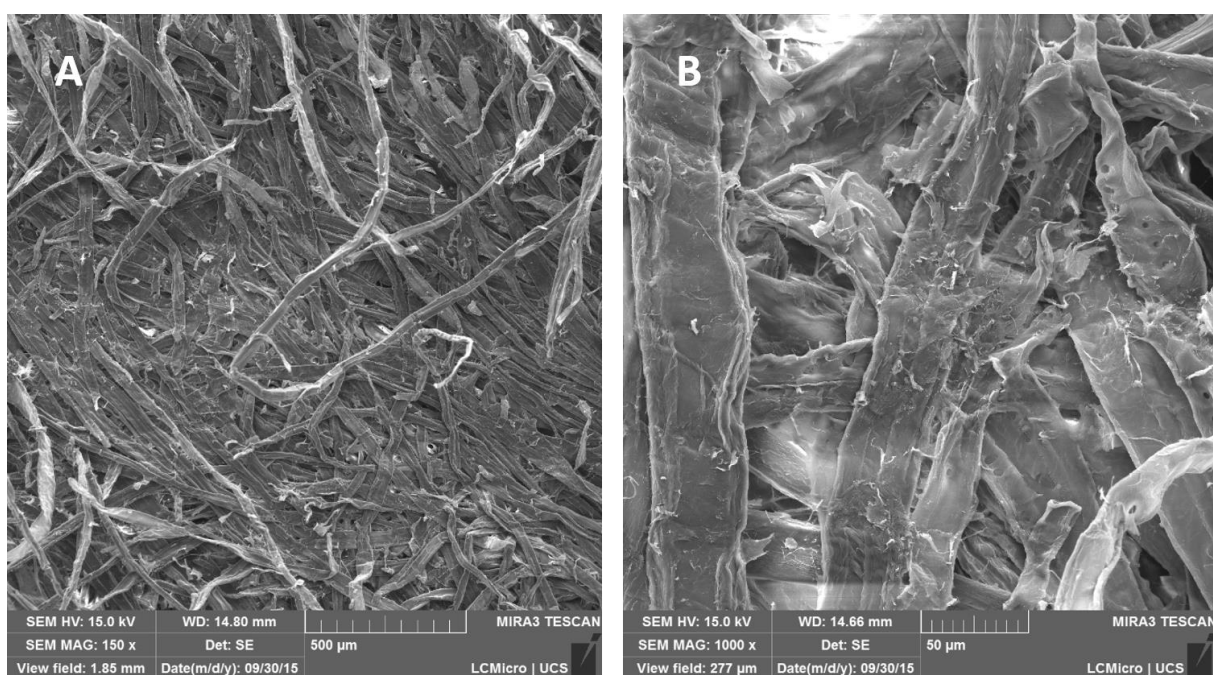
Os valores da densidade aparente das amostras de celulose foram  $0,699 \pm 0,012 \text{ g.cm}^{-3}$  para FCB;  $0,198 \pm 0,010 \text{ g.cm}^{-3}$  para FCNB e  $0,414 \pm 0,011 \text{ g.cm}^{-3}$  para FLNB. A FCNB apresenta a menor densidade das amostras, bem como observa-se pelas microscopias, a menor compactação entre as fibras em comparação com as amostras de FLNB e FCB.



**Figura 14.** Micrografias da celulose fibra curta branqueada: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 1000 vezes.



**Figura 15.** Micrografias da celulose fibra curta não branqueada: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 1000 vezes.



**Figura 16.** Micrografias da celulose longa não branqueada: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 1000 vezes.



## 5.2 Desenvolvimento dos aerogéis

### 5.2.1 Preparação das nanofibras de celulose

O processo de fibrilação realizado proporcionou a obtenção de suspensões homogêneas, sem alteração de coloração, uma alternativa de menor impacto ambiental quando comparada a processos químicos. Segundo Peng, Gardner & Han (2011), após a fibrilação forma-se uma suspensão aquosa uniforme de CNFs na qual as fortes ligações de hidrogênio entre a água e as partículas de celulose permitem que o sistema permaneça estável. Os teores finais de celulose das suspensões foram calculados por um balanço de massa e são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Percentual de massa seca de celulose nas suspensões

Amostras	% massa de celulose
Suspensão FCB	2,852 ± 0,03
Suspensão FCNB	2,449 ± 0,02
Suspensão FLNB	2,304 ± 0,05

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

Os valores encontrados foram menores que os iniciais (3% em massa), em virtude de perdas durante o processo de moagem. Nas celuloses não branqueadas em virtude do aumento da viscosidade e limitação técnica da bomba utilizada, foi necessária a adição de 500 mL de água destilada durante o processo de moagem. Além disso, segundo Wang et al. (2013) ocorre a evaporação da água durante o processo de fibrilação devido ao calor produzido pelo atrito entre as pedras e as fibras de celulose, resultando em uma suspensão com maior concentração de percentual de fibras.

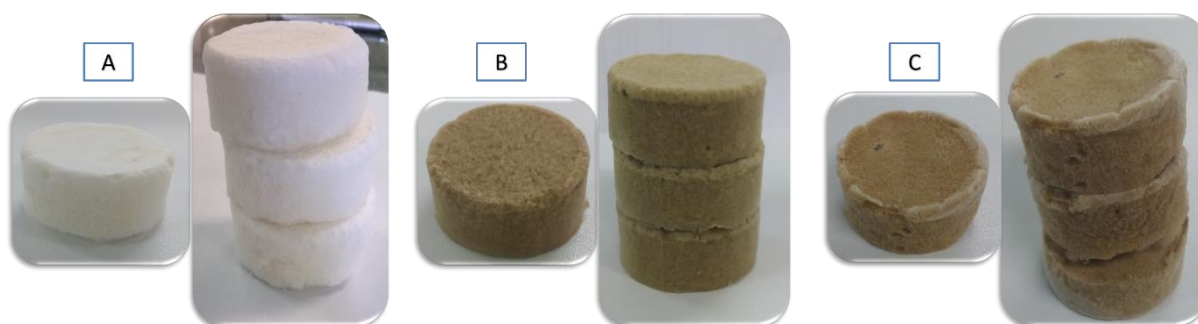
Segundo Kalia et al. (2014) a moagem proporciona a desintegração das fibras macroscópicas da celulose, em tamanhos na escala micrométrica e nanométrica. O contato com as superfícies e as ranhuras dos discos, juntamente com as tensões cíclicas repetidas, resultam na fibrilação das fibras, a utilização da água evita que durante o processo de moagem ocorra aglomerações das fibras devido a ligações de hidrogênios entre as CNFs. O grau de fibrilação está relacionado com a distância entre os discos, a morfologia dos canais e o número de ciclos. Segundo Jin et al. (2011) esse método de moagem pode resultar em CNFs com estrutura microscópica comparável com CNFs obtidas pelo método de microfluidização.

Conforme Siró & Plackett (2010) devido às forças de cisalhamento ocorre a quebra das ligações de hidrogênio e da estrutura da parede celular, obtendo a individualização das fibras em escala nanométrica.

### 5.2.2 Processo de liofilização

As amostras após a liofilização não apresentaram variação de volume em relação ao volume inicial das suspensões de nanofibras, adquirindo o formato do molde cilíndrico utilizado. Os aerogéis de CNFs obtidos por Chen et al. (2014) também mantiveram seus volumes após a liofilização, não apresentando encolhimento. Segundo Nguyen et al. (2014) os aerogéis de celulose são formados por ligações de hidrogênio e pelo processo de auto-montagem das fibras de celulose.

Na Figura 17 são ilustrados os aerogéis obtidos das três suspensões de CNFs, visualmente observa-se homogeneidade em suas estruturas, sem alteração de coloração, resultado de acordo com Abdelwahed et al. (2006). Segundo estes autores é importante as amostras liofilizadas não apresentem alteração na coloração e no seu tamanho original.



**Figura 17.** Aerogéis liofilizados: (a) FCB; (b) FCNB; (c) FLNB  
FCB – celulose fibra curta branqueada; FCNB – celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - celulose fibra longa não branqueada.

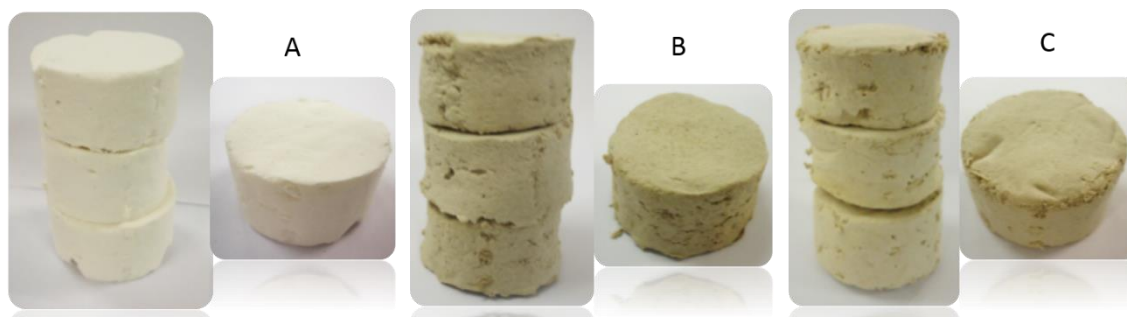
A temperatura de congelamento é um fator importante que afeta a estrutura do material. No processo de congelamento das suspensões aquosas de celulose, a água é congelada em cristais de gelo e, em seguida, as fibras de celulose, as quais são organizadas nos espaços intersticiais entre os cristais de gelo, levando à formação de uma estrutura ordenada, sendo que a estrutura porosa é obtida quando ocorre a sublimação desses cristais. Segundo Aulin et al. (2010) o resfriamento rápido das amostras antes da sublimação pode conduzir a uma estrutura fibrilar homogênea.

O processo de liofilização evita o colapso da estrutura presente na suspensão de CNFs, devido à baixa tensão superficial, obtendo como resultado uma rede fibrilar, com CNFs interligadas por ligações de hidrogênio. Esses resultados também foram obtidos por Pääkkö et al. (2008) e Nguyen et al. (2014).

### 5.2.3 Processo de secagem supercrítica

As amostras após a secagem supercrítica apresentaram encolhimento em relação ao volume inicial das suspensões de CNFs de  $12,18 \pm 1,31\%$ , adquirindo o formato do molde cilíndrico utilizado. Esse encolhimento também foi observado por Karadagli et al. (2015) e Ganesan et al. (2016).

Karadagli et al. (2015) e Ganesan et al. (2016) em suas pesquisas verificaram encolhimento de aerogéis sintetizados a partir de celulose microcristalina dissolvida em solução de tiocianato de cálcio tetra hidratado de 15% e 18,2%, respectivamente, durante o processo de secagem supercrítica. A Figura 18 ilustra os aerogéis obtidos neste trabalho das três suspensões de nanofibras.



**Figura 18.** Aerogéis secagem supercrítica: (a) FCB; (b) FCNB; (c) FLNB.  
FCB – celulose fibra curta branqueada; FCNB – celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - celulose fibra longa não branqueada.

O processo de secagem supercrítica impede a formação da interface entre a fase líquido-vapor nos poros do gel, evitando a formação de gradiente de pressão capilar nas paredes dos mesmos, proporcionando a obtenção de uma estrutura porosa. O fluido supercrítico pode ser extraído na forma de gás, permitindo obtenção de um material poroso, com estrutura semelhante da suspensão de CNFs. Conforme o solvente é extraído as fibras de celulose permanecem interligadas formando uma rede tridimensional (AEGERTER, LEVENTIS & KOEBEL,2011).

### 5.3 Caracterização dos aerogéis

#### 5.3.1 Densidade aparente do aerogel

Os valores da densidade aparente dos aerogéis obtidos variaram entre de  $0,0300 \text{ g.cm}^{-3}$  a  $0,0428 \text{ g.cm}^{-3}$ . Estes valores estão diretamente relacionados com o teor inicial de fibras presente, bem como o seu processo de obtenção e secagem. Na Tabela 6 são apresentados os valores da densidade aparente obtidos dos aerogéis e das amostras de celulose, conforme adaptação da norma ASTM D3575.

Tabela 6. Densidade aparente dos aerogéis

Amostra	Densidade dos aerogéis liofilizados ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Densidade dos aerogéis secagem supercrítica ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
FCB	$0,0351 \pm 0,0018$	$0,0428 \pm 0,0032$
FCNB	$0,0300 \pm 0,0011$	$0,0343 \pm 0,0013$
FLNB	$0,0320 \pm 0,0022$	$0,0362 \pm 0,0034$

FCB – celulose fibra curta branqueada; FCNB – celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - celulose fibra longa não branqueada.

