



AEROGÉIS DE NANOCELULOSE A PARTIR DE RESÍDUOS DE EUCALIPTO ISOLADA POR ISOLAMENTO MECÂNICO COMBINATÓRIO

Paulo H. Camani¹, Derval S. Rosa^{1*}

1 – Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS). Universidade Federal do ABC (UFABC). Av. dos Estados, 5001 - Bangú, Santo André, 09210-580, SP.

*derval.rosa@ufabc.edu.br / dervalrosa@yahoo.com.br

RESUMO

Aerogéis de polissacarídeos como a nanocelulose são promissores devido a sua baixa densidade, resistência mecânica, e biodegradabilidade. Logo, este trabalho investigou aerogéis de nanocelulose, que foram preparados a partir de nanocelulose isolada por métodos mecânicos combinados oriundos de resíduos de eucalipto, e obtidos por reticulação e secagem freeze-drying. A nanocelulose foi obtida por pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, seguidos por métodos mecânicos combinatórios. Por fim, a nanocelulose obtida pelos resíduos de eucalipto foram empregados na síntese de aerogéis de nanocelulose por reticulação utilizando epicloridrina, seguida de secagem por liofilização/freeze-drying. Primeiramente, nanoestruturas de celulose foram obtidas das amostras de fibra pré-tratada por métodos mecânicos combinatórios, em que obteve uma elevada cristalinidade (77,0 %), menor tamanho médio de partículas (581 ± 173 nm) e rendimento mássico de cerca de 80 %. A partir da nanocelulose extraída, a metodologia de obtenção de aerogéis por reticulação utilizando epicloridrina e secagem via freeze-drying foi desenvolvida. Dessa maneira, uma avaliação prévia, definiu-se que os aerogéis de celulose homogeneizada em solução de NaOH/ureia, neutralizados via solução ácida de HCl e utilizando a ultrassonificação de 20 minutos com agitação de 1 hora para amostras de 40 mL obteve uma estrutura densa e estável, com pouca taxa de encolhimento (19,2 %), elevada porosidade (95,3 %), e baixíssima densidade ($0,1 \text{ g.cm}^{-3}$). Além disso, um menor tamanho médio de poros (21 μm) e uma menor absorção de água (9,5 g.g^{-1}). Isso mostra que pode haver uma área superficial elevada, para aplicações ambientais. Portanto, esses resultados mostram que o uso de nanocelulose oriunda de biomassa, bem como dispersão das nanofibrilas em NaOH/ureia possibilitou a síntese de um aerogel de nanocelulose obtida com elevada porosidade, baixíssima densidade, menores tamanhos de poros, e mais homogêneos, além de pouca taxa de encolhimento, e com uma absorção de água devido a estrutura hidrofílica da nanocelulose.

Palavras-chave: aerogéis; reticulação; freeze-drying; nanoestruturas de celulose; resíduos de eucalipto.

INTRODUÇÃO

Aerogéis são estruturas altamente porosas, que são formados por uma rede tridimensional interconectada, com elevada porosidade e tamanhos de poros variando da escala nanométrica à macrométrica ⁽¹⁾. Avaliando a matéria prima para a síntese de aerogéis, os poliméricos tendem a apresentar melhores propriedades mecânicas somadas com elevada condutividade térmica e baixas áreas superficiais ⁽²⁾. Contudo, os aerogéis oriundos de polissacarídeos, como amido, quitosana, celulose e afins são estruturas versáteis, biocompatíveis, biodegradáveis, e

ambientalmente amigáveis⁽³⁾. A celulose é um polissacarídeo que está em constante estudo e ascensão devido a sua versatilidade de matérias-primas, dimensão e processamento. Quanto a nanocelulose, a sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, sustentabilidade, baixa densidade (0,001-0,1 g.cm⁻³), elevada porosidade (93,8-99,9 %) e área superficial específica torna esses aerogéis altamente promissores devido a estas características^(4,5,6). Por conseguinte, o uso de nanocelulose a partir de biomassas lignocelulósicas é encorajado por agregar valor ao resíduo, cujos resíduos florestais e da agricultura são alguns exemplos desses materiais⁽⁷⁾. Por serem biodegradáveis, ecologicamente amigáveis e apresentarem propriedades mecânicas robustas, são materiais com excelentes características para o desenvolvimento da nanocelulose, bem como de aerogéis⁽⁸⁾. Este trabalho investigou a síntese de aerogéis de nanocelulose a partir de resíduos de eucalipto, isolamento por métodos mecânicos combinados e síntese de aerogéis por reticulação e secagem *freeze-drying*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Isolamento de Nanoestruturas de Celulose e Síntese de Aerogéis de Nanocelulose

