# OBTENÇÃO DE AEROGÉIS DE NANOCELULOSE NÃO-BRANQUEADA PELO PROCESSO DE SECAGEM SUPERCRÍTICA

Márcia Zanini[1*], Alessandra Lavoratti[2], Jhonattas Muniz de Souza[1], Camila Baldasso[1], Ademir José Zattera[1]

[1] – Programa de Pós-Gradução em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul
[2] – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

*Autor correspondente e-mail: mzanini.marcia@gmail.com
Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - CEP 95070-560 Caxias do Sul - RS – Brasil.

## RESUMO

*A produção de aerogéis a partir de materiais lignocelulósicos, tais como a celulose, torna-se uma alternativa viável e sustentável. Este trabalho visa ao desenvolvimento e à caracterização de aerogéis obtidos de uma suspensão de nanofibras de celulose não branqueada da espécie Eucalyptus sp. produzidos por secagem supercrítica. A nanocelulose foi preparada por fibrilação mecânica de uma suspensão de celulose dispersa em água destilada. Foi realizada troca de solvente para álcool e em seguida foi feito o processo de secagem supercrítica. Os processos de fibrilação e secagem foram eficientes para a obtenção de um aerogel com presença de fibras na escala nanométrica, com dimensões de 40 a 75 nm. O aerogel apresentou porosidade de 81,7% e densidade aparente de 0,0343 g.cm-³. Na análise termogravimétrica, as taxas máximas de degradação térmica obtidas para a celulose e para o aerogel foram de 347°C e 345°C, respectivamente.*

**Palavras-chaves**: nanofibras de celulose, fibrilação mecânica, secagem supercrítica, aerogel.

## INTRODUÇÃO

O termo aerogel foi utilizado pela primeira vez em 1932, desenvolvido por Kistler, e foi obtido 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 a retração do material, 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 [1,2].

Kistler identificou potenciais aplicações industriais para os aerogéis, como catalisadores, agente espessante, materiais isolantes e materiais repelentes de água quando eram hidrofóbicos. O autor também depositou uma patente utilizada na produção industrial de aerogéis de sílica em pó, comercializada no início dos anos de 1940 sob 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 [1].

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 dióxido de carbono ($CO_2$) 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 (73,86 bar), proporcionando facilidades nas condições de operações dos equipamentos, e evita a degradação da celulose durante o processo. O líquido na amostra deve ser miscível com o $CO_2$, pois ao ser injetado no sistema e subsequentemente levado ao estado de fluido supercrítico, este proporciona a secagem do material por despressurização lenta [3], originando materiais altamente porosos e de baixa densidade.

Segundo os autores Khalil, Bhat & Yusra [4], é importante que o desenvolvimento de novos materiais, produtos e processos sejam baseados nos conceitos de sustentabilidade, eco-eficiência, indústria ecológica e química verde. Visando estes conceitos, a utilização de um material de fonte renovável, como fibras de celulose, para a elaboração de aerogéis é promissora.

Diversas pesquisas já foram publicadas em relação à obtenção e caracterização de aerogéis provenientes de celulose com utilização de solventes. O principal diferencial deste trabalho ainda não relatado é a elaboração de aerogéis a partir de uma suspensão de nanofibras de celulose não branqueada da espécie *Eucalyptus* sp. sem adição de solventes para geleificação, e obtidos por secagem supercrítica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento dos aerogéis foram: celulose não branqueada *Eucalyptus sp*, (Klabin Papel e Celulose, SC), álcool etílico P.A da empresa Neon (São Paulo, SP), e dióxido de carbono líquido 99% da empresa White Martins (Caxias do Sul, RS).

### Métodos

Para o desenvolvimento dos aerogéis, inicialmente foi preparada uma suspensão com água destilada e celulose com concentração de 3% (m/v). A suspensão foi submetida ao processo de fibrilação mecânica, em um moinho de pedras (marca Masuko Sangyo, modelo MKCA6-2J). A suspensão foi recirculada com auxílio de uma bomba centrífuga de rotor aberto, durante 5 horas, e as pedras de moagem foram mantidas a uma rotação de 2500 rpm.

