



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIAS DA MOBILIDADE
CURSO DE ENGENHARIA AEROESPACIAL

LUCAS BIVAR BARARUA SANTOS

AEROGEL SUSTENTÁVEL BASEADO EM NANOCELULOSE E LIGNINA COM
PROPRIEDADES RETARDANTES DE CHAMA

Joinville

2022

LUCAS BIVAR BARARUA SANTOS

AEROGEL SUSTENTÁVEL BASEADO EM NANOCELULOSE E LIGNINA COM
PROPRIEDADES RETARDANTES DE CHAMA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel no Curso de Graduação em Engenharia Aeroespacial do Centro Tecnológico de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Profa. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

Joinville

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Santos, Lucas Bivar Bararua
Aerogel sustentável baseado em nanocelulose e lignina
com propriedades retardantes de chama / Lucas Bivar
Bararua Santos ; orientador, Derce de Oliveira Souza
Recouvreux, 2022.
50 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville,
Graduação em Engenharia Aeroespacial, Joinville, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Aeroespacial. 2. Aerogel. 3. Nanocelulose
bacteriana. 4. Lignina. 5. Retardante de chama. I.
Recouvreux, Derce de Oliveira Souza. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia
Aeroespacial. III. Título.

Lucas Bivar Bararua Santos

**Aerogel Sustentável Baseado em Nanocelulose e Lignina com Propriedades Retardantes
de Chama**

Esta Monografia foi julgada e aprovada como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Aeroespacial na Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville, Departamento de Engenharias da Mobilidade

Joinville (SC), 17 de março de 2022.

Prof. Rafael Gigena Cuenca, Dr.

Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof^a. Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dr^a.

Orientadora/UFSC

Prof^a. Tatiana Gisset Pineda Vásquez, Dr^a. / Universidad Pontificia Bolivariana

Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr. / UFSC – Joinville

Prof. Alexandre Mikowski, Dr. / UFSC – Joinville

Este trabalho é dedicado àqueles que conviveram comigo nos últimos anos, meus estimados colegas, meus professores e professoras e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Ao se aproximar do fim desta fase da vida, seria praticamente impossível realizar o trabalho que agora apresento sem a colaboração de várias pessoas as quais pretendo dirigir os meus mais sinceros agradecimentos.

Primeiramente gostaria de agradecer à professora Derce Recouvreux pela orientação, disponibilidade, confiança e suporte em toda a realização desse trabalho, pois em suas atitudes ela expressou todas as mais excelentes qualidades a que se propõe uma professora.

Aos professores Tatiana Gisset Pineda Vásquez, Claudimir Carminatti e Alexandre Mikowski por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

Aos professores Sergio Yesid e Dachamir Hotza pelo apoio nas análises realizadas junto aos laboratórios do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC Florianópolis.

À Leticia de Souza pelo auxílio na produção das amostras utilizadas neste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina pelo ensino público, gratuito e de excelente qualidade que me proporcionou no decorrer dos últimos anos, seja perto ou seja longe, sou grato pelos professores e servidores que puderam me ensinar e ajudar em todos os momentos em que precisei.

Ao Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos da UFSC Joinville.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC Florianópolis.

Ao Laboratório Central de Análises do Depto. de Química da UFSC Florianópolis.

Ao Laboratório Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC Florianópolis.

Ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC Florianópolis.

À Suzano Papel e Celulose S.A. pela doação da Lignina Kraft.

Àqueles que acompanharam por toda essa trajetória e que são as palavras-chave ocultas deste trabalho, meus amados pais, Bivar e Angelita, obrigado por todo amor e abnegação que vocês direcionaram a mim em toda a minha vida.

À minha querida Ana, você esteve sempre presente, mesmo quando estava longe.

Aos meus sogros, Rubens e Mariane, vocês também fazem parte deste trabalho e me deram o suporte que eu precisei na finalização desse trabalho.

E por fim, ao meu Deus e Senhor, aquele que me constrange e me convida todos os dias a ser uma pessoa melhor.

RESUMO

A constante busca por excelência tecnológica tem levado empresas, pesquisadores e governos a procurarem soluções sustentáveis tanto em termos econômicos quanto ambientais. Aerogéis de nanocelulose combinam as características ímpares de ambos os materiais. Os aerogéis são materiais sólidos porosos derivados de um gel, no qual o líquido é substituído por um gás, que possuem baixíssima densidade, alta porosidade e elevada área superficial específica. Já a celulose é o biopolímero mais abundante da Terra e possui características notáveis como atoxicidade, baixo custo e o fato de ser ambientalmente amigável, o que faz que, juntos, possam ser aplicados com diferentes propósitos. A lignina é um dos três principais constituintes de uma planta. Devido a sua estrutura química, a lignina é capaz de produzir uma grande quantidade de resíduo de carvão após aquecimento em temperatura elevada, o que reduz o calor de combustão e a taxa de liberação de calor dos materiais poliméricos e, assim, aumenta a propriedade retardante de chama de um material. Diante disso, este trabalho teve como objetivo preparar aerogéis baseados em nanocelulose e lignina (NCB/LIG), reticulados com ácido cítrico (AC), com o intuito obter um material com propriedades retardantes de chama. Hidrogéis de nanocelulose foram obtidos a partir da bactéria *Komagataeibacter hansenii*, utilizando glicerol, coproduto da produção do biodiesel, como fonte de carbono para o crescimento microbiano e a produção de celulose. A lignina foi obtida do processo industrial de produção de papel. A partir do hidrogel de nanocelulose reticulado com lignina foi produzido o aerogel pelo método de liofilização. As caracterizações realizadas confirmaram a produção de um nanomaterial, com fibras em escala nanométrica, além de uma área superficial de 71,40 m²/g. As análises morfológicas e microestruturais evidenciaram a reticulação da celulose com lignina. A análise termogravimétrica mostrou que a lignina presente nos aerogéis reduz o pico da taxa de degradação do material quando comparado com o aerogel de NCB pura. As propriedades retardantes de chama foram verificadas em testes de flamabilidade e os resultados obtidos mostraram que as amostras de NCB/LIG, quando comparadas com amostras de NCB pura, demoraram mais tempo tanto para iniciar o processo de queima quanto para propagar a chama, confirmando a melhora no desempenho dessas propriedades para o material.