Para o isolamento das nanoestruturas de celulose, primeiramente o resíduo de serragem de eucalipto foi submetido a pré-tratamentos assistidos por micro-ondas, em que se aplicou a mercerização com hidróxido de sódio, seguido de branqueamento com peróxido de hidrogênio⁽⁷⁾. Após a obtenção das fibras pré-tratadas, estas foram submetidas à duas metodologias mecânicas subsequentes para o isolamento das nanoestruturas de celulose. 2 % (m/m) das fibras pré-tratadas foram dispersas em solução aquosa e submetidas primeiramente à homogeneização a altas taxas de cisalhamento, utilizando Ultra-Turrax (Modelo T 25 digital, IKA) à 10.000 rpm por 20 minutos⁽⁹⁾. A mesma solução foi levada à ultrassonificação, realizada em um ultrassom de alta intensidade SONIC-750W, Vibracell, Sonics (MRC Ltda, Holon, Israel), empregando potência de 100 KJ, frequência de 70 % à 60 °C, durante 30 e 60 minutos⁽¹⁰⁾. Foram preparadas a nanocelulose em duplicata. Portanto, para a síntese dos aerogéis de nanocelulose, 6 g de nanocelulose foram homogeneizadas em 40 mL de uma solução alcalina de NaOH (3,4 g) e ureia (6,0 g) pré-resfriada à -12 °C utilizando banho de gelo. A solução foi mantida em baixas temperaturas (entre 0 e -12 °C) até completa homogeneização da celulose, que em seguida recebeu volumes de 1 mL de epiclorigrina pura, sendo novamente homogeneizadas. As misturas foram ultrassonificadas utilizando um ultrassom de alta intensidade (Sonics 750 W, Vibracell, Sonics) por 10 e 20 min, em uma potência de 100 kJ, com amplitude de 40 % e em seguida submetidas em agitação mecânica por 1 h. A dispersão homogeneizada descansou por 3 h. As dispersões resultantes foram neutralizadas com solução ácida de HCl (10 mol.L⁻¹), ajustando o pH das amostras. As soluções coloidais resultantes foram congelados em moldes a -6 °C durante 24 h, e levados para liofilização (*freeze-drying*) à -98°C durante 48 h, utilizando um liofilizador (Lyophilizer Liotop K105) para obter os aerogéis de nanocelulose. Após a liofilização dos aerogéis de nanocelulose, as amostras foram imersas em água destilada por três vezes para remoção do agente reticulante em excesso⁽¹¹⁾.

Caracterizações dos aerogéis de nanocelulose

O aspecto visual dos aerogéis de nanocelulose foi avaliado a partir de imagens obtidas por uma câmera Xiaomi Technology Co. Ltd (Haidian District, Pequim, China). A taxa de encolhimento (*shrinkage*) (%) é dada pela variação de dimensões do hidrogel e do aerogel após secagem⁽¹²⁾. As medidas do diâmetro dos aerogéis foi realizada em quadruplicatas, com auxílio de um paquímetro digital, mensurando-os em milímetros (mm). Para avaliação da densidade relativa e percentual de porosidade, os aerogéis de nanocelulose foram cortados em forma cilíndrica, e a densidade do aerogel foi calculada utilizando a massa da amostra obtida e o volume, considerando a amostra como um cilindro perfeito⁽¹³⁾. O percentual de porosidade foram avaliados aplicando a 1 subtraindo da razão entre a densidade do aerogel e a densidade teórica