Antes do processo de secagem supercrítica por $CO_2$ foi necessário realizar a troca do solvente (água) por álcool, conforme metodologia de Lavoratti, Scienza & Zattera [5]. O processo de secagem foi realizado em um sistema de extração de fluidos supercríticos SFT-150, da empresa *Supercritical Fluid Technologies*.

Após a troca do solvente, a suspensão foi acondicionada no vaso de pressão adaptado do extrator com volume de 60 mL. O sistema foi fechado, ajustado a pressão e temperatura para condições supercríticas do $CO_2$ e etanol - 85 bar e 43ºC, respectivamente. O processo foi realizado em duas etapas, sendo a primeira etapa o processo estático, no qual a amostra permaneceu durante duas horas em contato com o fluido supercrítico, e a segunda etapa o processo dinâmico, com fluxo contínuo de $CO_2$ durante cinco horas. Após, a despressurização foi realizada em taxas lentas, reguladas manualmente a uma taxa de 0,5 $bar.min^{-1}$. No momento em que a pressão ambiente foi atingida, o recipiente foi resfriado a temperatura ambiente, e em seguida aberto.

A Figura 1 ilustra o processo de desenvolvimento dos aerogéis realizado.

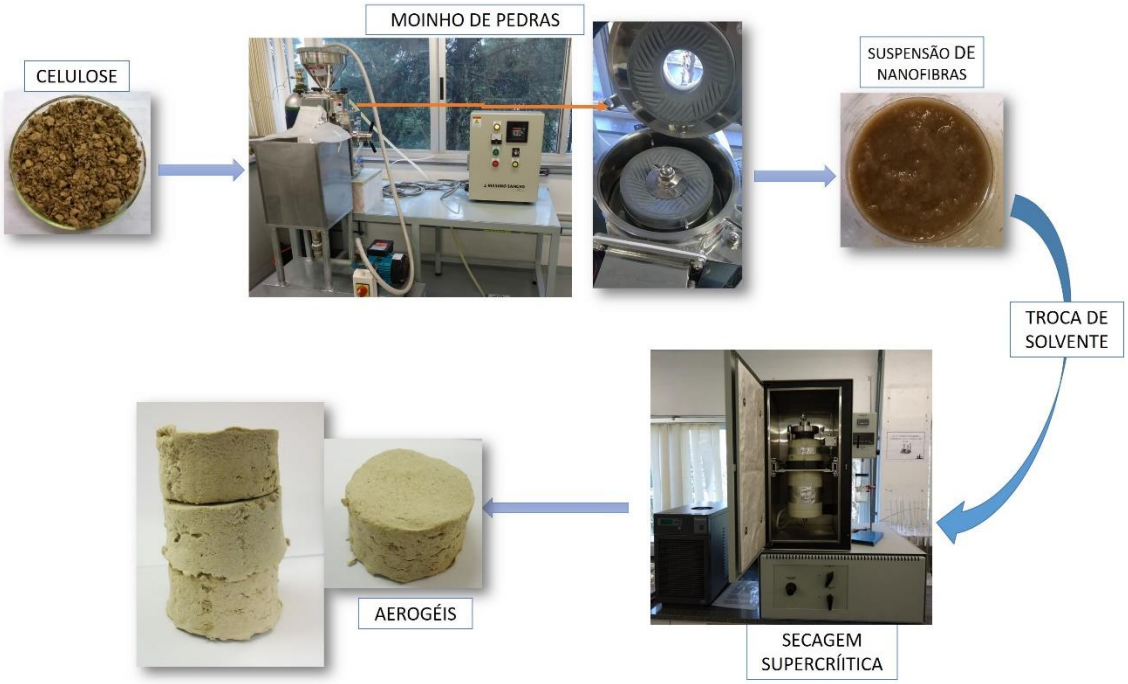


**Figura 1.** Processo de desenvolvimento dos aerogéis.

## Caracterização

A densidade aparente dos aerogéis foi quantificada conforme adaptação da norma ASTM D3575, calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra.