Palavras-chave: Aerogel. Nanocelulose bacteriana. Lignina. Retardante de chama.

ABSTRACT

The constant search for technological excellence has led companies, researchers and governments to seek sustainable solutions both in economic and environmental terms. Nanocellulose aerogels combine the unique characteristics of both materials. Aerogels are porous solid materials derived from a gel, in which the liquid is replaced by a gas, that have very low density, high porosity and high specific surface area. Cellulose, on the other hand, is the most abundant biopolymer on Earth and has remarkable characteristics such as non-toxicity, low cost and the fact that it is environmentally friendly, which means that, together, they can be applied for different purposes. Lignin is one of the three main constituents of a plant. Due to its chemical structure, lignin is capable of producing a large amount of coal residue after heating at high temperature, which reduces the heat of combustion and the rate of heat release of polymeric materials, and thus increases the flame retardancy property of a material. Therefore, this work aimed to prepare aerogels based on nanocellulose and lignina (NCB/LIG), crosslinked with citric acid (AC), to obtain a material with flame retardant properties. Nanocellulose hydrogels were obtained from the bacterium *Komagataeibacter hansenii*, using glycerol, a co-product of biodiesel production, as a carbon source for microbial growth and cellulose production. Lignin was obtained from the industrial paper production process. Aerogel based on nanocellulose cross-linked with lignin, was produced by the freeze drying method. The characterizations carried out confirmed the production of a nanomaterial, with fibers on a nanometric scale, in addition to a surface area of 71.40 m²/g. Morphological and microstructural analyzes showed the crosslinking of cellulose with lignin. Thermogravimetric analysis showed that the lignin present in the aerogels reduces the peak degradation rate of the material when compared to the pure NCB aerogel. The flame retardant properties were verified in flammability tests and the results obtained showed that the samples of NCB/LIG, when compared to samples of pure NCB, took longer both to start the burning process and to propagate the flame, confirming the improves the performance of these properties for the material.

Keywords: Aerogel. Bacterial Nanocellulose. Lignin. Flame Retardant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química básica da celulose	15
Figura 2 – Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose.....	16
Figura 3 – Nomenclatura dos monolignóis e seus resíduos aromáticos	19
Figura 4 – Exemplo da capacidade de isolante térmico de um aerogel à base de sílica.....	22
Figura 5 – Coletor de poeira cósmica composto por placas de aerogéis.....	23
Figura 6 – Aerogel antes (esquerda) e depois (direita) do processo de secagem.	24
Figura 7 – Representação esquemática do teste de queima vertical.....	30
Figura 8 – Representação esquemática do teste de queima horizontal.....	30
Figura 9 – Aerogel baseado em NCB (a; b) e em NCB/LIG (c; d).	31
Figura 10 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras.....	32
Figura 11 – MEV da superfície das amostras de NCB (esquerda) e NCB/LIG (direita)	34
Figura 12 – Medidas de escala nanométrica do aerogel de NCB/LIG	35
Figura 13 – Pontos do aerogel de NCB/LIG analisados na EDS	36
Figura 14 – Espectros de FTIR de NCB, NCB/LIG e LIG	37
Figura 15 – Curvas de TG e DTG do aerogel de NCB/LIG e NCB.....	38
Figura 16 – Amostras de NCB (a) e NCB/LIG (b) preparadas para o teste de flamabilidade .	40
Figura 17 – Amostras de NCB (a, b) e NCB/LIG (c, d) após os testes de flamabilidade	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Categorias de nanocelulose, suas fontes e tamanhos.....	17
Tabela 2 – Classificação das ligninas técnicas	19
Tabela 3 – Área superficial específica BET e dados estruturais dos poros.....	33
Tabela 4 – Porcentagens em massa dos elementos em 7 pontos da amostra de NCB/LIG.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cítrico
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barret-Joyner-Halenda
CB	Celulose bacteriana
CV	Celulose vegetal
DTG	Diferencial Termogravimétrica
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EQA	Departamento de Engenharia Química e de Alimentos
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
NCB	Nanocelulose Bacteriana
NCB/LIG	Nanocelulose Bacteriana e Lignina
NCC	Nanocristais de Celulose
NFC	Nanofibrilas de Celulose
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UL	Underwriters Laboratories

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo geral	13
1.1.2	Objetivos específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	NANOTECNOLOGIA	14
2.2	CELULOSE	15
2.3	NANOCELULOSE	16
2.3.1	Nanocelulose Bacteriana	17
2.4	LIGNINA	18
2.4.1	Lignina Kraft	20
2.4.2	Lignina como retardante de chama	20
2.5	AEROGEL	21
2.6	AEROGEL DE NANOCELULOSE BACTERIANA	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	MATERIAIS	26
3.2	MÉTODOS	26
3.2.1	Produção de nanocelulose bacteriana	26
3.2.2	Preparação do aerogel de nanocelulose e lignina	27
3.2.3	Caracterização	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	AMOSTRAS DE AEROGEL PRODUZIDAS	31
4.2	POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS AEROGÉIS	32
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	33
4.4	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA	35
4.5	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	37
4.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	38
4.7	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES RETARDANTES DE CHAMA	39
5	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A crescente busca por materiais que satisfaçam requisitos técnicos, ambientais e que sejam economicamente viáveis tem levado empresas, pesquisadores e governos a encontrar diversas soluções tecnológicas que sejam sustentáveis, biodegradáveis e atóxicas e que possam substituir àquelas ligadas à escassez de recursos fósseis e poluição ambiental, como é o caso de polímeros à base de petróleo.