da nanocelulose ⁽¹⁴⁾. A densidade teórica da nanocelulose é $1,59 \text{ g.cm}^{-3}$. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para avaliar a morfologia superficial, a estrutura dos poros, bem como o tamanho de poros dos aerogéis de nanocelulose. Para este ensaio, um microscópio FEI Quanta 250 (Thermo Fisher Scientific, Hillsboro, Oregon, USA), com uma tensão de aceleração de 20 kV foi empregado. Logo, o preparo das amostras consistiu na fratura criogênica, seguida de fixação em porta amostra de alumínio, e revestimento camada de ouro de espessura de 25 nm. A absorção de água foi monitorada gravimetricamente em diferentes tempos (1, 2, 4, 6 e 24 horas) ⁽¹⁵⁾. Para preparação do ensaio, cerca de 500 mg de aerogéis de amido ou de nanocelulose secos foram colocados em um recipiente com 25 mL de água destilada em temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A nanocelulose isolada pelo método mecânico combinatório a partir do resíduo de eucalipto pré-tratado pela mercerização e branqueamento assistidos por micro-ondas obteve uma elevada cristalinidade (77,0 %), menor tamanho médio de partículas ($581 \pm 173 \text{ nm}$), e rendimento mássico de cerca de 80 %. Esses valores indicam que foi alcançada a obtenção de nanocelulose com elevada cristalinidade, menor tamanho de poros, e um rendimento promissor ⁽¹⁶⁾.

Após o isolamento da nanocelulose, estas nanopartículas foram aplicadas na síntese de aerogéis. Logo, uma estrutura de aerogel interconectada estável, densa e continua foi alcançada ⁽¹⁷⁾, para os aerogéis de nanocelulose, como observado na Figura 1.a. Além da estrutura estável e densa obtida, uma taxa de encolhimento aceitável para um aerogel é de 25 % ⁽¹⁸⁾, logo, o aerogel desenvolvido neste trabalho teve uma taxa de encolhimento de $19,2 \pm 2,2 \%$, ou seja, 5,8 % menor do que a taxa de encolhimento aceitável, mostrando menos impacto do processo de secagem *freeze-drying*, bem como a estabilidade da estrutura reticulada do aerogel.

Em relação a sua morfologia, uma morfologia extremamente porosa foi alcançada, com poros de diferentes tamanhos (Figura 1.a), nas quais todas as amostras apresentaram macroporos ($< 50 \text{ nm}$) ⁽¹⁹⁾.

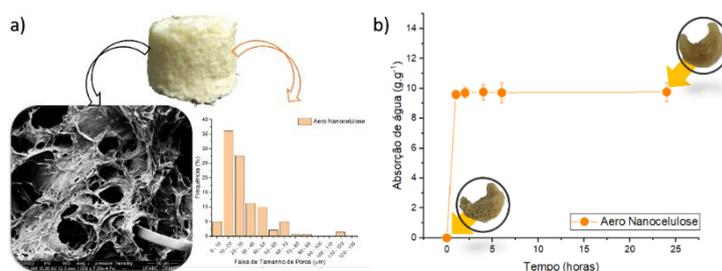


Figura 1: a) Aspecto visual, morfologia e distribuição de tamanho de poros do aerogel de nanocelulose e b) absorção de água, respectivamente.

Além da estrutura macroporosa dos aerogéis, o tamanho médio de poros (Tabela 1) alcançou valor de $21 \pm 7 \mu\text{m}$, mostrando que o emprego da solução de ureia/NaOH gerou uma morfologia fibrosa unidimensional, resultando em tamanhos menores de poros, mais com maior regularidade ⁽²⁰⁾. Além disso, observando a distribuição de tamanho de poros pelo histograma da Figura 1.a, observa-se uma tendência para tamanhos de poros entre 10 e 30 μm .

Tabela 1: Valores de densidade aparente, porosidade e tamanho médio de poros.

	Densidade Aparente (g.cm^{-3})	Porosidade (%)	Tamanho Médio de poros (μm)
Aero Nanocelulose	$0,10 \pm 0,03$	95 ± 2	21 ± 7

Devido a formação de uma estrutura porosa, uma baixíssima densidade aparente dos aerogéis é um de seus principais aspectos. Ao encontro deste aspecto, o aerogel de nanocelulose obteve

uma densidade aparente de $0,10 \pm 0,03 \text{ g.cm}^{-3}$, promovendo uma porosidade (%) de $95 \pm 2 \%$, como mostrado na Tabela 1. Este resultado corrobora com a densidade acima de $0,1 \text{ g.cm}^{-3}$, encontrada por Zhu e colaboradores (2018), devido a uma estrutura mais compacta, sem a incidência de efeitos de encolhimento ⁽²¹⁾. Chen e colaboradores também mostram que a faixa de densidade aparente dos aerogéis de nanocelulose é de $0,001\text{-}0,1 \text{ g.cm}^{-3}$, em que mostra uma baixíssima densidade e uma elevada porosidade, possibilitando melhores aplicações estruturais, bem como possibilidade de aplicação que exija alta porosidade e baixa densidade ⁽⁶⁾. Ainda a absorção de água alcançou $9,5 \pm 0,3 \text{ g.g}^{-1}$, possivelmente devido a porosidade do material, bem como a hidrofiliabilidade intrínseca da estrutura da celulose ⁽²²⁾. Chen e colaboradores mostram que a absorção de água tende a ser até 100 g.g^{-1} , logo observa-se que o aerogel em questão não possui uma elevada absorção de água ⁽⁶⁾.