O processo de fibrilação proporcionou nas seis amostras a diminuição da densidade quando comparado à densidade do aerogel com a celulose de origem. O aerogel com maior densidade em ambos os processos de secagem foi de FCB, pelo processo de secagem supercrítica apresentou valor de  $0,0428 \text{ g.cm}^{-3}$  e pelo processo de liofilização apresentou valor de  $0,0351 \text{ g.cm}^{-3}$ , provavelmente em virtude de possuir o maior percentual de fibras, bem como a celulose possuir a maior densidade entre as amostras.

Os aerogéis obtidos pelo processo de secagem supercrítica apresentaram maior densidade em relação aos aerogéis obtidos pelo processo de liofilização, principalmente devido ao encolhimento das amostras durante o processo de secagem supercrítica, proporcionando maior compactação e densificação das amostras.

Os aerogéis de FCNB apresentaram a menor densidade de  $0,030 \text{ g.cm}^{-3}$  pelo processo de liofilização e  $0,0343 \text{ g.cm}^{-3}$  pelo processo de secagem supercrítica, bem como, também apresentam a celulose com menor densidade de  $0,198 \text{ g.cm}^{-3}$ . Estes valores estão próximos aos encontrados na literatura. Pääkkö et al. (2008) em seus estudos encontraram valores em relação à densidade aparente que variaram de  $0,02$  a  $0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ , para aerogéis liofilizados com 2% de CNFs. Segundo Sehaqui et al. (2010), em seus estudos com aerogéis de 2,2% em massa de CNFs liofilizados, encontraram valor de  $0,02 \text{ g.cm}^{-3}$  em relação à densidade aparente. Meng et

al. (2015) obteve um aerogel com 1,5% de CNFs liofilizado com densidade no valor de  $0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### 5.3.2 Porosidade

Os valores obtidos para a porosidade dos aerogéis variaram entre 81,7% a 94,9% e são apresentados na Tabela 7. A porosidade relaciona a densidade do aerogel e da celulose, em relação aos diferentes tipos de celulose utilizadas.

Tabela 7. Porosidade dos aerogéis

Amostra	Porosidade aerogéis liofilizados	Porosidade aerogéis secagem supercrítica
Aerogel de FCB	$94,9\% \pm 0,8$	$91,8\% \pm 0,4$
Aerogel de FCNB	$85,4\% \pm 0,6$	$81,7\% \pm 0,8$
Aerogel de FLNB	$92,2\% \pm 0,7$	$90,3\% \pm 0,5$

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

Os aerogéis de FCB apresentaram a maior porosidade de 94,9% para o processo de liofilização e 91,8% no processo de secagem supercrítica. A menor porosidade encontrada foi para os aerogéis de FCNB, de 85,4% para o processo de liofilização e de 81,7% para o processo de secagem supercrítica. Devido à FCNB possuir a menor densidade entre as três amostras de celulose, ou seja, menor compactação da estrutura quando comparada a FCB e a FLNB, os valores das densidades das celulosas utilizadas foram apresentados na Tabela 5.

Os aerogéis obtidos pela secagem supercrítica apresentaram menor porosidade quando comparados aos aerogéis obtidos pelo processo de liofilização, principalmente por apresentarem maior densidade e encolhimento durante o processo de secagem supercrítica, ocasionando maior compactação das amostras.

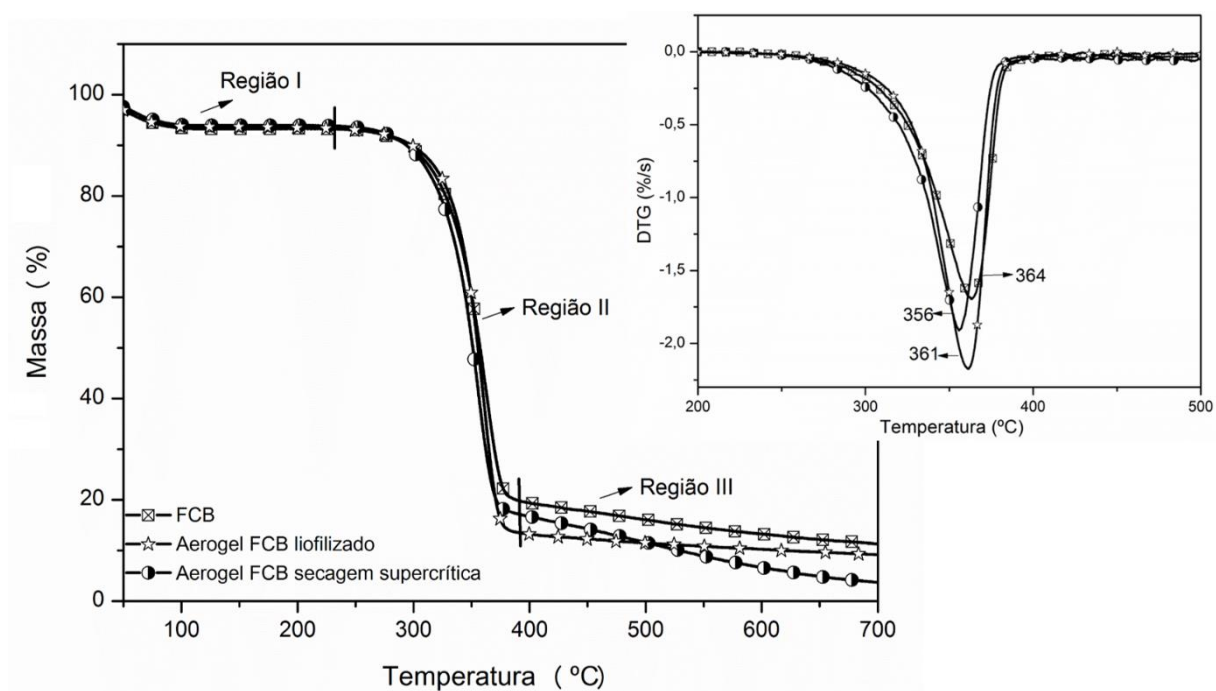
Os valores encontrados estão próximos a outros trabalhos. Sehaqui et al. (2010) em seus estudos com aerogéis de 2,2% em massa de CNFs liofilizados, obtiveram um valor de 98,5% em relação à porosidade. Para Pääkkö et al. (2008) em seus estudos com aerogéis de 2% em massa de CNFs liofilizados, encontraram um valor de 95 a 98% em relação à porosidade.

A porosidade de um material sorvente está relacionada com a capacidade de permitir a passagem de líquidos do meio externo para o meio interno do material. No caso de aerogéis esse valor é tipicamente acima de 70% (GAVILLON & BUDTOVA, 2008). Os valores obtidos nas densidades e porosidades dos aerogéis são promissores para a aplicação como sorventes,

pois segundo Zhang et al. (2014), o aerogel se torna interessante como sorvente quando a densidade é baixa, com valores de  $0,004$  a  $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e porosidade acima de 80%.

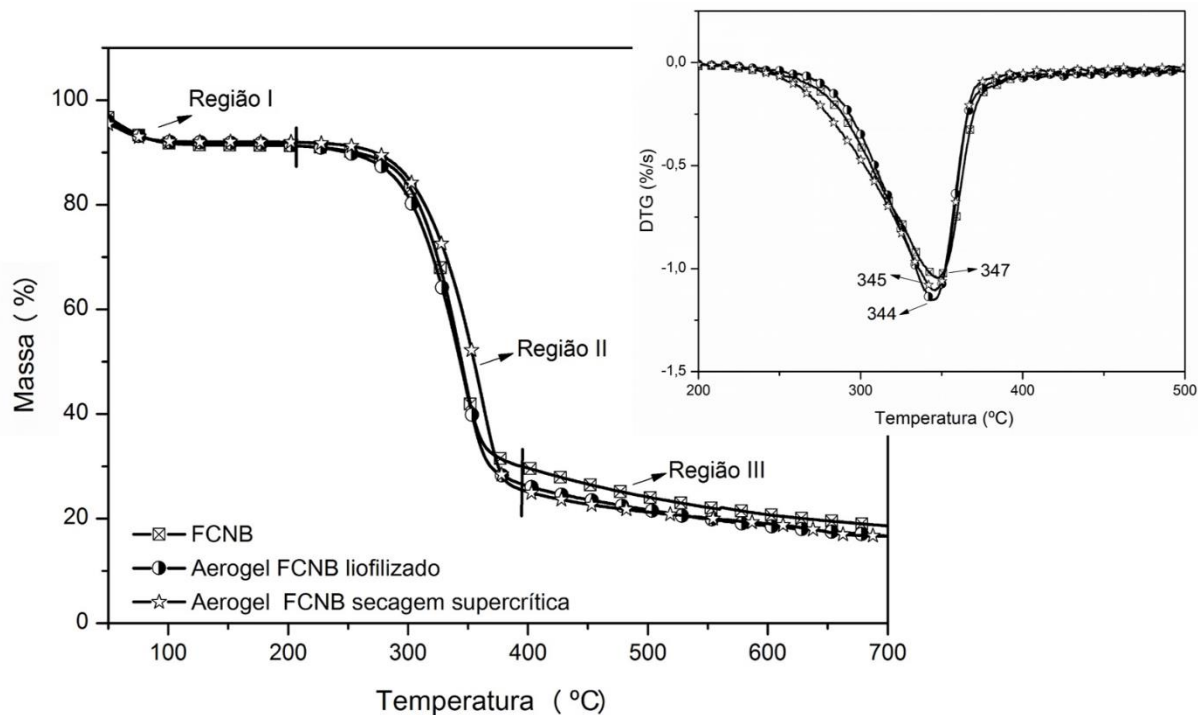
### 5.3.3 Análise termogravimétrica

As Figuras 19, 20 e 21 ilustram os resultados da análise termogravimétrica das amostras FCB e seus aerogéis, da FCNB e seus aerogéis, da FLNB e seus aerogéis, respectivamente.

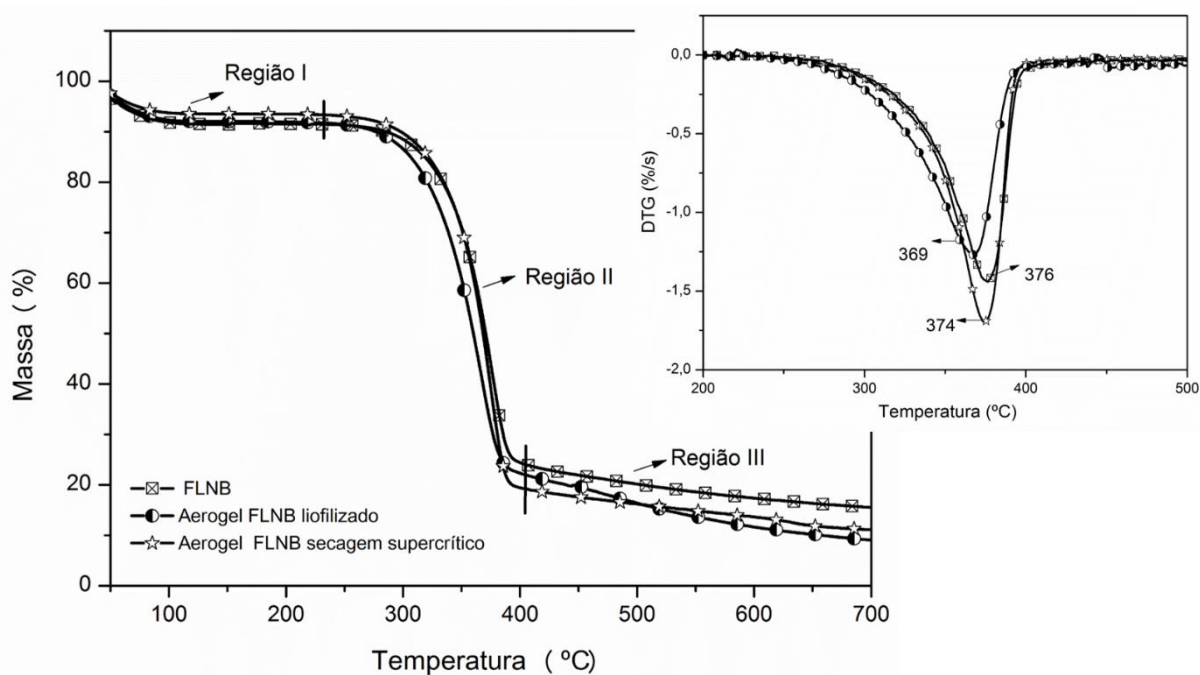


**Figura 19.** Análise termogravimétrica e primeira derivada da perda de massa da celulose fibra curta branqueada e aerogéis.