A celulose é o polímero natural mais abundante do nosso planeta e tem sido amplamente utilizada em aplicações como papel, papelão, tecido e materiais de construção. Mais recentemente, devido ao aumento da consciência pública da finitude dos recursos fósseis, os produtos de recursos renováveis têm sido cada vez mais colocados no centro das atenções dos interesses acadêmicos e comerciais. Devido às características como renovabilidade, disponibilidade, atoxicidade, baixo custo, biocompatibilidade, biodegradabilidade, estabilidade térmica e química (LIEBNER; PIRCHER; ROSENAU, 2016); permitindo que materiais ecológicos e funcionais à base de celulose, como fibras, filmes, hidrogéis, aerogéis e compostos possam ser desenvolvidos (WANG; LU; ZHANG, 2016).

A maior parte da celulose encontrada no meio ambiente, a celulose vegetal (CV), é produzida por plantas e possui certos componentes, como lignina e hemicelulose, que diminuem seu grau de pureza. Celulose também pode ser produzida a partir de bactérias, designada de celulose bacteriana (CB), que ao contrário da CV, por não estar associada àqueles componentes, possui alto grau de pureza; o que a habilita a diversas aplicações (GOMES et al., 2013).

Depois da celulose, a lignina é o segundo polímero mais abundante no mundo (LIANG et al., 2021). É coproduto da indústria de papel e celulose, e tem sido moderadamente usada em aplicações de alto valor agregado, pois na grande maioria das vezes é utilizada apenas para obtenção de energia através da queima. Como a indústria já está adaptada à extração e beneficiamento da celulose, a lignina encontra barreiras em suas aplicações (CAO et al., 2018). Assim, novos materiais que possam ser desenvolvidos a partir de lignina, além de serem excelentes fontes de estudo, ajudam a fomentar o interesse por esse polímero.

Para ajudar no incremento das propriedades estruturais e resistência do biopolímero é utilizada a reticulação (YANG; CRANSTON, 2014). Para materiais celulósicos, os reticuladores mais utilizados são aqueles derivados de ureia e ácidos carboxílicos

multifuncionais, como o ácido cítrico. Na celulose reticulada com ácido cítrico, é possível preservar a biodegradabilidade do material produzido, bem como garantir um processo de produção ambientalmente sustentável (SÁNCHEZ-FERRERO et al., 2015).

Baseado no exposto acima, foi produzido um aerogel sustentável baseado em nanocelulose e lignina reticulada com ácido cítrico. A nanocelulose foi obtida a partir da bactéria *Komagataeibacter hansenii*, utilizando glicerol como fonte de carbono para o crescimento microbiano. O aerogel foi fabricado através do método de liofilização e, finalmente, o material produzido foi caracterizado em função de sua morfologia, microestrutura e propriedades retardantes de chama.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Produzir um aerogel sustentável baseado em nanocelulose e lignina através do método de liofilização, e avaliar as propriedades físicas, químicas, térmicas e seu desempenho como retardantes de chama.

1.1.2 Objetivos específicos

- Preparar o hidrogel de nanocelulose desfibrilada e lignina, utilizando o ácido cítrico como agente reticulador;
- Produzir aerogéis de nanocelulose desfibrilada e de nanocelulose/lignina, através do método de liofilização;
- Analisar a morfologia e propriedades físicas, químicas e térmicas através de ensaio de Área Superficial (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Análise termogravimétrica (TGA);
- Determinar o desempenho como retardante de chama dos aerogéis obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A atual preocupação com o desenvolvimento sustentável, tem impulsionado o avanço em pesquisas com materiais em níveis mais elevados de sofisticação. Propriedades cada vez mais interessantes para a indústria, sejam elas físicas ou químicas, estão sendo obtidas através de combinações de materiais ou mudança em suas estruturas, processos de obtenção e/ou fabricação. Fatores como sustentabilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e renovabilidade nunca foram tão desejados nesses novos materiais.

2.1 NANOTECNOLOGIA

O termo nanotecnologia foi apresentado pela primeira vez pelo professor Norio Taniguchi em 1974, significando a fabricação de materiais, átomo por átomo ou molécula por molécula, ou seja, fabricação de materiais com precisão em nível nanométrico com pelo menos uma de suas dimensões entre 0,1 nm e 100 nm com a intenção de gerar materiais com melhores performances (PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011; TANIGUCHI, 1974).

Um nanômetro é um bilionésimo de metro ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) e, apesar de parecer um campo de estudo relativamente novo, sua utilização pela humanidade não é recente. Um exemplo são as nanofibras de amianto naturais utilizadas como reforço de matrizes cerâmicas e aplicadas em construções há 4500 anos, ou ainda os nanomateriais usados pelos egípcios em tinturas para cabelos há 4000 anos (KHAN et al., 2022).

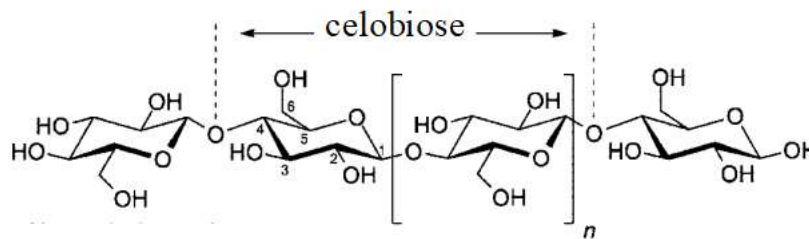
Nos últimos anos, a nanotecnologia tem se mostrado um campo de estudo multidisciplinar, com aplicações em diversas áreas como saúde e medicina, transporte, energia e meio ambiente e até mesmo aplicações na indústria espacial (HUSSEIN, 2015; KAMAT; KUMARI; JAYABASKARAN, 2021; TROMPETA et al., 2019). Vislumbres de novos recursos interessantes, que permitem materiais, dispositivos e sistemas já estão sendo fornecidos por este campo de estudo e espera-se que o uso de nanomateriais de forma controlada com propriedades aprimoradas revolucione a tecnologia e a indústria (CHAUHAN; CHAKRABARTI, 2012).