CONCLUSÕES

Um aerogel com estrutura estável e densa foi observado. Além disso, uma baixíssima densidade aparente ($0,1 \text{ g.cm}^{-3}$), elevada porosidade (95 %) e pouca taxa de encolhimento (19,2 %) foram alcançadas, sendo promissoras para uma aplicação que exija estabilidade dimensional e elevada porosidade. Concomitante a elevada porosidade encontrada, uma estrutura macroporosa e com tamanho médio de poros com $21 \mu\text{m}$ foi obtido. Isso mostra que pode haver uma área superficial elevada, para aplicações ambientais. E ainda uma baixa absorção de água de $9,5 \text{ g.g}^{-1}$ foi encontrada perante a aerogéis de nanocelulose descritos na literatura.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2020/13703-3 e 2019/16301-6) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (305819/2017-8).

REFERÊNCIAS

1. FENG, Junzong et al. Printed aerogels: Chemistry, processing, and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 50, n. 6, p. 3842-3888, 2021.
2. ZHAO, S. et al. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 57, n. 26, p. 7580-7608, 2018.
3. CAO, M. et al. Fully biomass-based aerogels with ultrahigh mechanical modulus, enhanced flame retardancy, and great thermal insulation applications. *Composites Part B: Engineering*, v. 225, 2021.
4. BUDTOVA, T. Cellulose II aerogels: a review. *Cellulose*, v. 26, n. 1, p. 81-121, 2019.
5. LONG, L. Y.; WENG, Y. X.; WANG, Y. Z. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers*, v. 8, n. 6, p. 1-28, 2018.
6. CHEN, Yiming et al. Recent progress on nanocellulose aerogels: Preparation, modification, composite fabrication, applications. *Advanced Materials*, v. 33, n. 11, p. 2005569, 2021.
7. CAMANI, Paulo H.; ANHOLON, Beatriz F.; TODER, Rick R.; ROSA, Derval S. Microwave-assisted pretreatment of eucalyptus waste to obtain cellulose fibers. *Cellulose*, v. 27, p. 3591-3609, 2020.
8. SOUZA, Alana G.; LIMA, Giovanni F.; ROSA, Derval dos Santos. Cellulose Nanostructures from lignocellulosic residues. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019.
9. MAHARDIKA, Melbi; ABRAL, Hairul; KASIM, Anwar; ARIEF, Syukri; ASROFI, Mochamad. Production of Nanocellulose from Pineapple Leaf Fibers via High-Shear Homogenization and Ultrasonication. *Fibers*, v. 6, n. 28, p. 1-12, 2018.
10. FILIPOVA, Inese; FRIDRIHSONE, Velta; CABULIS, Ugis; BERZINS, Agris. Synthesis of Nanofibrillated Cellulose by Combined Ammonium Persulphate Treatment with Ultrasound and Mechanical Processing. *Nanomaterials*, v. 8, n. 9, p. 640, 2018.