A porosidade dos aerogéis foi determinada pela da Equação (A), conforme metodologia de Sehaqui et al. [6], a qual relaciona a densidade da celulose e do aerogel obtido.

$$\text{Porosidade } (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{aerogel}}{\rho_{celulose}}\right) x\ 100 \qquad \text{(A)}$$

sendo: $\rho_{aerogel}$ = densidade do aerogel e $\rho_{celulose}$ = densidade da celulose.

A caracterização morfológica dos aerogéis e visualização do diâmetro das fibras foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-MEV), modelo Mira 3, da marca Tescan.

As análises de FTIR foram realizadas pelo método de refletância total atenuada (ATR), em equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, com número de onda compreendido entre 4000 $cm^{-1}$ a 400 $cm^{-1}$.

Para avaliação da estabilidade térmica foram realizadas análises termogravimétricas, em equipamento Shimadzu TGA-50, com atmosfera de $N_2$ e fluxo de 50 $mL.min^{-1}$. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°$C.min^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 25 a 900°C. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os aerogéis obtidos apresentaram encolhimento em relação ao volume inicial das suspensões de CNFs de 12,18 ± 1,31%, adquirindo o formato do molde cilíndrico utilizado, que pode ser visualizado na Figura 2. Este comportamento também foi observado por Karadagli et al. [7] e Ganesan et al. [8], que verificaram um encolhimento de 15% e 18,2%, respectivamente, durante o processo de secagem supercrítica de aerogéis sintetizados a partir de celulose microcristalina dissolvida em solução de tiocianato de cálcio tetrahidratado.

**Figura 2.** Imagens fotográficas da suspensão antes do processo de secagem e do aerogel obtido.

O processo de secagem supercrítica impede a formação da fase líquido-vapor nos poros do gel, evitando a formação de gradiente de pressão capilar nas paredes dos mesmos e proporcionando a obtenção de uma estrutura porosa. O fluído supercrítico pode ser extraído na forma de gás, permitindo obtenção de um material com espaços vazios e fibras individualizadas em sua maioria, preservando as dimensões nanométricas das mesmas. [1].

Na Tabela 1 são apresentados os valores da densidade aparente da amostra inicial da celulose e dos aerogéis obtidos, bem como a porosidade dos aerogéis.

**Tabela 1.** Densidade aparente das amostras de iniciais de celulose e dos aerogéis, e porosidade dos aerogéis

| Amostra | Densidade (g.cm$^{-3}$) | Porosidade (%) |
|---|---|---|
| Celulose | 0,198 ± 0,010 | - |
| Aerogéis | 0,0343 ± 0,0013 | 81,7%± 0,8 |

O processo de fibrilação e a secagem supercrítica proporcionaram a diminuição da densidade aparente, quando comparado à densidade do aerogel com a celulose de origem. A porosidade relaciona a densidade do aerogel e da celulose, sendo que os aerogéis obtidos apresentaram valores de 81,7%.

Os valores obtidos em relação à densidade e porosidade dos aerogéis são promissores para uma possível aplicação como sorventes, pois segundo Zhang et al. [2], o aerogel se torna interessante como sorvente quando a densidade é baixa, com valores de 0,004 a 0,5 g.cm$^{-3}$ e porosidade acima de 80%.

A Figura 3 apresenta as microscopias obtidas por FEG-MEV da amostra inicial de celulose, com ampliação de 150 vezes e 1000 vezes. Observa-se um conjunto de fibras compactadas em escala micrométrica, filamentos longos e estruturas lineares, provenientes de ligações de hidrogênio intramoleculares, resultando em um polímero de cadeia linear e rígido [9,10].