Nos três termogramas observa-se a ocorrência de três principais eventos de perda de massa, sendo o primeiro evento relacionado a perda da umidade, devido a evaporação da água presente nas amostras, na faixa de temperatura de  $25 \text{ °C}$  a  $100 \text{ °C}$  (PENG et al., 2013, XIAO et al., 2015). O segundo evento expressa o maior percentual de perda de massa, ocorrendo na faixa de temperatura inicial próximo a  $230 \text{ °C}$  e final próximo a  $390 \text{ °C}$ , este evento está relacionada a despolimerização da celulose, resultando na formação de voláteis. O terceiro evento expressa a decomposição térmica da celulose, ocorrendo acima de  $390 \text{ °C}$  (DE ROSA et al., 2011; PENG et al., 2013). Os resultados obtidos nos três eventos são apresentados na Tabela 8.



**Figura 20.** Análise termogravimétrica e primeira derivada da perda de massa da celulose fibra curta não branqueada e aerogéis.



**Figura 21.** Análise termogravimétrica e primeira derivada da perda de massa da celulose fibra longa não branqueada e aerogéis.

Em relação aos três termogramas obtidos, pode-se observar que houve uma diminuição da estabilidade térmica dos aerogéis quando comparados à celulose de origem, devido ao processo de fibrilação e secagem supercrítica ou por liofilização, ocasionando a formação de

fibras com tamanhos menores, bem como, teoricamente maior área superficial. A degradação das fibras menores é mais rápida, em virtude da menor energia necessária para degradação, bem como a diminuição das forças de interações secundárias promovidas pelas hidroxilas devido à aproximação das fibrilas, ocasionando menor estabilidade térmica, resultado também encontrado pelos autores Peng et al. (2013) e Lavoratti, Scienza & Zattera (2016).

Tabela 8. Análise termogravimétrica das amostras de celulose e dos aerogéis

Amostra	Primeiro evento		Segundo evento		Terceiro evento
	Temperatura (°C)	Perda de massa % (m/m)	Temperatura (°C)	Perda de massa % (m/m)	Massa residual % (m/m)
FCB	35-100	6,6	220-390	73	11,3
Aerogel de FCB liofilizado	35-100	6,0	220-390	77	3,7
Aerogel de FCB supercrítico	35-100	6,3	220-390	79	9,1
FCNB	35-100	8,2	220-390	61	18,6
Aerogel de FCNB liofilizado	35-100	8,1	220-390	64	16,6
Aerogel de FCNB supercrítico	35-100	7,9	220-390	66	16,4
FLNB	35-100	8,2	220-390	65	15,5
Aerogel de FLNB liofilizado	35-100	7,6	220-390	68	9,1
Aerogel de FLB supercrítico	35-100	6,3	220-390	72	11,1

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

As taxas máximas de degradação térmica visualizadas nos gráficos anteriores de DTG e suas respectivas amostras são apresentados na Tabela 9. As celulosas de origem apresentaram maior  $T_{max}$  em comparação aos seus aerogéis, evidenciando novamente a maior estabilidade térmica.

Tabela 9. Taxas máximas de degradação térmica

Amostra	$T_{max}$ (°C)	Amostra	$T_{max}$ (°C)	Amostra	$T_{max}$ (°C)
FCB	364	FCNB	347	FLNB	376
Aerogel FCB liofilizado	356	Aerogel FCNB liofilizado	344	Aerogel FLNB liofilizado	369
Aerogel de FCB supercrítico	361	Aerogel de FCNB supercrítico	345	Aerogel de FLNB supercrítico	374

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.



### 5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV)

Pelas micrografias do FEG-MEV é possível visualizar a presença de fibras com diâmetro em escala nanométrica em todas as amostras dos aerogéis obtidos por liofilizados ou por secagem supercrítica. Assim neste trabalho foi possível obter CNFs com diâmetros menores que 80 nm.

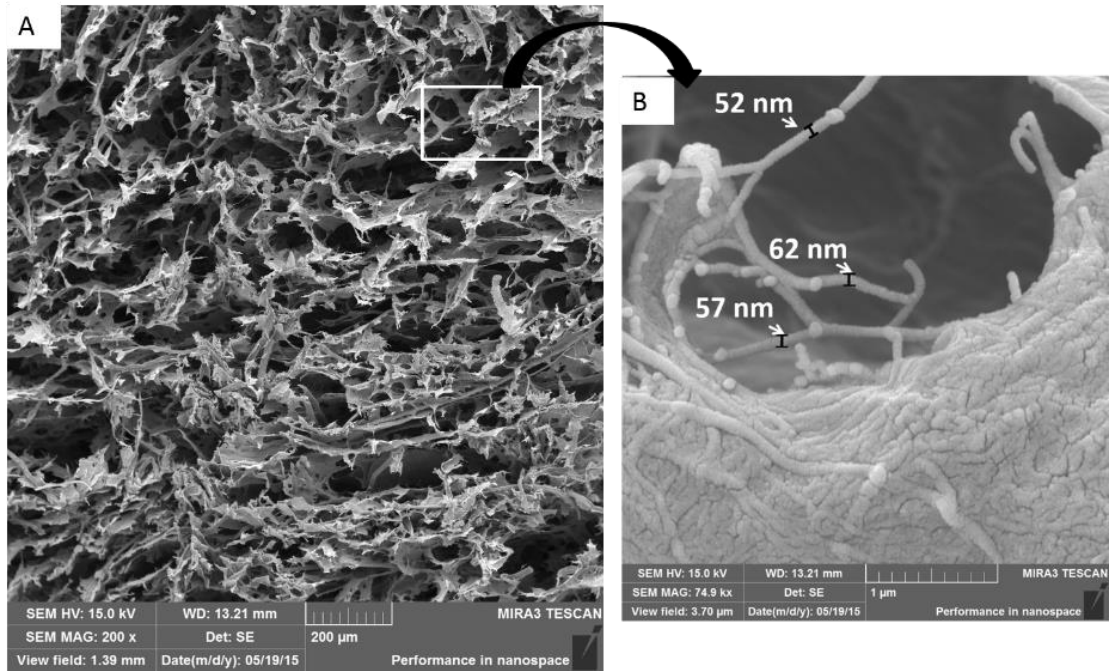
As CNFs emaranhadas da celulose nativa proporcionam a formação do aerogéis com morfologia fibrilar e fortes interações moleculares. As cadeias de celulose estão associadas entre si por ligações de hidrogênio intra e intermolecular e forças de van der Waals, formando CNFs com diâmetro na escala nanométrica e comprimento na escala micrométrica (PÄÄKKÖ et al., 2007; MISSOUM, BELGACEM & BRAS, 2013).

#### 5.3.4.1 *Microscopia eletrônica de varredura de emissão de Campo (FEG-MEV) dos aerogéis obtidos por liofilização*

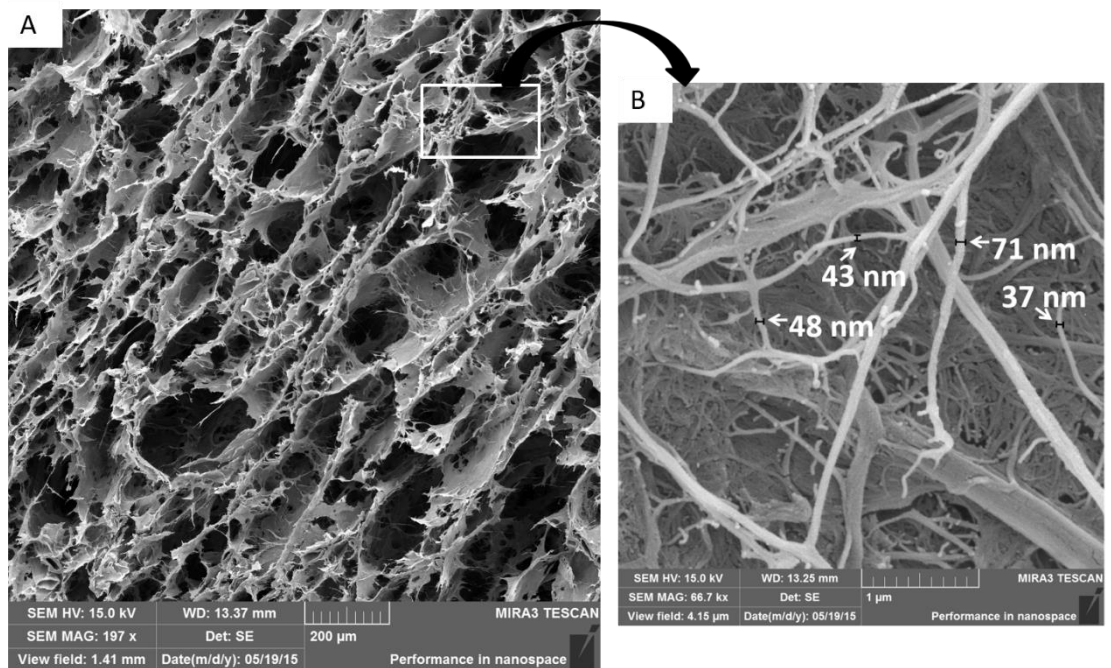
As Figuras 22, 23 e 24 mostram as respectivas micrografias obtidas dos aerogéis de FCB, FCNB e FLNB liofilizados. Elas possuem ampliação de 150 vezes, nas quais é possível visualizar a estrutura macroscópica dos aerogéis, e ampliação de 50.000 vezes, nas quais é possível visualizar a existência de CNFs em todas as amostras.

A morfologia dos aerogéis obtidas pelo processo de liofilização mostram estruturas irregulares com diferentes tamanhos de poros, em escala micrométrica e nanométrica, também apresentadas nos estudos de Kettunen et al. (2011) com aerogéis proveniente de CNFs nativa obtidos por liofilização.

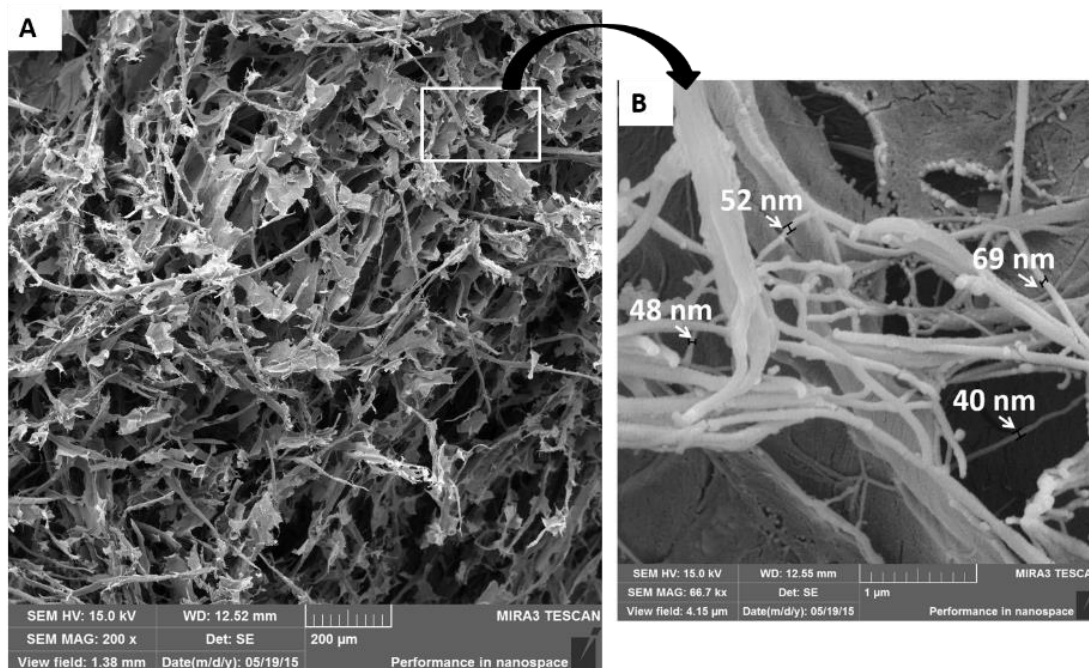
A morfologia e as propriedades dos aerogéis estão teoricamente relacionadas com as condições de congelamento da amostra, o tamanho das fibras de celulose, a concentração de sólidos na suspensão, a carga superficial e o comportamento da auto-organização das fibras durante o processo de liofilização. Nas micrografias dos aerogéis liofilizados observa-se a formação de uma estrutura lamelar e o alinhamento das fibras, também relatado por Pääkkö et al. (2008) e Han et al. (2013). Segundo Pääkkö et al. (2008) durante o processo de congelamento, a estrutura ordenada e porosa é alcançada organizando os espaços de crescimento dos cristais de gelo. Por isso é importante que essa etapa seja rápida, para a formação de pequenos cristais, possibilitando a formação das cadeias com as microfibras de celulose para a obtenção dos poros após a liofilização.