2.2 CELULOSE

A celulose é o biopolímero mais abundante e renovável presente em nossa biosfera. A produção anual de celulose é estimada em $10^{11} - 10^{12}$ toneladas da produção anual total de biomassa (PHUONG et al., 2022). Por conta de sua disponibilidade na natureza e seu custo baixo, a celulose é utilizada em seu estado natural e purificado para a produção de papel, papelão, tecido, produção de alimentos e materiais de construção (COFFEY; BELL; HENDERSON, 1995).

De longe, a madeira é o recurso natural mais explorado comercialmente que contém celulose, que também pode ser obtida de plantas, incluindo cânhamo, linho, juta, rami e algodão (CHAND; FAHIM, 2008). Além destes, existem fontes não vegetais de celulose; por exemplo, a celulose bacteriana e a celulose produzida por tunicados (EICHHORN et al., 2010). A estrutura química básica da celulose está representada na Figura 1 e é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o grau de polimerização. Esta estrutura é comum a todo tipo de celulose, independentemente de sua origem, seja ela vegetal ou bacteriana.

Figura 1 – Estrutura química básica da celulose



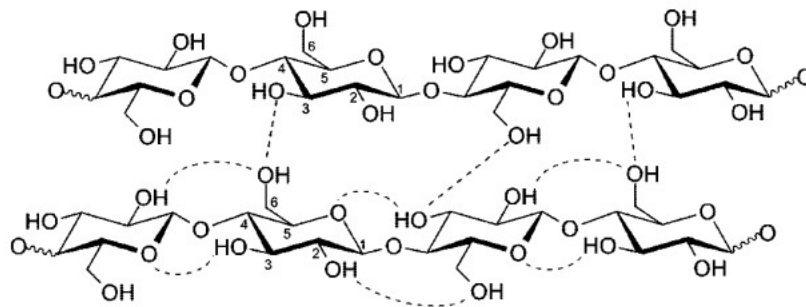
Fonte: PINKERT et al. (2009).

A celulose tem uma cadeia linear extensa com número elevado de grupos hidroxila e sua unidade de repetição é frequentemente definida como um dímero de glicose, conhecido como celobiose. O comprimento da celulose e o grau de polimerização dependem fortemente da origem e do tratamento da matéria-prima. O grau de polimerização da polpa de madeira é tipicamente na faixa de 300 a 1700, enquanto algodão, outras fibras plantadas e a celulose bacteriana têm valores na faixa de 800 a 10000, o que depende significativamente do tratamento realizado nessas matérias primas (PHUONG et al., 2022).

As ligações glicosídicas β(1→4) das cadeias de celulose formam as unidades β-D-glucopiranosil posicionadas de modo que seus anéis adjacentes possam formar ligações de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do anel de uma unidade de glicosil e o átomo de

hidrogênio do grupo hidroxila C-3 do anel anterior, como mostra a Figura 2 (PINKERT et al., 2009; THOMAS et al., 2018). Essas ligações de hidrogênio impedem a rotação livre dos anéis em suas ligações glicosídicas, desse modo enrijecendo a cadeia. Assim, a aparência de fita observada nas macromoléculas de celulose permite que as cadeias adjacentes se encaixem em uma região cristalina ordenada, o que pode explicar a rigidez observada em plantas e em animais constituídos de celulose (DE SOUZA LIMA; BORSALI, 2004).

Figura 2 – Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose



Fonte: PINKERT et al. (2009).

2.3 NANOCELULOSE

A nanocelulose é normalmente dividida em três categorias, nanocristais de celulose (NCC), nanofibrilas de celulose (NFC) e nanocelulose bacteriana (NCB), dependendo de suas matérias-primas (WAN et al., 2019). Diferenças nas fontes de celulose e nos métodos de fabricação e tratamento podem atribuir aos materiais formados por nanocelulose microestruturas e desempenhos distintos. A Tabela 1 mostra relações entre as categorias e tamanhos de nanocelulose e suas fontes.

Tabela 1 – Categorias de nanocelulose, suas fontes e tamanhos

Categoria	Fontes típicas	Formação e tamanho médio
Nanofibrilas de celulose	Madeira, beterraba, batata, cânhamo, linho	Delaminação da polpa de madeira por pressão mecânica antes e/ou após tratamento químico ou enzimático Diâmetro: 5-60 nm
Nanocristais de celulose	Madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo, casca de amoreira, rami, Avicel, tunicina	Hidrólise ácida da celulose de várias fontes Diâmetro: 5-70 nm
Nanocelulose bacteriana	Açúcares e álcoois com baixa massa molecular	Síntese bacteriana Diâmetro: 20-100 nm

Fonte: KLEMM et al. (2011).

Tanto os NCCs quanto as NFCs provaram ser extremamente versáteis, com aplicações possíveis que abrangem as indústrias de revestimentos, biomédica, energia, construção e aplicações químicas especializadas (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; KLEMM et al., 2011; MOON et al., 2011). Essas nanopartículas de alta razão de aspecto são cristalinas parcialmente ou completamente e as propriedades físicas e químicas dessas nanoceluloses permitiram seu uso em uma ampla variedade de matrizes, incluindo hidrogéis e aerogéis.

2.3.1 Nanocelulose Bacteriana

Nanocelulose bacteriana, também chamada de celulose microbiana ou biocelulose, é produzida por bactérias aeróbias, tal como bactérias acéticas do gênero *Komagataeibacter*, como um componente puro na forma de um hidrogel. Essas bactérias são amplamente disseminadas na natureza, onde ocorre a fermentação de açúcares e carboidratos vegetais. Os materiais celulósicos formados pelas bactérias, quando possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, são genericamente referidos como NCB (KLEMM et al., 2011).

Em contraste com os materiais NFC e NCC isolados de fontes de celulose, a NCB é formada como um polímero e nanomaterial por processos de montagem biotecnológica a partir de fontes de carbono de baixa massa molecular. As bactérias são cultivadas em meio nutriente aquoso comum, e a NCB é excretada na interface com o ar. O hidrogel de NCB de forma estável

resultante é composto de uma rede de nanofibras (diâmetro da fibra: 20 – 100 nm) com até 99% de água (KLEMM et al., 2011).