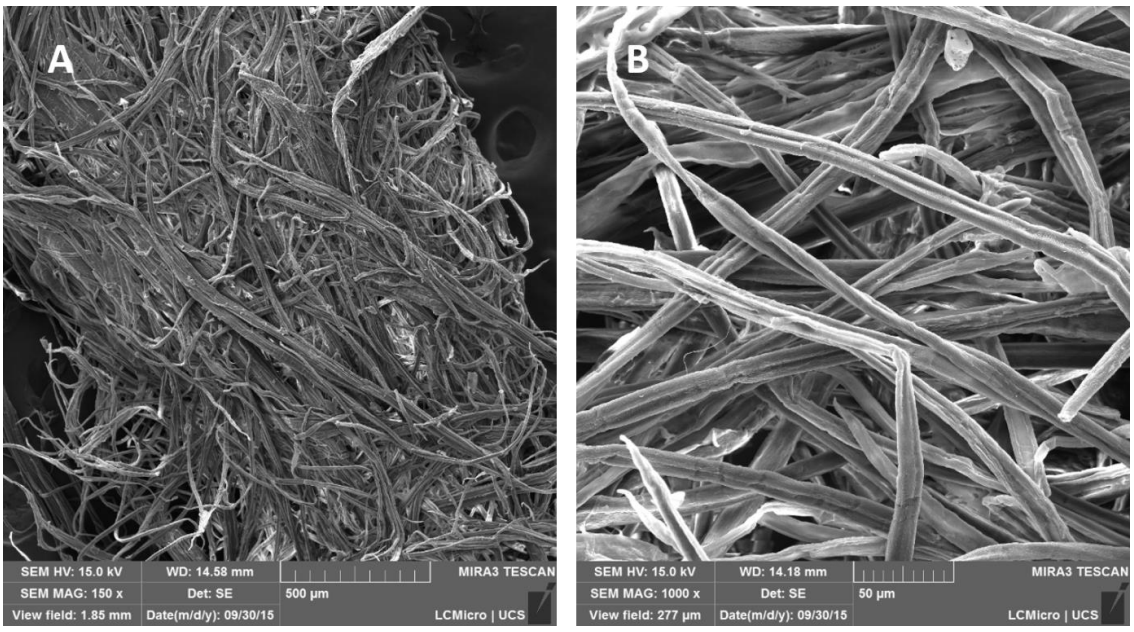


**Figura 3.** Micrografias da celulose fibra curta não branqueada: A) ampliação original de 150 vezes; B) ampliação original de 1000 vezes.

A Figura 4(A) mostra a micrografia obtida do aerogel, com ampliação de 150 vezes, na qual é possível visualizar a estrutura macroscópica do mesmo. A Figura 4(B), com ampliação de 50.000 vezes, mostra a existência de fibras na escala nanométrica.