**Figura 22.** Micrografias do aerogel de celulose fibra curta branqueada obtido por liofilização: A) ampliação original de 150 vezes, B) ampliação original de 50000 vezes.



**Figura 23.** Micrografias do aerogel de celulose fibra curta não branqueada obtido por liofilização: A) ampliação original de 150 vezes; B) ampliação original de 50000 vezes.



**Figura 24.** Micrografias do aerogel de celulose fibra longa não branqueada obtido por liofilização: A) ampliação original de 150 vezes, B) ampliação original de 50000 vezes.

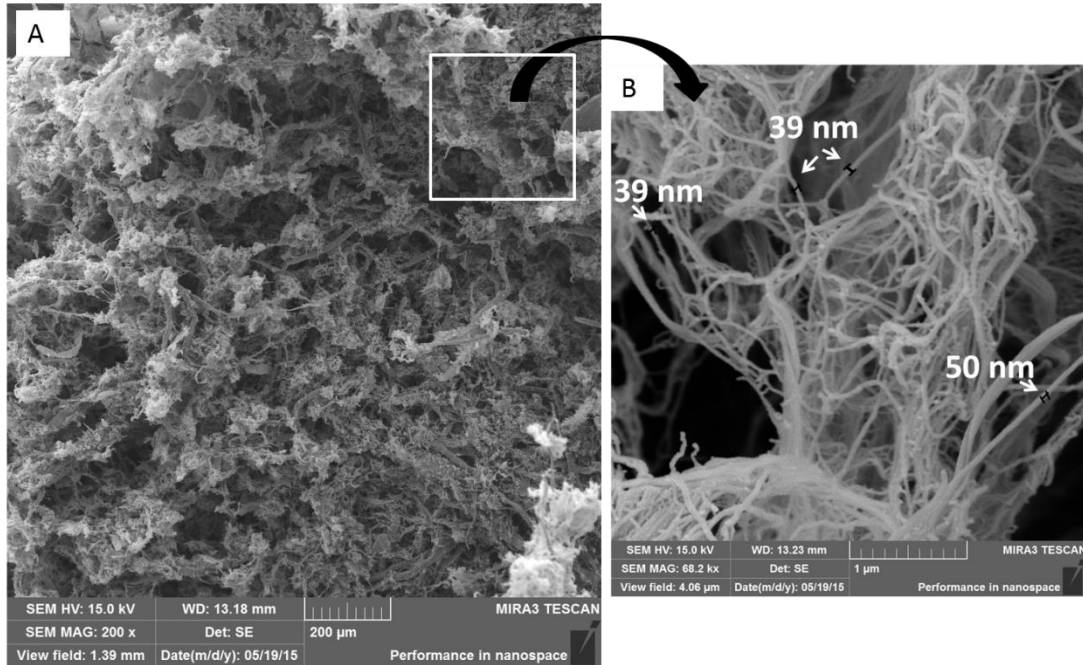
Segundo Han et al. (2013) a disposição das ligações de hidrogênio desempenha função importante nas propriedades de auto-organização da suspensão de celulose. Em concentrações como a utilizada nesta pesquisa de 2,2 a 2,6%, o espaço entre as microfibras proporciona a formação de ligações de hidrogênio intra e intermolecular e forças de Van der Waals, alinhando-as no sentido longitudinal durante o processo de congelamento, proporcionando a obtenção da estrutura porosa e lamelar.

#### 5.3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG-MEV) dos aerogéis obtidos por secagem supercrítica

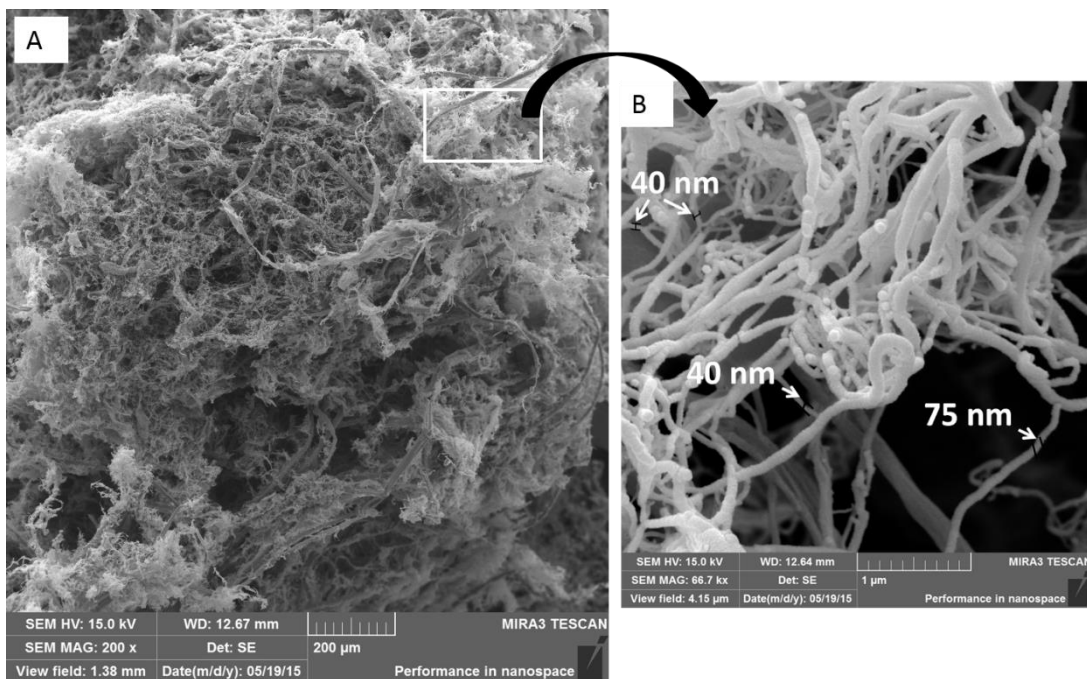
As Figuras 25, 26 e 27 mostram as micrografias obtidas dos aerogéis de FCB, FCNB e FLNB pela secagem supercrítica. Novamente, com ampliações de 150 vezes, nas quais é possível visualizar a estrutura macroscópica dos aerogéis obtidos, e ampliações de 50.000 vezes, nas quais é possível visualizar a existência de CNFs em todas as amostras.

A secagem supercrítica conduz à presença de misturas de fluidos supercríticos nos poros da suspensão, sem vestígios de qualquer fase líquida, evitando tensões superficiais intermediárias da transição líquido-vapor, impedindo que ocorra o colapso da estrutura durante a eliminação do solvente (GARCÍA-GONZÁLEZ et al., 2012). O álcool presente nas

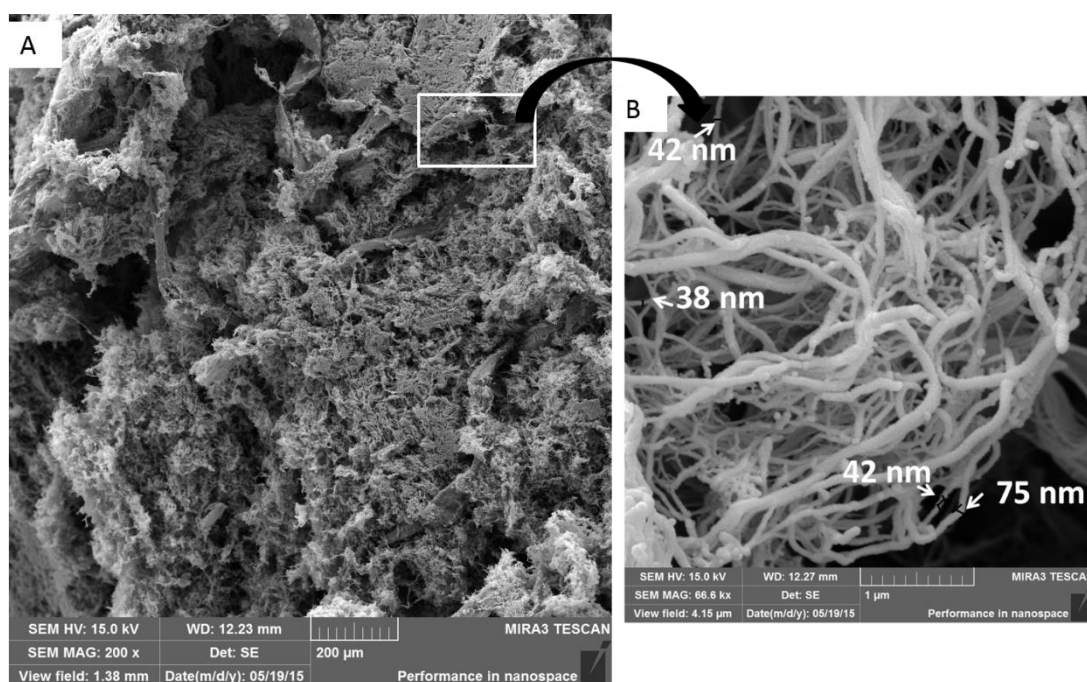
suspensões é facilmente extraído pelo CO<sub>2</sub> no estado supercrítico devido à elevada solubilidade e o baixo ponto crítico da mistura etanol-CO<sub>2</sub>.



**Figura 25.** Micrografias do aerogel de celulose fibra curta branqueada obtido por secagem supercrítica: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 50000 vezes.



**Figura 26.** Micrografias do aerogel de celulose fibra curta não branqueada obtido por secagem supercrítica: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 50000 vezes.



**Figura 27.** Micrografias do aerogel de celulose fibra longa não branqueada obtido por secagem supercrítica: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 50000 vezes.

Pelas micrografias dos aerogéis obtidos pelo processo de secagem supercrítica observa-se uma microestrutura tridimensional porosa formada por nanofibras orientadas aleatoriamente, com formação de poros. A eliminação eficaz do solvente preservando a nanoestrutura da suspensão, foi relatado por Karadagli et al. (2015). Quando comparadas às micrografias obtidas no processo liofilização, visualiza-se uma estrutura com fibras e poros mais finos e individualizados, também relatado por Korhonen et al. (2011).

### 5.3.5 Ensaio de resistência à compressão

Os resultados da análise da resistência à compressão, com deformação de 50%, variaram de 69,351 a 23,865 kPa, e são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão com 50% de deformação

Amostra (Aerogel)	Resistência à compressão (kPa) amostras liofilizadas	Resistência à compressão (kPa) amostras secagem supercrítica
Aerogel de FCB	53,356 ± 0,004	23,865 ± 0,004
Aerogel de FCNB	60,261 ± 0,003	26,360 ± 0,002
Aerogel de FLNB	69,351 ± 0,003	34,942 ± 0,003

FCB – celulose fibra curta branqueada; FCNB – celulose fibra curta não branqueada; FLNB - celulose fibra longa não branqueada.

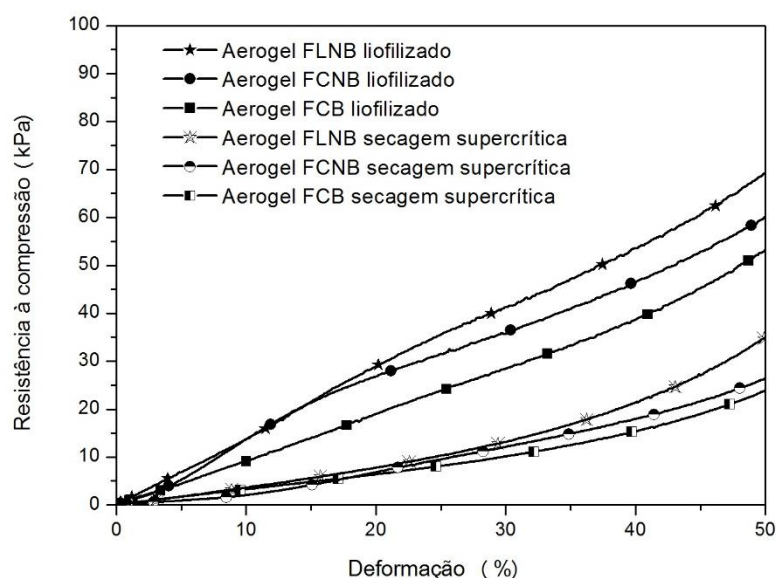
Pela análise ANOVA pode-se concluir que tanto a origem da celulose (*Pinus elliotti* ou *Eucalyptus sp.*), a característica da fibra da celulose (branqueada e não branqueada), quanto o

método de secagem (secagem supercrítica ou por liofilização) influenciam significativamente na resistência à compressão dos aerogéis, com predominância deste último fator.