2.4 LIGNINA

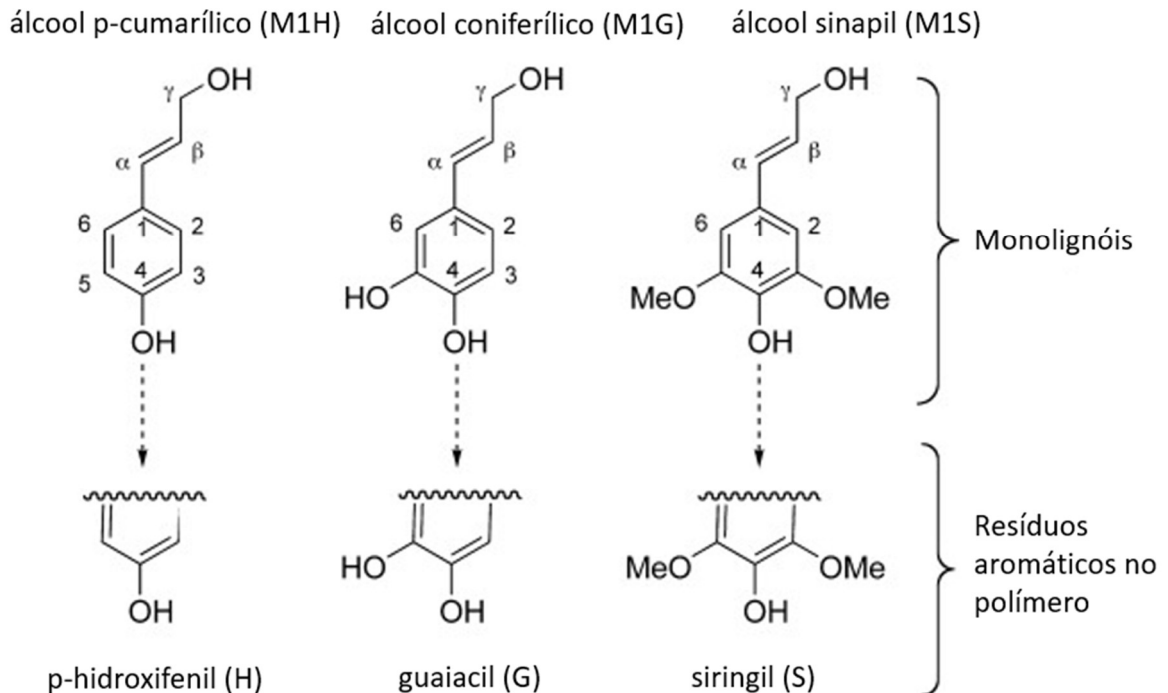
A lignina é um dos três principais constituintes de uma planta. Depois da celulose, a lignina é o segundo polímero mais abundante no mundo (LIANG et al., 2021). Já foi reportado que ao redor do mundo mais de 50 milhões de toneladas de lignina são geradas anualmente como um coproduto da produção da indústria do papel, entretanto menos de 2% é recuperado para a utilização como um produto químico, e o resto é considerado resíduo ou queimado com o intuito de recuperar energia (GOSSELINK et al., 2004).

No passado, com relação à utilização de lignina em produtos de valor agregado, houve um número moderado de pesquisas. Algumas destas pesquisas descrevem a aplicação de lignina como reforço ou preenchimento para sistemas poliméricos (HATAKEYAMA; NAKAYACHI; HATAKEYAMA, 2005; LORA; GLASSER, 2002). Mais recentemente, aplicações com alto valor agregado têm sido estudadas com o interesse de aproveitar melhor os recursos naturais à disposição, aumentando o uso desse coproduto de biomassa, a fim de alcançar uma economia sustentável, além reduzir a pegada de carbono (CAO et al., 2018; CHATTERJEE; SAITO, 2015).

Com um papel importante em plantas lenhosas, a lignina é responsável por adicionar rigidez e estrutura às paredes celulares, ajudando a manter a integridade da matriz celulose/hemicelulose/pectina, controlando o escoamento de fluidos e protegendo contra estresses bioquímicos, inibindo a degradação enzimática dos outros componentes (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003). A composição e a quantidade de lignina são influenciadas pela espécie botânica e também pelo ambiente. Em madeiras macias, a lignina representa aproximadamente 30% da massa total, enquanto em madeiras duras essa proporção cai para valores entre 20% e 25%, já as plantas herbáceas apresentam valores variáveis, porém baixos.

É geralmente aceito que existem três derivados fenólicos básicos, os chamados monolignóis, que compõem quase todos os tipos de lignina encontrados na natureza, são eles os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapil, sendo que suas respectivas subestruturas fenólicas são denominadas de p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010). A Figura 3 demonstra os monolignóis e os seus resíduos aromáticos no polímero.

Figura 3 – Nomenclatura dos monolignóis e seus resíduos aromáticos



Fonte: CALVO-FLORES; DOBADO (2010).

A composição e o conteúdo de lignina são influenciados pela espécie e também pelo ambiente. A lignina de madeira dura consiste principalmente de unidades G e S e traços de unidades H, enquanto a lignina de madeira macia compreende principalmente unidades G, com baixos níveis de unidades H (CALVO-FLORES; DOBADO, 2010).

A lignina é extraída das demais partes lignocelulósicas por tratamentos físicos e/ou químicos e bioquímicos. Essa lignina resultante, chamada lignina técnica, difere da lignina vegetal e pode ser classificada conforme os processos de extração comercialmente disponíveis (MANDLEKAR et al., 2018). A Tabela 2 resume cinco processos de extração.