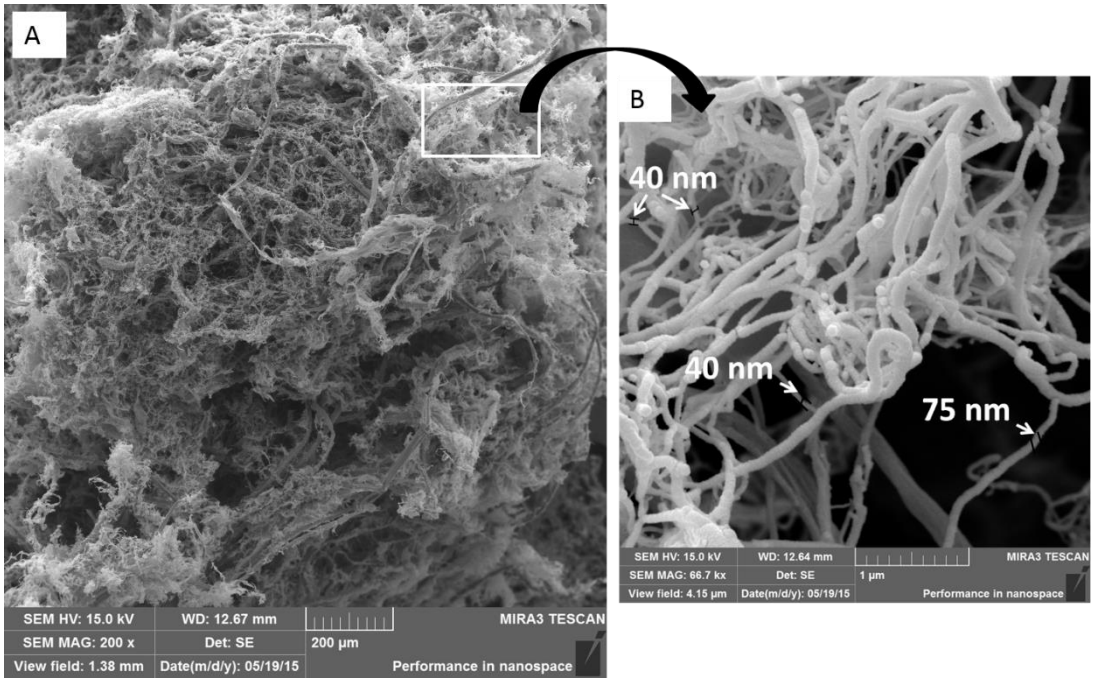


**Figura 4.** Micrografias do aerogel de celulose fibra curta não branqueada: A) ampliação original de 150 vezes; B) ampliação original de 50000 vezes.

Nas micrografias dos aerogéis obtidos pelo processo de secagem supercrítica observa-se uma microestrutura tridimensional porosa formada por nanofibras orientadas aleatoriamente, com formação de espaços vazios. Assim, denota-se uma eliminação eficaz do solvente, preservando a nanoestrutura da suspensão. O mesmo comportamento foi relatado por Karadagli et al. [7].

Para que ocorra a troca de solvente é necessário que a temperatura e pressão estejam acima do ponto crítico do gás utilizado. A secagem supercrítica conduz à presença de misturas de fluídos supercríticos nos poros da suspensão, sem vestígios de qualquer fase líquida, evitando a presença de tensões superficiais intermediárias da transição líquido-vapor, impedindo que ocorra o colapso da estrutura durante a eliminação do solvente [11]. O álcool presente nas suspensões é facilmente extraído pelo $CO_2$ no estado supercrítico devido à elevada solubilidade e

o baixo ponto crítico da mistura etanol-$CO_2$.

A Figura 5 mostra os espectros no infravermelho da amostra inicial de celulose e do aerogel obtidos pela análise de FTIR.

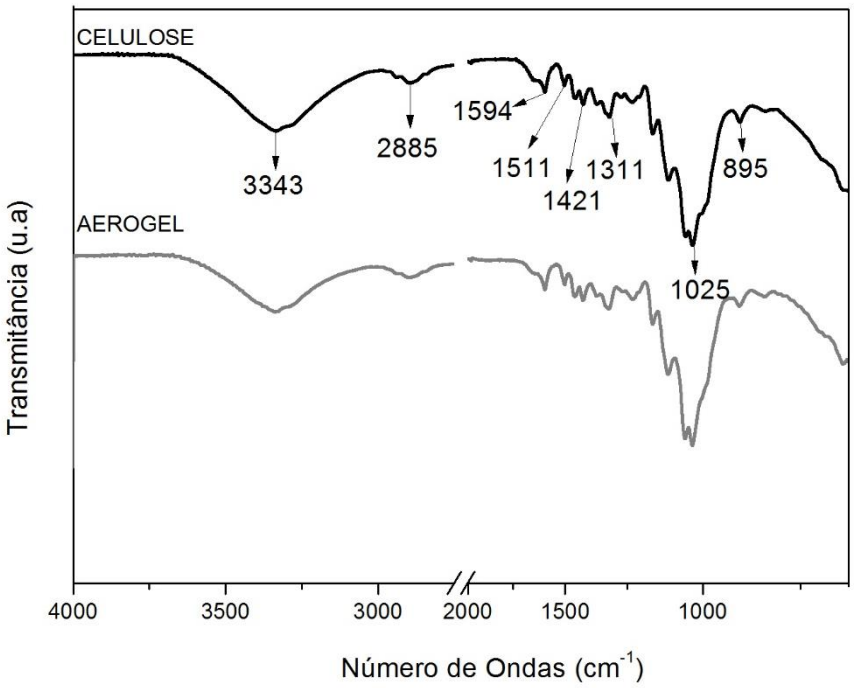


**Figura 5**. Espectros de FTIR da amostra inicial de celulose e do aerogel.

A Tabela 2 apresenta as principais bandas e eventos correspondentes.