Comparando os diferentes tipos de celulose utilizadas, os aerogéis de FLNB apresentaram a maior resistência à compressão. A amostra liofilizada apresentou valor de 69,351 kPa e a amostra obtida na secagem supercrítica apresentou valor de 34,942 kPa. Os aerogéis de FCB apresentaram a menor resistência à compressão entre as três amostras. A amostra liofilizada apresentou valor de 53,356 kPa e a amostra obtida na secagem supercrítica apresentou valor de 23,865 kPa.

A resistência à compressão dos aerogéis obtidos no processo de secagem supercrítica foi 56 a 49% inferior, em comparação aos aerogéis obtidos pelo processo de liofilização. Considerando que as propriedades dos aerogéis estão relacionadas com sua morfologia, essa diferença ocorreu devido às estruturas dos aerogéis obtidos pelos diferentes métodos de secagem. Pelas micrografias das amostras observa-se que a secagem supercrítica proporcionou a obtenção de uma estrutura com fibras e poros mais individualizadas, enquanto que amostras liofilizadas apresentam estrutura lamelar e a maior compactação das fibras presentes, proporcionando maior resistência à compressão.

A Figura 28 mostra o gráfico de resistência (kPa) em função da deformação (%), obtido pela análise de resistência à compressão, nas curvas de tensão-deformação observa-se regiões elásticas lineares até uma deformação de 20%, e em seguida ocorre o colapso dos poros, comportamento característico de materiais porosos também mencionados por Karadagli et al. (2015).

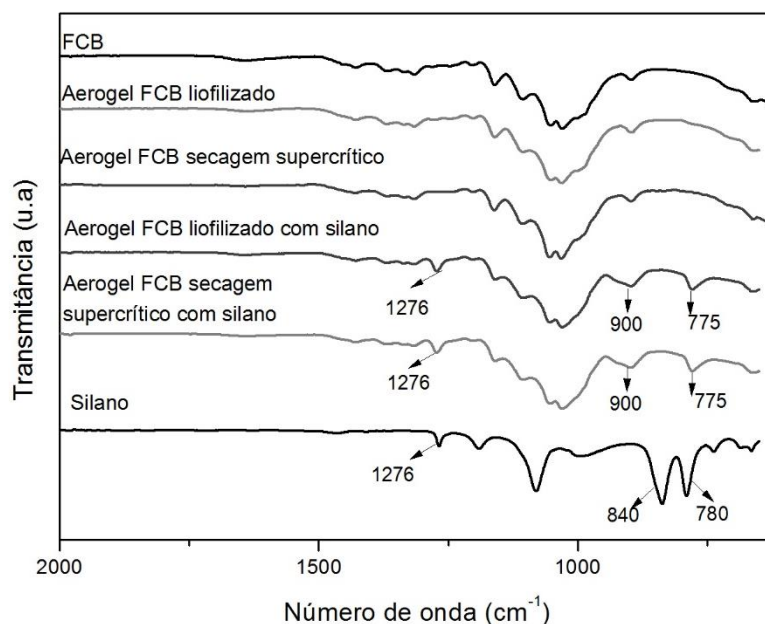


**Figura 28.** Gráfico da resistência a deformação dos aerogéis. FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

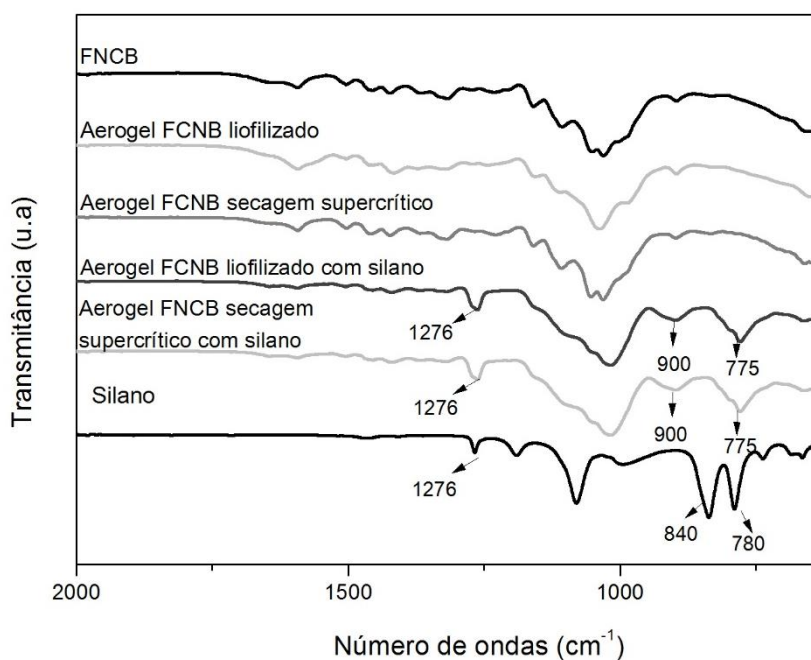


## 5.3.6 Análise por FTIR dos aerogéis

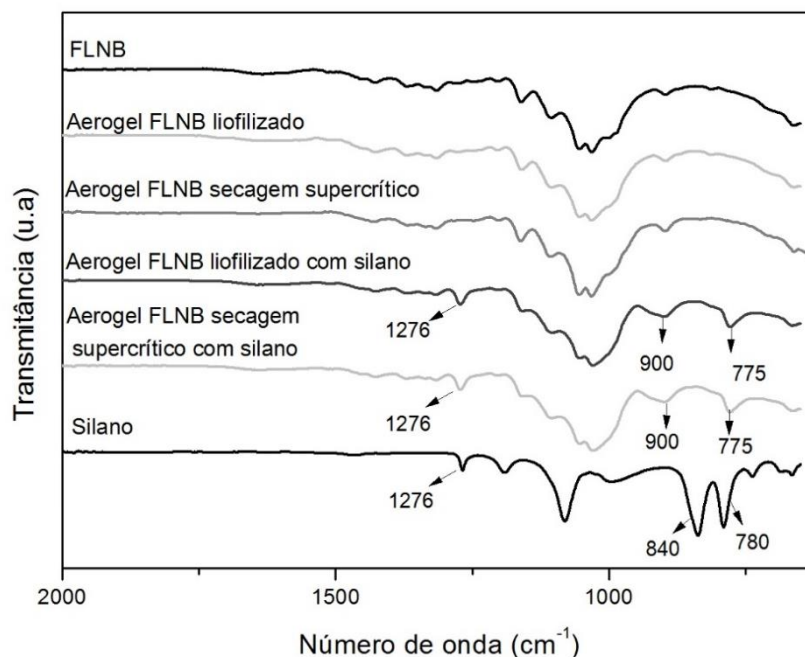
Os aerogéis obtidos pelos processos de secagem supercrítica e liofilização antes e após o tratamento químico foram avaliados por FTIR. As Figuras 29, 30 e 31 mostram os espectros obtidos dos aerogéis após o tratamento químico por deposição a vapor, em comparação com as amostras de celulose, os aerogéis não tratados e o silano MTMS utilizado.



**Figura 29.** Espectros de FTIR da celulose de fibra curta branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico.



**Figura 30.** Espectros de FTIR da celulose de fibra curta não branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico e o silano utilizado.



**Figura 31.** Espectros de FTIR da celulose de fibra longa não branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico e o silano utilizado.

Após o tratamento químico com MTMS, as bandas características do silano foram identificadas e são apresentadas na Tabela 11, evidenciando a eficácia do tratamento.

Tabela 11. Atribuição das bandas de FTIR das amostras dos aerogéis de FCB, FCNB e FLNB após o tratamento químico.

Número da onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições correspondentes	Referência
1276	Deformação da ligação C-H do grupo metil	OZMEN et al., 2006; ZHANG et al., 2014.
970 a 840	Estiramento da ligação Si-OH	OZMEN et al., 2006; ZHANG et al., 2014.
830 a 730	Estiramento da ligação Si-C e/ou estiramento da ligação Si-O	OZMEN et al., 2006; ZHANG et al., 2014.

Os grupos reativos do silano são sorvidos fisicamente aos grupos hidroxila da celulose por ligações de hidrogênio. Esses grupos também reagem uns com os outros formando ligações Si-O-Si e Si-O-C, proporcionando assim a hidrofobização da superfície do aerogel (XIE et al., 2010).



### 5.3.7 Ângulo de contato

O caráter hidrofóbico dos aerogéis foi determinado pela medida do ângulo de contato da sua superfície com a água, o qual é definido como o ângulo entre a superfície sólida e a linha tangente da fase líquida na interface da fase sólida. No ensaio dos aerogéis sem tratamento com silano não foram possíveis realizar medições, visto que a água foi sorvida imediatamente após sua adição à superfície. O ângulo de contato obtido em todas as amostras foi acima de  $134^\circ$ , não houve diferença na medida do ângulo de contato em virtude do processo utilizado na secagem dos aerogéis. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos nos testes realizados.

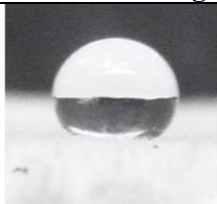
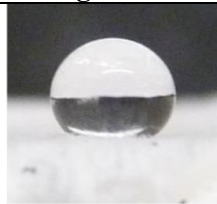
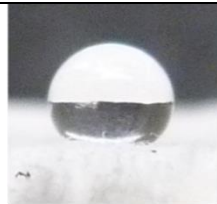
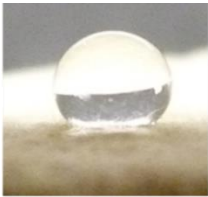
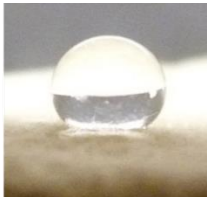
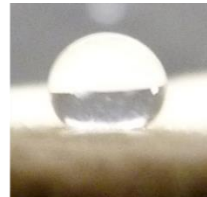
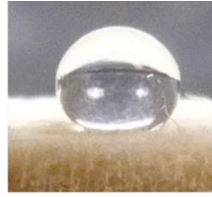
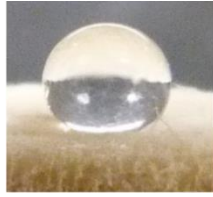
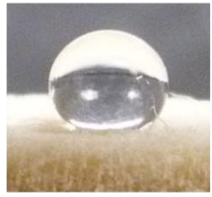
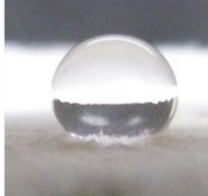
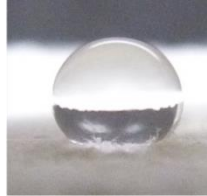

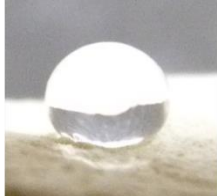
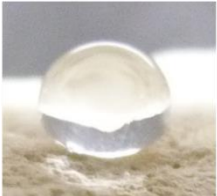




O ângulo de contato da água está relacionado com os grupos funcionais presentes nas superfícies dos aerogéis. Durante os 30 minutos em que transcorreu o ensaio as medidas das gotas de água mantiveram seus ângulos de contato iniciais, bem como suas formas geométricas e não foram sorvidas pelo aerogel, evidenciando a hidrofobicidade do mesmo, possibilitando sua aplicação para processos extração/separação de poluentes orgânicos e óleo em meio aquoso (WU et al., 2013).

De acordo com os resultados todas as amostras tratadas apresentaram caráter hidrofóbico, pois segundo Cunha et al. (2010) a hidrofobicidade de um material pode ser avaliada pelo ângulo de contato de uma gota de água depositada em sua superfície. Quando este ângulo de contato for maior que  $90^\circ$  é conveniente defini-lo como hidrofóbico. Essa propriedade pode ser atribuída à combinação de micro/nano estruturas hierárquicas e à baixa energia superficial do aerogel.

Quanto maior o ângulo de contato maior será seletividade e a interação do óleo com o aerogel, possibilitando maior eficiência na remoção do óleo, bem como desempenhando importante no início do processo de sorção do mesmo (WU et al., 2013).