11. CIOLACU, Diana; DOROFTEI, Florica; CAZACU, Georgeta; CAZACU, Maria. Morphological and surface aspects of cellulose-lignin hydrogels. *Cell. Chem. Technol.*, v. 47, p. 377-386, 2013.
12. WANG, Zhe; ZHU, Wenkai; HUANG, Runzhou; ZHANG, Yang; JIA, Chong; ZHAO, Hua; CHEN, Wei; XUE, Yuanyuan. Fabrication and characterization of cellulose nanofiber aerogels prepared via two different drying techniques. *Polymers*, v. 12, n. 11, p. 1–13, 2020.
13. OSORIO, Daniel A.; LEE, Bryan E. J.; KWIECIEN, Jacek M.; WANG, Xiaoyue; SHAHID, Iflah; HURLEY, Ariana L.; CRANSTON, Emily D.; GRANDFIELD, Kathryn. Cross-linked cellulose nanocrystal aerogels as viable bone tissue scaffolds. *Acta Biomaterialia*, v. 87, p. 152–165, 2019.
14. LI, Jian; ZUO, Keman; WU, Weibing; XU, Zhaoyang; YI, Yonggang; JING, Yi; DAI, Hongqi; FANG, Guigan. Shape memory aerogels from nanocellulose and polyethyleneimine as a novel adsorbent for removal of Cu(II) and Pb(II). *Carbohydrate Polymers*, v. 196, p. 376–384, 2018.
15. DARPENTIGNY, Clémentine; NONGLATON, Guillaume; BRAS, Julien; JEAN, Bruno. Highly absorbent cellulose nanofibrils aerogels prepared by supercritical drying. *Carbohydrate Polymers*, v. 229, p. 115560, 2020.
16. ZHAO, Jiangqi; ZHANG, Wei; ZHANG, Xiaodan; ZHANG, Xinxing; LU, Canhui; DENG, Yulin. Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization. *Carbohydrate Polymers*, v. 97, n. 2, p. 695–702, 2013.
17. DILAMIAN, Mandana; NOROOZI, Babak. Rice straw agri-waste for water pollutant adsorption: Relevant mesoporous super hydrophobic cellulose aerogel. *Carbohydrate Polymers*, v. 251, 2021.
18. VAREDA, João P.; LAMY-MENDES, Alyne; DURÃES, Luisa. A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 258, p. 211–216, 2018.
19. CAMANI, Paulo H.; GONÇALO, Maria G. M.; BARBOSA, Rennan F. S.; ROSA, Derval dos Santos. Comprehensive insight of crosslinking agent concentration influence on starch-based aerogels porous structure. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 138, n. 34, p. 50863, 2021.
20. GENG, Hongjuan. A facile approach to lightweight, high porosity cellulose aerogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 118, p. 921–931, 2018.
21. ZHU, Luting; ZONG, Lu; WU, Xiaochen; LI, Mingjie; WANG, Haisong; YOU, Jun; LI, Chaoxu. Shapeable Fibrous Aerogels of Metal-Organic-Frameworks Templated with Nanocellulose for Rapid and Large-Capacity Adsorption. *ACS Nano*, v. 12, n. 5, p. 4462–4468, 2018.
22. RIZAL, S. et al. Preparation and Characterization of Nanocellulose/Chitosan Aerogel Scaffolds Using Chemical-Free Approach. *Gels*, v. 7, n. 4, p. 246, 2021.

NANOCELLULOSE AEROGELS FROM EUCALYPTUS RESIDUES ISOLATED BY COMBINED MECHANICAL ISOLATION

ABSTRACT

Polysaccharide aerogels such as nanocellulose are promising due to their low density, mechanical strength, and biodegradability. Therefore, this work investigated nanocellulose aerogels prepared from nanocellulose isolated by combined mechanical methods from eucalyptus residues and obtained by crosslinking and freeze-drying. Nanocellulose was obtained by microwave-assisted pretreatments, followed by combinatorial mechanical methods. Finally, the nanocellulose obtained from eucalyptus residues was used to synthesize nanocellulose aerogels by crosslinking using epichlorohydrin, followed by drying by freeze-drying. First, cellulose nanostructures were obtained from the fiber samples pre-treated by combinatorial mechanical methods, which achieved a high crystallinity (77.0%), a smaller average particle size (581 ± 173 nm), and a mass yield of about 80 %. From the results of

obtaining nanocellulose, the methodology for obtaining aerogels by crosslinking using epichlorohydrin and drying via freeze-drying was developed. From a previous evaluation, it was defined that the aerogels of cellulose homogenized in a solution of NaOH/urea, neutralized via an acidic solution of HCl, and using the ultrasonication of 20 minutes with the agitation of 1 hour for samples of 40 mL obtained a dense structure and stable, with low shrinkage rate (19.2%), high porosity (95.3%), and very low density (0.1 g.cm⁻³). In addition, a smaller average pore size (21 μm) and lower water absorption (9.5 g.g⁻¹). It shows that there can be a high surface area for environmental applications. Therefore, these results show that the use of nanocellulose from biomass, as well as the dispersion of nanofibrils in NaOH/urea, enabled the synthesis of a nanocellulose aerogel obtained with high porosity, very low density, smaller pore sizes, and more homogeneous, in addition to low shrinkage rate, and water absorption due to the hydrophilic structure of nanocellulose.

Keywords: *aerogels; crosslinking; freeze-drying; cellulose nanostructures; eucalyptus residues.*