**Tabela 2.** Atribuição das bandas de FTIR da amostra inicial de celulose e o aerogel.

| Número de onda ($cm^{-1}$) | Atribuições correspondentes | Referência |
|---|---|---|
| 3343 $cm^{-1}$ | Estiramento da ligação O-H | 12, 13 |
| 2885 $cm^{-1}$ | Estiramento da ligação C-H | 14, 5 |
| 1594 $cm^{-1}$ | Estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos da lignina | 12 |
| 1511 $cm^{-1}$ | Estiramento das ligações C-O dos anéis aromáticos da lignina | 12,13 |
| 1421 $cm^{-1}$ | Deformação da ligação simétrica dos grupos de $CH_2$ | 12. |
| 1311 $cm^{-1}$ | Deformação das ligações dos grupos C-H e C-O dos anéis aromáticos dos polissacarídeos | 14,5. |
| 1025 $cm^{-1}$ | Estiramento das ligações dos grupos C-O | 15. |
| 895 $cm^{-1}$ | Ligações β-glicosídicas entre os monossacarídeos da celulose | 5. |

Dessa forma, com base na análise dos espectros obtidos, observa-se que não ocorreu alteração química do aerogel quando comparado em relação à celulose de origem.

A Figura 6 apresenta os termogramas obtidos da amostra inicial da celulose e de seu aerogel. Pode-se observar que houve uma diminuição da estabilidade térmica dos aerogéis quando comparados à celulose de origem. O processo de fibrilação mecânica, nesse caso, proporciona a obtenção de fibras com tamanhos menores e, consequentemente, maior área superficial. Esse resultado também foi encontrado por Peng et al. [16] e Lavoratti, Scienza & Zaterra [5].

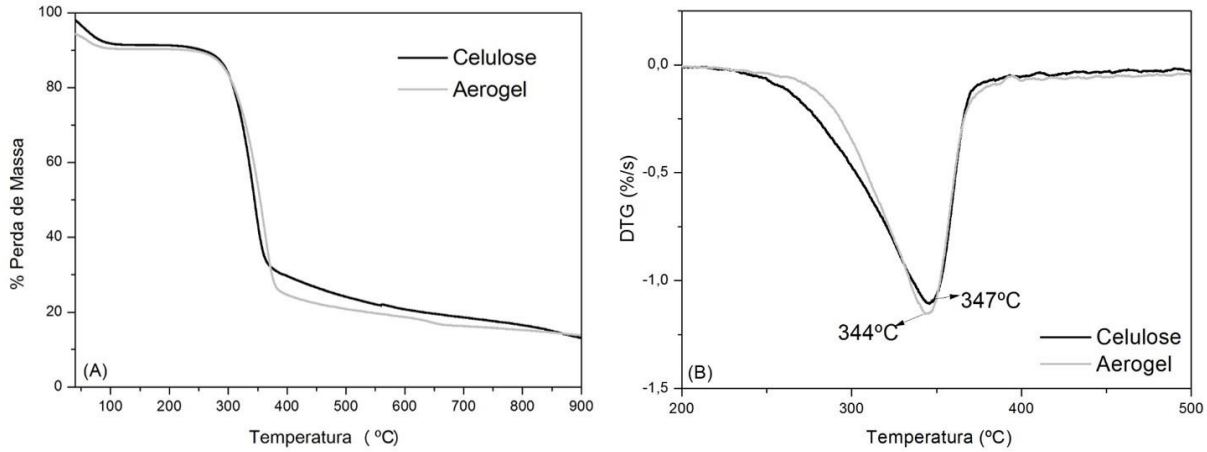


**Figura 6.** Análise termogravimétrica e primeira derivada da perda de massa da amostra inicial de celulose e do aerogel obtido.