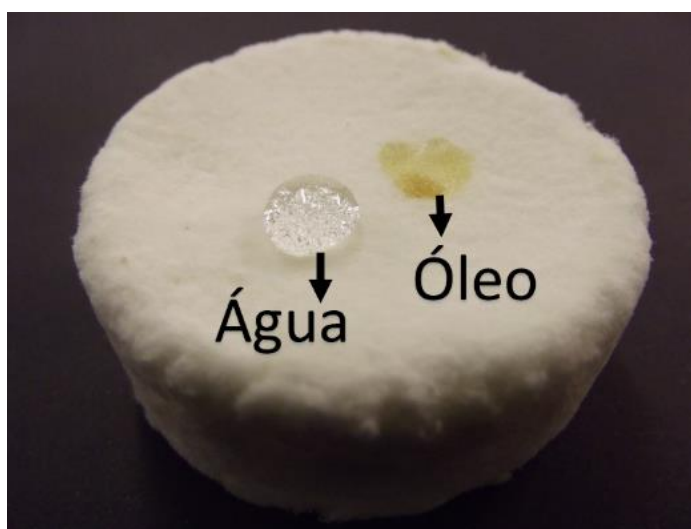
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 12. Ângulo de contato de água com o aerogéis após o tratamento químico

Amostra	Imagens fotográficas do ensaio			Resultado
Aerogel de FCB liofilizado				$134,51^{\circ} \pm 1,89$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	
Aerogel de FCNB liofilizado				$135,82^{\circ} \pm 2,31$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	
Aerogel de FLNB liofilizado				$134,81^{\circ} \pm 1,32$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	
Aerogel de FCB secagem supercrítica				$135,74^{\circ} \pm 2,41$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	
Aerogel de FCNB secagem supercrítica				$134,93^{\circ} \pm 2,30$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	
Aerogel de FLNB secagem supercrítica				$134,51^{\circ} \pm 1,49$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada. Fonte: o autor.

Na Figura 32 pode-se visualizar o comportamento do aerogel com tratamento químico em contato com a água e o óleo. O aerogéis com tratamento químico apresentaram baixa afinidade com a água, ou seja, caráter hidrofóbico, possuem a capacidade de repelir a água e sorver o óleo. Essa característica possibilita a baixa sorção de água nos casos com turbulência durante o processo de separação do óleo, bem como, evita o colapso da microestrutura do material em virtude da sorção de água, possibilitando maior eficiência na sorção do óleo em um único ciclo, facilitando o processo de separação do mesmo (ANNUNCIADO et al. 2005; WU et al., 2014).



**Figura 32.** Aerogel após tratamento químico em contato com a água e o óleo.

Segundo Javadi et al. (2013), para tornar hidrofóbica a superfície dos aerogéis é necessária realizar a funcionalização dos grupos de hidroxila na superfície do material, que pode ser feita pela técnica de deposição a vapor de silano. O tratamento químico com o silano MTMS possibilitou a conferência de propriedades hidrofóbicas e oleofílica, que segundo Zhang et al. (2014) ocorreu pela substituição dos grupos  $-OH$  livres por  $-OSi(CH_3)_3$ .

### 5.3.8 Ensaio de sorção em meio homogêneo (água)

Os resultados obtidos no ensaio de sorção com meio homogêneo água são apresentados na Tabela 13. Foram realizados com os aerogéis com e sem tratamento químico.

Tabela 13. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio homogêneo (água)

Amostra (Aerogel)	Sorção (g.g <sup>-1</sup> ) sem tratamento químico	Sorção (g.g <sup>-1</sup> ) com tratamento químico
Aerogel de FCB liofilizado	29,883 ± 0,089	0,2501 ± 0,0028
Aerogel de FCNB liofilizado	29,995 ± 0,078	0,1729 ± 0,0032
Aerogel de FLNB liofilizado	33,920 ± 0,109	0,4914 ± 0,0054
Aerogel de FCB secagem supercrítica	26,452 ± 0,474	0,2921 ± 0,0028
Aerogel de FCNB secagem supercrítica	27,146 ± 0,280	0,2410 ± 0,0042
Aerogel de FLNB secagem supercrítica	27,518 ± 0,472	0,3254 ± 0,0023

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

Os aerogéis sem tratamento químico apresentaram valores de sorção com água que variaram de 33,920 g.g<sup>-1</sup> a 29,883 g.g<sup>-1</sup>, em relação aos aerogéis com tratamento químico os valores variaram de 0,4914 a 0,1729 g.g<sup>-1</sup>, o que indica que o tratamento realizado com o MTMS proporcionou a baixa afinidade do material com a água, também evidenciado pela medida do ângulo de contato da superfície com a água.

### 5.3.9 Ensaio de sorção em meio homogêneo (óleo)

Os resultados obtidos no ensaio de sorção em meio homogêneo (óleo) dos aerogéis com e sem tratamento químico são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio homogêneo ( óleo)

Amostra (Aerogel)	Sorção (g.g <sup>-1</sup> ) sem tratamento químico	Sorção (g.g <sup>-1</sup> ) com tratamento químico
Aerogel de FCB liofilizado	16,869 ± 2,474	19,525 ± 1,062
Aerogel de FCNB liofilizado	20,796 ± 2,80	25,636 ± 1,071
Aerogel de FLNB liofilizado	17,518 ± 2,272	24,030 ± 1,53
Aerogel de FCB secagem supercrítica	15,897 ± 1,814	16,395 ± 1,295
Aerogel de FCNB secagem supercrítica	19,072 ± 1,387	22,336 ± 1,084
Aerogel de FLNB secagem supercrítica	17,401 ± 1,512	20,947 ± 1,530

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

Pela análise ANOVA pode-se concluir que tanto a presença da lignina na amostra, quanto o método de secagem influenciam significativamente na capacidade de sorção dos aerogéis. Em relação a origem da celulose (*Pinus elliotti* ou *Eucalyptus sp*) não ocorreram diferenças significativas, ou seja, os aerogéis FCNB e FLNB não apresentaram diferenças significativas na capacidade de sorção. Para ambos os processos de secagem os aerogéis

provenientes de celulose não branqueada apresentaram maior capacidade de sorção quando comparados aos aerogéis provenientes de celulose branqueada.

A presença da lignina nos aerogéis de celulose não branqueada favoreceu a maior capacidade de sorção, também observada por Payne et al. (2012), que em seus estudos verificaram que a presença de lignina em fibras de celulose resultou em um aumento de 10% na sorção do óleo, atribuindo a maior afinidade da lignina com o óleo devido à sua natureza aromática quando comparada à celulose.

Os aerogéis de FCNB e FLNB apresentaram maior capacidade de sorção bem como possuem as menores densidades, e os aerogéis de FCB, apresentaram a menor quantidade de óleo sorvida e também possuem a maior densidade. Assim, observa-se que quanto menor a densidade do material, maior sua capacidade de sorção. Segundo Rengasamy, Das & Karan (2011), a capacidade de sorção é influenciada pela densidade das fibras. Valores menores de densidade evidenciam menor compactação dos aerogéis e maior disponibilidade de espaços livres para que o óleo seja sorvido para dentro do material.

Em relação aos processos de secagem foi possível observar que os aerogéis obtidos pelo processo de liofilização apresentaram maior capacidade de sorção, em virtude da menor densificação, bem como o não encolhimento da estrutura durante o processo de secagem.

O processo de sorção do óleo em materiais sorventes naturais fibrosos ocorreu em virtude da estrutura micro e macroporosa, bem como a interação inter e intra-fibra do material. (ABDULLAH, RAHMAH & MAN, 2010). Segundo Tansel & Pascual (2011) a sorção do óleo ocorre em três etapas: (I) a difusão das moléculas do óleo na superfície do material sorvente, (II) a retenção do óleo por ação capilar e (III) acúmulo do mesmo na estrutura porosa. A existência de forças capilares sobre o óleo devido à interação da fibra e o óleo bem como a presença de pequenos poros na estrutura dos aerogéis, são essenciais para promover maior capacidade de sorção (RENGASAMY, DAS & KARAN 2011).

Os aerogéis obtidos apresentaram valores próximos aos encontrados por Nguyen et al. (2014), que, em seus estudos, com aerogel de FCB, composto por 2% de celulose FCB, dispersa em 1,9% de hidróxido de sódio e 10% de ureia, encontrou valores próximos a 17,6 g.g<sup>-1</sup> para o ensaio de sorção em meio homogêneo com óleo.

## 5.3.10 Ensaio de sorção rápida em meio heterogêneo (água e óleo)

Os valores de sorção em meio heterogêneo variaram de 15,318 g.g<sup>-1</sup> a 23,493 g.g<sup>-1</sup>, realizado com as três amostras de aerogéis com tratamento químico. Esses valores são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio heterogêneo (água e óleo)

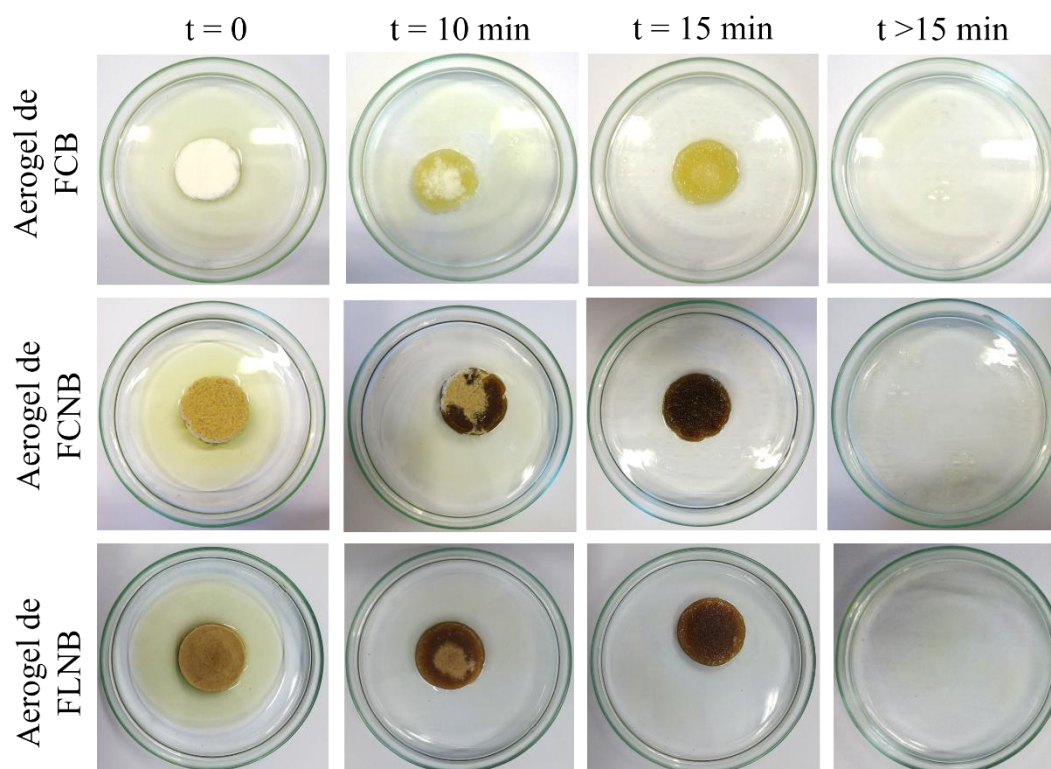
Amostra	Sorção (g.g <sup>-1</sup> )	Eficiência
Aerogel de FCB liofilizado	18,615±0,511	95,33%
Aerogel de FCNB liofilizado	23,493± 0,726	91,64%
Aerogel de FLNB liofilizado	22,924 ± 0,502	95,40%
Aerogel FCB secagem supercrítica	15,318±0,603	93,43%
Aerogel FCNB secagem supercrítica	20,167± 0,415	90,28%
Aerogel FLNB secagem supercrítica	19,188 ± 0,595	91,60%

FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada;  
FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.