Tabela 2 – Classificação das ligninas técnicas

Lignina	Escala	Química	Teor de enxofre	Pureza
Kraft	Industrial	Alcalina	Baixo	Alta
Lignosulfonato	Industrial	Ácida	Alto	Baixa
Organossolv	Industrial/Piloto	Ácida	Livre	Alta
Soda	Industrial/Piloto	Alcalina	Livre	Moderada
Hidrólise	Industrial/Piloto	Ácida	Baixo/Livre	Moderada

Fonte: MANDLEKAR et al. (2018).

2.4.1 Lignina Kraft

A maior parte do papel produzido no mundo é gerada pelo processo Kraft. O processo Kraft usa uma mistura de produtos químicos, incluindo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) em uma faixa de temperatura de 155 °C a 175 °C por várias horas, para que frações sólidas (celulose) e fluidas (líquido preto) possam ser separadas (DARÉ ALVES et al., 2015). A lignina Kraft é obtida por um processo de deslignificação, no qual o líquido preto é precipitado, neutralizado com uma solução ácida (pH 1 - 2) e seco até a forma sólida (ALBRIGHT, 2008).

2.4.2 Lignina como retardante de chama

Retardantes de chama são adicionados em materiais poliméricos à base de petróleo que são facilmente inflamáveis a fim de protegê-los contra ignição e evitar danos relacionados com o fogo. Infelizmente, muitos dos retardantes de chama comumente usados são baseados em compostos halogenados ou fosforosos que trazem consigo impactos negativos ao meio ambiente e também à saúde (SEGEV; KUSHMARO; BRENNER, 2009).

Devido a presença de grupos hidroxila fenólicos na lignina, ela pode efetivamente eliminar os radicais livres gerados pela combustão dos materiais e, graças à estrutura aromática e aos seus grupos funcionais, ela pode ser usada como uma boa candidata a agente de carbonização efetiva, produzindo, assim, uma grande quantidade de resíduo de carvão após o aquecimento em temperatura elevada, quando misturada a uma matriz polimérica (GUO et al., 2020).

A lignina inicia o processo de decomposição em temperaturas entre 160 °C e 400 °C. Alguns elementos como o arranjo fibrilar, os constituintes químicos, o grau de polimerização e sua estrutura, influenciam a inflamabilidade de materiais naturais. No caso das fibras naturais, tem-se notado a tendência de que quanto maior a concentração de celulose maior é a inflamabilidade dessas fibras, e quanto maior a concentração de lignina, maior é a propriedade retardante de chama da fibra (CHAPPLE; ANANDJIWALA, 2010).

Além disso, as propriedades térmicas e a retardação de chama dos compósitos à base de lignina podem ser aprimoradas ainda mais por meio de modificação química com outros compostos. A modificação da lignina para diferentes aplicações tem atraído atenção de pesquisadores interessados em encontrar um composto que acrescente ainda mais funcionalidades à lignina. Exemplos disso são Zhang et al. (2012) que prepararam lignina

modificada com ureia e a combinaram com polifosfato de amônia como um novo sistema retardante de chama intumesciente a fim de melhorar o retardamento de chama do ácido polilático. Este novo retardante de chama exibiu melhores propriedades e estabilidade térmica do que a combinação de lignina virgem e polifosfato de amônia.

Além desses, Liang et al. (2021) prepararam um retardante de chama ecológico baseado em lignina, com o intuito de melhorar o desempenho dessa propriedade na resina epóxi. Os resultados dos testes de propriedades térmicas e retardantes de chama mostraram que as propriedades da resina epóxi foram significativamente melhoradas após a adição de 20% deste composto, incrementando ainda a supressão tanto de fogo quanto de fumaça.

As aplicações para a lignina procuram aumentar o valor agregado desse coproduto subutilizado. Espera-se ainda que, com mais incentivos e com o aumento da consciência verde, novos e melhorados materiais que se beneficiam das propriedades desse componente possam ser produzidos.

2.5 AEROGEL

Os aerogéis são os materiais sólidos de menor densidade que existem. Uma classe diversificada de materiais com propriedades avançadas, compostos de até 99,8% de ar em volume e com inúmeras aplicações que têm sido exploradas pelos pesquisadores ao redor do mundo (GUO et al., 2012). Eles podem ser produzidos a partir de uma gama de precursores e, mais recentemente, na busca por soluções mais sustentáveis, aerogéis derivados de recursos biodegradáveis e renováveis, como a celulose, têm se mostrado muito promissores para aplicações tecnológicas.

O termo aerogel foi introduzido pela primeira vez por Steven Kistler no início dos anos 1930 para designar géis nos quais o líquido era substituído por um gás, sem que a rede sólida de gel colapsasse (KISTLER, 1932). Enquanto os géis úmidos eram previamente secos por evaporação, Kistler aplicou uma técnica de secagem supercrítica, na qual o líquido que impregnava os géis era removido após ser transformado em um fluido supercrítico. No entanto, o complicado processo de preparação em vários estágios dificultou o desenvolvimento de aerogéis.

Devido à evolução nas tecnologias empregadas na síntese e secagem de aerogéis ao longo dos anos, diferentes tipos de aerogéis puderam ser desenvolvidos. Tais como, por exemplo, aerogéis inorgânicos (LEVENTIS et al., 2002), aerogéis baseados em polímeros sintéticos (GUO et al., 2012), aerogéis baseados em macromoléculas naturais (GARCÍA-

GONZÁLEZ; ALNAIEF; SMIRNOVA, 2011; SALAM et al., 2011) e aerogéis de carbono (FAIRÉN-JIMÉNEZ; CARRASCO-MARÍN; MORENO-CASTILLA, 2006).

As características particulares do aerogel, como baixa densidade ($0,003 - 0,500 \text{ g/cm}^3$), alta porosidade ($80\% \sim 99,8\%$) e grande área de superfície específica ($100 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$), faz com que ele tenha propriedades extremamente interessantes, como: baixa condutividade térmica (exemplificado pela Figura 4 onde um aerogel de sílica é colocado sobre uma chama e o calor não é transferido para a parte de cima), baixo índice de refração, alto grau de adsorção, além de ser um ótimo isolante acústico. Todas essas propriedades o habilitam a aplicações em áreas multidisciplinares (BHEEKHUN; ABU TALIB; HASSAN, 2013).