Nos termogramas observa-se a ocorrência de três principais eventos de perda de massa, sendo o primeiro evento relacionado à perda da umidade devido à evaporação da água presente nas amostras, com faixa temperatura de 25ºC até 100ºC [16,13].

O segundo evento expressa o maior percentual de perda de massa, acontecendo na faixa de temperatura que se inicia entre 220ºC a 230ºC e termina entre 380ºC e 390ºC, e está relacionada a despolimerização da celulose, resultando na formação de voláteis.

O terceiro evento expressa a decomposição térmica da celulose, ocorrendo na faixa de temperatura acima de 390ºC [15,16]. Os resultados obtidos nos três eventos para amostra inicial de celulose e seu aerogel são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** 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) |
| Celulose | 35-100 | 8,2 | 220-390 | 61 | 13,1 |
| Aerogel | 35-100 | 7,9 | 220-390 | 66 | 13,0 |

## CONCLUSÃO

Foi possível a obtenção de aerogéis de nanofibras de celulose não-branqueada pelo método proposto. O processo de fibrilação mecânica foi eficiente para obtenção da suspensão de nanofibras de celulose. Em comparação com processos químicos, tais como a hidrólise ácida, não ocorre à geração de resíduos químicos perigosos, sendo um processo de menor impacto ambiental.

Em relação à celulose de origem, os aerogéis apresentaram menor densidade e menor estabilidade térmica, em virtude de possuírem fibras mais individualizadas e em escala nanométrica. Em relação a composição química, os aerogéis não apresentaram alterações em comparação com a celulose de origem. Assim, os processos de fibrilação mecânica e secagem supercrítica mostram-se uma alternativa viável e ecologicamente correta para a produção de aerogéis de nanocelulose.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Secretaria da Ciência, Inovação e Desenvolvimento do Rio Grande do Sul (SCT/RS) pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

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

2. 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.

3. 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 Materals and Interfaces, v. 4 (2), p.1043–1049, 2012.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. PÄÄKKÖ, M. VAPAAVUORI, J.; SILVENNOINEN, R.; KOSONEN, H.; ANKERFORS, M.; TOM LINDSTRÖM, T.; BERGLUNDC, 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.

11. GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; CAMINO-REY, M.C.; ALNAIEF, M.; ZETZL, C.; SMIRNOVA, I. Supercritical drying of aerogels using CO 2: Effect of extraction time on the end material textural properties. Journal of Supercritical Fluids, v. 66, p. 297–306, 2012.

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

13. 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.

14. KUMAR, A.; NEGIL, Y. S.; CHOUDHARY, V.; BHARDWAJ, N. K. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. Materials. v. 7, p. 6105-6119, 2014.

15. 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.

16. 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.

## OBTAINING UNBLEACHED NANOCELLULOSE AEROGELS BY A SUPERCRITICAL DRYING PROCESS

## ABSTRACT

The production of aerogels from lignocellulosic materials, such as cellulose, is a viable and sustainable alternative. Thus, this work aims to develop and characterize aerogels obtained from an unbleached cellulose nanofiber suspension from Eucaluptus sp. produced by supercritical drying. The suspension was prepared by mechanical fibrillation of a cellulose suspension in distilled water. Solvent exchange to alcohol was performed, and supercritical drying was done after. The fibrillation and drying processes employed were efficient to obtain aerogels with fibers in the nanometric scale, with dimensions ranging from 40 to 75 nm. The aerogels had a porosity of 81.7% and apparent density of 0.0343 $g.cm^{-3}$. In thermogravimetric analysis, the maximum thermal degradation temperatures obtained for the original cellulose and the aerogels were 347°C and 345°C, respectively.

**Key-words: cellulose nanofibers, mechanical fibrillation, supercritical drying, aerogel.**