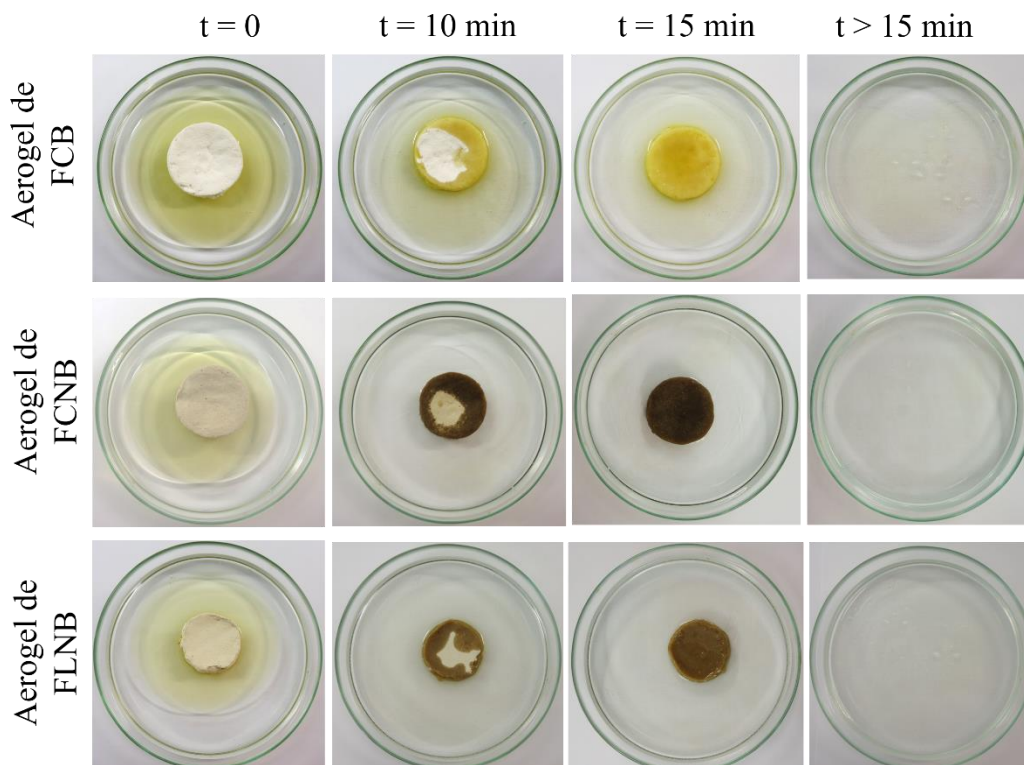
Os aerogéis obtidos nesse trabalho apresentaram percentual de eficiência no processo de sorção do óleo em meio homogêneo superior a 90,28%. Segundo Wahi et al. (2013), o desempenho do processo de sorção do óleo pode ser avaliado considerando a eficiência de remoção em relação ao percentual de óleo removido e a capacidade de sorção do material.

A Figura 33 mostra de forma ilustrativa o ensaio de sorção em meio heterogêneo, com as três amostras do aerogel com tratamento químico obtidas pelo processo de liofilização e a Figura 34 apresenta o ensaio de sorção em meio heterogêneo com os aerogéis com tratamento químico obtidos pelo processo de secagem supercrítica.

Segundo Cervin et al. (2012) o revestimento hidrofóbico proporciona ao aerogel fluotabilidade na água bem como a sorção de líquidos não-polares. A profundidade do tratamento químico realizado é eficiente para tornar os aerogéis permanentemente hidrofóbicos, evidenciado pelo fato do aerogel permanecer flutuando sobre a água mesmo que todo o óleo tenha sido sorvido (AULIN et al., 2010; CERVIN et al., 2012).



**Figura 33.** Fotografias do teste de sorção com os aerogéis obtidos pela liofilização, em função do tempo, em meio heterogêneo. FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.



**Figura 34.** Fotografias do teste de sorção com os aerogéis obtidos pela secagem supercrítica, em função do tempo, em meio heterogêneo. FCB – Celulose fibra curta branqueada; FCNB – Celulose fibra curta não branqueada; FLNB - Celulose fibra longa não branqueada.



Os aerogéis obtidos apresentaram valores próximos a Jin et al. (2015), que em sua pesquisa obteve aerogéis à base de resíduos de jornal, sendo composto por 50,1% de celulose e 18,1% de lignina. Estes autores realizaram um tratamento químico nos aerogéis por deposição a vapor com trimetilclorosilano, para que os mesmos apresentassem características hidrofóbicas. Os aerogéis apresentaram capacidade de sorção que variaram de 11 a 22 g.g<sup>1</sup>, para óleo de motor e solventes orgânicos como clorofórmio.

Em comparação com os valores de Annunciado et al. (2005) os aerogéis obtidos apresentaram valores superiores aos de fibras de coco, serragem e sisal e valores inferiores aos de fibra de paina. Annunciado et al. (2005) avaliaram o desempenho dessas fibras vegetais como materiais sorventes para petróleo, no processo de sorção em meio homogêneo, com utilização de óleo bruto (viscosidade de 34 cp a 20°C e densidade de 0,887 g.cm<sup>-1</sup> a 20°C), após 20 minutos, a fibra de paina apresentou a maior capacidade de sorção de óleo, 79,15 g.g<sup>1</sup>. As fibras de coco, serragem e sisal também foram testadas e suas capacidades de sorção foram de 4,45 g.g<sup>1</sup>, 5,07 g.g<sup>1</sup> e 5,54 g.g<sup>1</sup>, respectivamente. Dong, Cao & Xu (2016) obtiveram um material poroso composto de fibras de paina e fibras de PET, apresentando valores de sorção de 58,5 g.g<sup>1</sup> em óleo motor usado.

Os aerogéis obtidos de FCNB e FLNB em ambos os processos de secagem apresentaram valores superiores de sorção quando comparados aos resultados de Rengasamy, Das & Karan (2011) para fibras de polipropileno. Eles avaliaram o desempenho no processo de sorção em meio homogêneo obtendo valores de 16,2 g.g<sup>-1</sup>, com utilização de um óleo com viscosidade de 117 cp a 20°C.

A utilização de aditivos em trabalhos futuros poderá proporcionar maior capacidade de sorção dos aerogéis de CNFs. Meng et al. (2015), como por exemplo, elaboraram aerogéis de nanofibras de celulose e carbono obtendo aproximadamente 90,10 g.g<sup>-1</sup> de sorção de óleo.



## 6 CONCLUSÃO

O processo de fibrilação foi eficiente para obtenção das suspensões de CNFs nas três amostras de celulose utilizadas. Em comparação com processos químicos, não ocorre à geração de resíduos químicos perigosos, sendo um processo de menor impacto ambiental, com obtenção de uma suspensão homogênea e presença de CNFs.

No processo de obtenção dos aerogéis tanto a característica da fibra (branqueada e não branqueada) quanto o processo de secagem utilizado influenciaram nas propriedades dos aerogéis obtidos, a origem das fibras de celulose (*Pinus elliotti* ou *Eucalyptus sp*) influenciaram na resistência a compressão, entretanto não influenciou na capacidade de sorção dos aerogéis.

Os aerogéis provenientes das suspensões de celulose não branqueadas apresentaram maior resistência a compressão e maior capacidade de sorção de óleo quando comparados aos aerogéis obtidos pela suspensão de CNFs branqueada, o que possibilita a utilização de uma matéria-prima de menor custo para a produção de aerogéis. O aerogel liofilizado de FLNB apresentou a maior resistência à compressão e os aerogéis liofilizados FCNB e FLNB apresentaram as maiores capacidades sorção de óleo.

Os aerogéis em relação a celulose de origem apresentaram menor estabilidade térmica, em virtude de possuírem fibras mais individualizadas e em escala nanométrica, em relação a composição química, os aerogéis apresentaram alterações em relação a celulose de origem somente após a deposição química a vapor com silano.

Os processos de secagem por liofilização e supercrítico foram eficientes para a obtenção de aerogéis com a presença de CNFs, entretanto, observou-se que a liofilização para a obtenção de aerogéis provenientes de suspensões de CNFs, sem a utilização de aditivos, apresenta melhores resultados em relação à densidade aparente, porosidade, resistência a compressão e capacidade de sorção, quando comparado aos aerogéis obtidos pela secagem supercrítica, atribuído ao encolhimento do aerogel no processo de secagem supercrítica.

O processo de tratamento químico por deposição a vapor realizado nos aerogéis foi eficiente, o que possibilitou a seletividade do material em meio heterogêneo, na presença da água e do óleo.

Os aerogéis obtidos nesta pesquisa apresentaram capacidade de sorção iguais e /ou superiores a produtos comerciais destinados a esta aplicação.

## REFERÊNCIAS

AALTONEN, O.; JAUHAINEN, O. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 125-129, 2009.

ABE, K., IWAMOTO, S., & YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. **Biomacromolecules**, v. 8, n.10, p. 3276-3278, 2007.

ABDELWAHED, W.; DEGOBERT, G.; STAINMESSE, S.; FESSI, H. Freeze-drying of nanoparticles: formulation, process and storage considerations. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, p. 1688–1713, 2006.

ABDUL KHALIL, H. P. S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. D. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649– 665, 2014.

ABDULLAH, M. A., RAHMAH, A. U., & MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 683–691, 2010.

AEGERTER, M.A; LEVENTIS, N.; KOEBEL, M. M. **Aerogels Handbook**. Nova York: Springer New York, 2011.

ANP (2015). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2015. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 10 jan. 2016.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1340-1346, 2005.

ASSIS, L.M.; ZAVAREZE, E.R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; SOUZA-SOARES, L. A. Revisão: Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 99-109, 2012.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Atkins: físico-química**, v. 2, 9ª.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

AULIN, C.; NETRVAL, J.; WÅGBERG, L.; LINDSTRÖM, T. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. **Soft Matter**, v. 6, p. 3298-3305, 2010.

BARA, R. P. **Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleos**. 2011. 93f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

BECK, S.; BOUCHARD, J.; BERRY R. Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 5, p. 1486-1494, 2012.

BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos Enzimáticos**, v. 3. São Paulo: Bulcher, 2001.

BRACELPA. Disponível em: <http://bracelpa.org.br/>. Acesso em: 08 jan. 2016.

BRUICE, P. Y. **Fundamentos de química orgânica**, 2º ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014.

CERVIN, N. T.; AULIN, C.; LARSSON, P. T.; WÄGBERG, L. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. **Cellulose**, v. 19, p. 401-410, 2012.

CHANG, C. Y.; ZHANG, L. N. Cellulose-based hydrogels: present status and application prospects. **Carbohydrate Polymers**, v. 84(1), p. 40–53, 2011.

CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; CHEN, P.; ZHANG, M.; HAI, Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804–1811, 2011.

CHEN, Y.; FAN, Y.; GAO, J.; LI, H. Coloring characteristics of in situ lignin during heat treatment. **Wood Science Technology**, v. 46, n. 1, p. 33-40, 2012.

CHEN, W.; LI, Q.; WANG, Y.; YI, X.; ZENG, J.; YU, H.; LIU, Y. LI, J. Comparative study of aerogels obtained from differently prepared nanocellulose fibers. **ChemSusChem**, v. 7, p. 154 – 161, 2014.

CHEN, Z.; HU, T. Q.; JANG, H. F.; GRANT, E. Modification of xylan in alkaline treated bleached hardwood kraft pulps as classified by attenuated total-internal-reflection (ATR) FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, 127, p. 418–426 (2015).

CHIN, S. F. C.; ROMAINORA. N. B.; PANGS.C. Fabrication of hydrophobic and magnetic cellulose aerogel with high oil absorption capacity. **Materials Letters**, v. 115, p. 241–243, 2014.

CUNHA, A. G.; FREIRE, C.; SILVESTRE, A; NETO, C.P.; GANDINI, A.; BELGACEM M. N.; CHAUSSY, D.; BENEVENTI, D. Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas–solid reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, pg 588–595, 2010.

DASH, R.; LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Cellulose nanowhisker foams by freeze casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 789– 792, 2012.

DE ROSA, I.M.; KENNY, J.M.; MANIRUZZAMAN, M.; MONIRUZZAMAN, M.; MONTI, M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI, F. Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres. **Composites Science and Technology**, v. 71, p. 246-254, 2011.

DONG, H.; SNYDERA, J. F.; TRANB, D. T.; LEADOREA, J. L. Hydrogel, aerogel and film of cellulose nanofibrils functionalized with silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 760– 767, 2013.

- DONG, T.; CAO, S.; XU, G. Highly porous oil sorbent based on hollow fibers as the interceptor for oil on static and running water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, n. 7, p. 1-7, 2016.
- DU, A. ZHOU, B.; ZHANG, Z.; SHEN, J. A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel. **Materials**, v. 6, p. 941-968, 2013.
- DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, p. 220-227, 2013.
- DURÁN, N.; MATTOSO, L.H. C.; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artiber, 2006.
- FERRER, A., FILPPONEN, I., RODRÍGUEZ, A., LAINE, J., & ROJAS, O. J. Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. **Bioresource Technology**, n. 125, p. 249–255, 2012.
- GANESAN, K.; DENNSTEDT, A.; BAROWSKI, A.; RATKE, L. Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. **Materials and Design**, v. 92, p. 345–355, 2016.
- GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; CAMINO-REY, M.C.; ALNAIEF, M.; ZETZL, C.; SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO<sub>2</sub>: Effect of extraction time on the end material textural properties. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 297–306, 2012.
- GAVILLON, R.; BUDTOVA, T. Aerocellulose: New highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 269 -277, 2008.
- GILBERT, H. **Cellulosic polymers: blends and composites**, New York: Hanser, 1994.
- GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v.29, n.1, p.129-137, 2005.
- HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.
- HAN, J.; ZHOU, C.; WU, Y.; LIU, F.; WU, Q. Self-Assembling Behavior of Cellulose Nanoparticles during Freeze-Drying: Effect of Suspension Concentration, Particle Size, Crystal Structure, and Surface Charge. **Biomacromolecules**, n. 14, p. 1529–1540, 2013.
- HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBAÑEZ, E. Sub-and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review. **Food chemistry**, v. 98, n. 1, p. 136-148, 2006.
- HOEPFNER, S.; RATKE, L.; MILOW, B. Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels. **Cellulose**, v.15, p. 121–129, 2008.