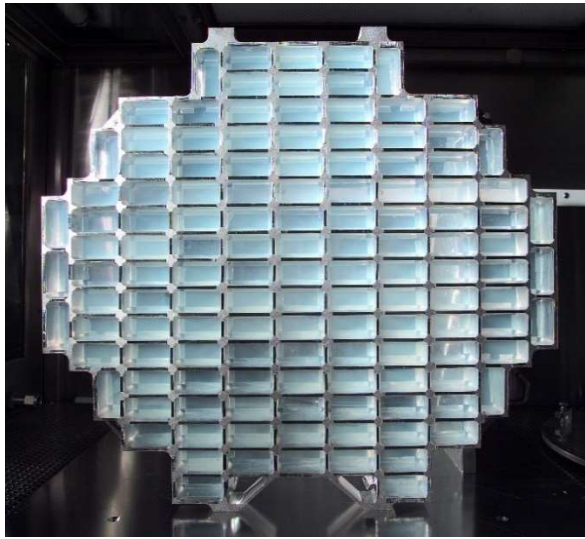
Figura 4 – Exemplo da capacidade de isolante térmico de um aerogel à base de sílica



Fonte: NASA (2005).

Desde Kistler (1932), várias aplicações para os aerogéis têm sido estudadas e verificadas. Essas aplicações vão desde pesticidas, já que graças a sua capacidade de adsorção, aerogéis de sílica já foram utilizados para causar a mortalidade de insetos em virtude da rápida extração de fluidos corporais (TEICHNER, 1986), à coleta de poeira cósmica (TSOU, 1995), que pôde ser feita por causa de sua estrutura porosa e de baixa densidade. A Figura 5 mostra o coletor de poeira cósmica, cuja composição se dá por placas de aerogel, que foi a bordo da nave espacial Stardust e foi usado na coleta de poeira da cauda do cometa 81P/Wild 2 (TSOU et al., 2003).

Figura 5 – Coletor de poeira cósmica composto por placas de aerogéis



Fonte: NASA (2005).

2.6 AEROGEL DE NANOCELULOSE BACTERIANA

Os nanomateriais de celulose ou nanocelulose oferecem um material bio-benigno, renovável e biodegradável adequado para a fabricação de várias nanoarquiteturas de carbono, incluindo os aerogéis. Propriedades inerentemente benéficas desses nanomateriais incluem disponibilidade e renovabilidade, comportamento mecânico excepcional, bem como facilidade de funcionalização da superfície (CHEN et al., 2021a). A variação na morfologia e estrutura dos nanomateriais baseados em celulose depende da fonte de celulose, bem como dos fatores de processamento (IDUMAH; EZIKA; OKPECHI, 2021).

Aerogéis baseados em NCB são uma combinação das excelentes propriedades do aerogel citadas na Seção 2.5, com as propriedades da NCB, como a sua reprodutibilidade verde, boa biocompatibilidade e fácil degradação. Além disso, eles são capazes de compensar certas deficiências, já que são aerogéis mais resistentes quando comparados com aerogéis baseados em materiais que tradicionalmente são utilizados, como sílica, carbono e dióxido de estanho, que já foram favorecidos por pesquisadores como materiais alternativos baratos e ecologicamente corretos para a síntese de aerogéis (CHEN et al., 2021b).

Ainda que a estrutura química da celulose bacteriana seja semelhante à da celulose vegetal (QIU; NETRAVALI, 2014), a celulose bacteriana não contém lignina e hemicelulose que, dependendo da aplicação, podem ser consideradas impurezas e, por conta disso, possui

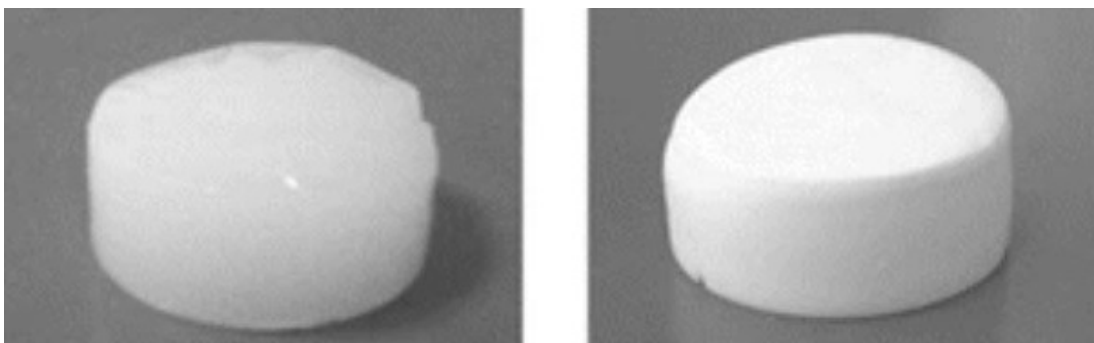
certas vantagens, como alta pureza, alto grau de polimerização e alto grau de cristalinidade (CHAWLA et al., 2009). Portanto, os aerogéis de celulose bacteriana estão associados aos módulos de compressão mais altos entre os aerogéis de celulose (SAI et al., 2014), bem como alta porosidade e uma área de superfície específica elevada.

A nanocelulose bacteriana é coletada de culturas estáticas e tem uma estrutura de hidrogel de rede tridimensional natural (DE OLIVEIRA BARUD et al., 2016). Depois de obter a dispersão do precursor, aerogéis de nanocelulose geralmente precisam passar por um processo de gelificação, o que ajuda a manter e aprimorar a rede tridimensional dentro dos aerogéis. O comportamento de gelificação da nanocelulose é comumente classificado em duas categorias principais de acordo com a natureza do gel: reticulação química (LI et al., 2020) e reticulação física (WANG et al., 2019).