IBAMA. Disponível em: [www.ibama.gov.br](http://www.ibama.gov.br). Acesso em: 05 de jul. 2015.

IBRAHIM, S.; ANG, H. M.; WANG, S. Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. **Bioresource Technology**, v. 23, p. 5744–5749, 2009.

INNERLOHINGER, J.; WEBER, H. K.; KRAFT, G. Aerocell aerogels from cellulosic materials. **Lenzinger Berichte**, v. 86, p. 137-143, 2006.

IOST, C. A. R.; RAETANO, C. G. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 4, p. 670-680, 2010.

JAVADI, A., ZHENG, Q., PAYEN, F., JAVADI, A., ALTIN, Y., CAI, Z., SABO, R., GONG, S. Polyvinyl Alcohol-Cellulose Nanofibrils-Graphene Oxide Hybrid Organic Aerogels. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, n.5, pg. 5969–5975, 2013.

JIA, X.; CHEN, Y.; SHI, C.; YE, Y.; ABID, M.; JABBAR, S.; WU, T. (2014). Rheological properties of an amorphous cellulose suspension. **Food Hydrocolloids**, v. 39, p. 27–33, 2014.

JIN, H.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S. Nanofibrillar cellulose aerogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 240, p. 63–67, 2004.

JIN, H. KETTUNEN, M.; LAIHO, A.; PYNNÖNEN, H.; JOUNI PALTAKARI, J.; MARMUR, A.; IKKALA, O.; RAS, R. H. A. Superhydrophobic and Superoleophobic Nanocellulose Aerogel Membranes as Bioinspired Cargo Carriers on Water and Oil. **Langmuir**, v. 27(5), p. 1930–1934, 2011.

JIN, C.; HAN, S.; LI, J.; SUN. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste news paper without any pretreatment and their use for absorbents. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 150– 156, 2015.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid Polymer Science**, v. 292, p. 5–31, 2014.

KAMIDE, K. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. [S.l.]: Elsevier, 2005. 652 p.

KARADAGLI, I.; SCHULZ, B.; SCHESTAKOW, M.; MILOW, B.; GRIES, T.; RATKE, L. Production of porous cellulose aerogel fibers by an extrusion process. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 106, p. 105–114, 2015.

KARATUM, O.; STEINER III, S. A.; GRIFFIN, J. S.; SHI, W.; PLATA, D. L. Flexible, Mechanically Durable Aerogel Composites for Oil Capture and Recovery. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 215-224, 2016.

KEERATIURAI, M.; CORREDIG, M. Effect of Dynamic High Pressure Homogenization on the Aggregation State of Soy Protein. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 3556-3562, 2009.

- KETTUNEN, M.; SILVENNOINEN, R. J.; HOUBENOV, N.; NYKÄNEN, A.; RUOKOLAINEN, J.; SAINIO, J.; PORE, V.; KEMELL, M.; ANKERFORS, M.; LINDSTRÖM, T.; RITALA, M.; RAS, R. H. A.; IKKALA, O. Photoswitchable Superabsorbency Based on Nanocellulose Aerogels. **Advanced Functional Materials**, v.21, p. 510–517, 2011.
- KHALIL, H.P.S. A.; BHAT, A.H.; YUSRA, A.F. I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**, 87, 963– 979, 2012.
- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, 3358-3393, 2005.
- KLOCK, U.; MUNIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. **Química da Madeira**. 3ª ed. Curitiba: UFPR, p. 86, 2005.
- KORHONEN, J. T.; HIEKKATAIPALE, P.; MALM, J.; KARPPINEN, M.; IKKALA, O.; RAS, R.H.A. Inorganic hollow nanotube aerogels by atomic layer deposition onto native nanocellulose templates. **ACS Nano**, v. 5(3), p. 1967–1974, 2011.
- KOVALENKO, V. I. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. **Russian Chemical Reviews**, 79, 231 – 241, 2010.
- KUMAR, A.; NEGIL, Y. S.; CHOUDHARY, V.; BHARDWAJ, N. K. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. **Materials**. v. 7, p. 6105-6119, 2014.
- LAVORATTI, A., SCIENZA, L. C., ZATERRA A. J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber / polyester resin composites. **Carbohydrate Polymers**, n.136, p. 1–31, 2016.
- LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 735-764, 2012.
- LEE, J.; DENG, Y. The morphology and mechanical properties of layer structured cellulose microfibril foams from ice-templating methods. **Soft Matter**, n. 7, p. 6034-6040, 2011.
- LIEBERT, T.; HEINZE, T.; EDGAR, K. In Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification. **ACS Symposium Series**; American Chemical Society: Washington, DC, 2010.
- MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, 2ª edição. São Paulo: Bulcher, 1999.
- MENG, Y.; XINZHOU WANG, X.; WUC, Z.; WANG, S.; YOUNG, T. M. Optimization of cellulose nanofibrils carbon aerogel fabrication using response surface methodology. **European Polymer Journal**, v. 73, p. 137–148, 2015.
- MISSOUM, K., BELGACEM, M.N., BRAS, J. Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. **Materials**, n. 6, v. 5, pg. 1745–1766, 2013.

- NAKAGAITO, A.; KONDO, H.; TAKAGI, H. Cellulose nanofiber aerogel production and applications. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 20, p. 1547–1552, 2013.
- NGUYEN, S.T.; FENG, J.; NG, S. K.; WONG, J. P. W.; TAN, V. B. C.; DUONG, H. M. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects**, v. 445, p. 128–134, 2014.
- NUNES, T. F. G. **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- OUDIANI, A. E.; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, F. S. Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1221–1229, 2011.
- OZMEN, N.; ÇETIN, N. S.; TINGAUT, P.; SÈBE, G. Transesterification reaction between acetylated wood and trialkoxysilane coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 570–575, 2007.
- PÄÄKKÖ, M. VAPAAVUORI, J.; SILVENNOINEN, R.; KOSONEN, H.; ANKERFORS, M.; TOM LINDSTRÖM, T.; BERGLUND, L. A.; IKKALA, O. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. **Soft Matter**, v. 4, p. 2492–2499, 2008.
- PAYNE, K. C.; JACKSON, C. D.; AIZPURUA, C. E.; ROJAS, O. J.; HUBBE, M. A. Oil Spills Abatement: Factors Affecting Oil Uptake by Cellulosic Fibers. **Environmental Science & Technology**, n. 46, p. 7725–7730, 2012.
- PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 582–590, 2011.
- PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. **Cellulose**, v. 19 (1), p. 91–102, 2011.
- PENG, Y.; GARDNER, D.J.; HAN, Y.; KIZILTAS, A.; CAI, Z.; TSHABALALA, M.A. Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity. **Cellulose**, v. 20, p. 2379–2392, 2013.
- PENG, N.; WANG, Y.; YEA, Q.; LIANG, L.; AN, Y.; LIB, Q.; CHANG, C. Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 59–64, 2016.
- PEREIRA, F. PAULA, E. L.; MESQUITA, J.P.; LUCAS, A. L.; MANO, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1–11, 200, 2014.

PERRY, R. H.; GREEN, D.H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8° ed. Nova York: McGraw-Hill, 2008.

PIERRE, A.C.; PAJONK, G.M. Chemistry of aerogel sand their applications. **Chem. Rev.** v. 102, n° 11, p. 4243-4265, 2002.

POPESCU, C.-M.; SINGUREL, G.; POPESCU, M.-C.; VASILE, C.; ARGYROPOULOS, D.S.; WILLFOR, S. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 851–857, 2009.

PORTA, G.D.; GAUDIO, D. P.; CICCIO, F.; AQUINO, R.P.; REVERCHON, E. Supercritical drying of alginate beads for the development of aerogel biomaterials: optimization of process parameters and exchange solvents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 12003–12009, 2013.

RENGASAMY, R.S. ; DAS, D.; KARAN, C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. **Journal of Hazardous Materials**, n. 186, p. 526–532, 2011.

SAI, H.; FU, R.; XING, L.; XIANG, J.; LI, Z.; LI, F.; ZHANG, T. Surface modification of bacterial cellulose aerogels' web-like skeleton for oil/water separation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 7373-7381, 2015.

SESCOUSSE, R; BUDTOVA, T. Influence of processing parameters on regeneration kinetics and morphology of porous cellulose from cellulose-NaOH-water solutions. **Cellulose**, v. 6, p. 417–426, 2009.

SEHAQUI, H.; SALAJKOVA, M.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L. A., Mechanical performance tailoring of tough ultra-high porosity foams prepared from cellulose I nanofiber suspensions. **Soft Matter**, v. 6, n. 8, p. 1824-1832, 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

SEHAQUI, H.; MUSHI, N. E.; MORIMUNE, S.; SALAJKOVA, M.; NISHINO, T.; BERGLUND, L. A Cellulose nanofiber orientation in nanopaper and nanocomposites by cold drawing. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4 (2), p.1043–1049, 2012.

SCHIMPER, C.; HAIMER, E.; WENDLAND, M.; POTTHAST A.; ROSENAU1, T; LIEBNER, F. The effect of different process parameters on the properties of cellulose aerogels obtained via the lyocell route. **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 109-117, 2011.

SIRÓ, I., PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SKURTYYS, O.; AGUILERA, J. M. Applications of microfluidic devices in food engineering. **Food Biophysics**, v. 3, n. 1, p. 1-15, 2008.



SPENCE, K. L., VENDITTI, R. A., ROJAS, O. J., HABIBI, Y., PAWLAK, J. J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 1097–1111, 2011.

TAIPINA, M. O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfícies**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química na área Físico-Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

TANOBE, V. O. A. **Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo**. 2007. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

TANSEL, B.; PASCUAL, B. Removal of emulsified fuel oils from brackish and pond water by dissolved air flotation with and without polyelectrolyte use: Pilot-scale investigation for estuarine and near shore applications. **Chemosphere**, v. 85, n. 7, p. 1182–1186, 2011.

TEJADO, A.; ALAM, M. N.; ANTAL, M.; YANG, H.; VENT, T. G. M. D. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. **Cellulose**, v. 19, p. 831-842, 2012.

TONOLLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, p. 80-88, 2012.

WAHI, R.; CHUAH, L. A.; CHOONG, T. S. Y.; NGAINI, Z.; NOUROUZI, M. M. Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. **Separation and Purification Technology**, v. 113, p. 51–63, 2013.

WANG, J., ZHENG, Y., & WANG, A. Coated kapok fiber for removal of spilled oil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 69, n.1-2, p. 91–96, 2013

WU, Z.; LI, C.; LIANG, H.; CHEN, J.; YU, S. Ultralight , Flexible , and Fire-Resistant Carbon Nanofiber Aerogels from Bacterial Cellulose. **Angewandte**, 2997–3001, 2013.

VORONOVA, M. I.; ZAKHAROV, A. G.; KUZNETSOV, O. Y.; SUROV, O. V. The effect of drying technique of nanocellulose dispersions on properties of dried materials. **Materials Letters**, n. 68, p.164–167, 2012.

XIAO, S.; GAO, R.; LU, Y.; LI, J.; SUN, Q. Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles. **Carbohydrate Polymers**, n. 119, p. 202–209, 2015.

XIE, Y., HILL, C.A.S., XIAO, Z., MILITZ, H., MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806-819, 2010.

ZHANG, Y.; NYPELÖ, T.; SALAS, C.; ARBOLEDA, J.; HOEGER, I.C.; ROJAS, O.J. Cellulose Nanofibrils: From Strong Materials to Bioactive Surfaces. **Journal Renewable Materials**, v. 1, n. 3, p. 195-211, 2013.

ZHANG, Z., SÈBE, G., RENTSCH, D., ZIMMERMANN, T., & TINGAUT, P. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 8, p. 2659–2668, 2014.

ZIMMERMANN, T.; BORDEANU, N.; STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1086–1093, 2010.