A reticulação química refere-se à adição de agentes de reticulação específicos à solução que podem reagir com a celulose e formar ligações covalentes irreversíveis entre as suas cadeias. Já a reticulação física ocorre por atuações fracas entre cadeias dos polímeros por meio de ligações apropriadas, por exemplo, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e interações iônicas. Em geral, o método químico pode controlar melhor a porosidade e a área de superfície específica do gel em relação ao método físico, porém tem custos adicionais e requer um maior tempo de processamento (CHEN et al., 2021b).

O processo de secagem é a etapa mais crítica na preparação dos aerogéis. A morfologia dos aerogéis de celulose depende fortemente do método de secagem. Quando métodos convencionais são utilizados, a pressão capilar induzida pela curvatura da interface ar-líquido pode causar o colapso da estrutura de poros de gel e rachaduras (LONG; WENG; WANG, 2018). Na Figura 6, temos um exemplo de aerogel de nanocelulose antes e depois do processo de secagem, e nela é possível notar que não houve o colapso da estrutura.

Figura 6 – Aerogel antes (esquerda) e depois (direita) do processo de secagem.



Fonte: BUCHTOVÁ; BUDTOVA (2016)

Os métodos atuais geralmente utilizados na preparação de um aerogel de nanocelulose são a secagem supercrítica e a liofilização. A secagem supercrítica envolve a substituição do solvente no gel de nanocelulose por fluidos supercríticos com base em sua solubilidade, difusividade e baixa tensão superficial. Temperatura e pressão são controladas para permitir que o solvente atinja seu ponto crítico, seguido de alívio lento de pressão e resfriamento. O solvente passa de sua fase líquida para a fase gasosa por transformação supercrítica, obtendo-se um aerogel estruturalmente completo (PLAPPERT et al., 2018). Consequentemente, se torna um processo muito custoso pois envolve o uso de uma autoclave por um certo período de tempo para que a pressão possa ser mantida sobre controle e a estrutura não colapse.

A liofilização também pode ser empregada para remover o solvente do gel de nanocelulose e controlar a estrutura de rede dentro do aerogel com o intuito de evitar o colapso. Além disso, em comparação com a secagem supercrítica, a liofilização possui vantagens ambientais, alta eficiência e baixo custo, atraindo a atenção generalizada para o uso em aerogéis de nanocelulose (KORHONEN et al., 2011; OLSSON et al., 2010).

Esse processo é essencialmente uma secagem por sublimação, onde o gel de nanocelulose é congelado e, então, a uma certa pressão e temperatura, o solvente congelado internamente no gel é diretamente sublimado do estado sólido para o estado gasoso. Conforme o solvente é liberado, vários poros são mantidos para que a formação de um aerogel poroso ocorra (CHEN et al., 2021b). Essa porosidade refletirá nas propriedades do aerogel, influenciando sua densidade, condutividade térmica e capacidade de adsorção, além disso, também influencia em uma propriedade muito importante para a indústria, a inflamabilidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, em primeiro lugar foi produzida a CB e, após ocorrer a produção, as membranas de CB purificadas foram desfibriladas e adicionadas a uma solução contendo lignina Kraft, usando AC como agente reticulante. Assim, um hidrogel baseado em NCB/LIG foi formado e, para obtenção do aerogel, o hidrogel passou por um processo de liofilização. Depois de produzido o aerogel, o material passou pelas caracterizações morfológicas e das propriedades físicas e químicas, além de seu desempenho como retardante de chama.

3.1 MATERIAIS

A bactéria *Komagataeibacter hansenii*, linhagem ATCC 23769, obtida da Coleção da Cultura Tropical (CCT) da Fundação André Tosello, Campinas – SP, foi utilizada para a produção de nanocelulose bacteriana. A lignina Kraft foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose S.A.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Produção de nanocelulose bacteriana

Para a produção de NCB foi utilizado a seguinte composição para o meio de cultivo das bactérias: glicerol ($25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), bactopectona ($3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), extrato de levedura ($5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (BRANDES et al., 2019). O glicerol foi utilizado como fonte de carbono para o crescimento microbiano por ser uma matéria-prima abundante e renovável, coproduto da produção do biodiesel.

Os reagentes para o meio de cultivo foram diluídos em água destilada, o pH foi ajustado para 6,6, utilizando ácido clorídrico 1 M e hidróxido de sódio 1 M, e na sequência foi esterilizado em autoclave a $121 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Ao meio de cultivo estéril foi adicionado o inóculo previamente preparado na proporção de 10% (v/v) e mantido sob condições estáticas a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 dias. Após este período, a membrana formada na superfície do meio de cultivo foi retirada, lavada com água e purificada em uma solução de NaOH 0,1 M a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho-

maria por 30 min, para remover resíduos bacterianos. Após o tratamento de purificação, a membrana foi lavada com água até atingir pH neutro; e desfibrilada utilizando um mixer (Philco 600 W), para ser utilizada na produção do aerogel. A quantidade de massa de membrana desfibrilada usada na produção dos aerogéis foi de 200 gramas.

3.2.2 Preparação do aerogel de nanocelulose e lignina

Para produzir o hidrogel de NCB/LIG, membranas de NCB desfibriladas mecanicamente 2% (m/v), foram adicionadas em uma suspensão aquosa de lignina Kraft 2% (m/v) e 5% (m/v) de ácido cítrico como agente reticulante (BERGLUND et al., 2018). A suspensão foi mantida sob agitação em agitador orbital a 130 rpm, a 30 °C, por 72 horas. Após este período, a suspensão foi filtrada utilizando uma bomba a vácuo e uma membrana de acetato de celulose Millipore com tamanho de poros 0,45 µm. O hidrogel NCB/LIG obtido foi congelado e submetido ao processo de liofilização a -55 °C (L101, LioTop, Liobras) para obtenção do aerogel.

3.2.3 Caracterização

A morfologia, a microestrutura, as propriedades físicas, químicas e térmicas e as propriedades retardantes de chama dos aerogéis foram avaliadas. Essas propriedades são importantes para determinar o comportamento e o desempenho dos aerogéis para as aplicações sugeridas.

3.2.3.1 Determinação área superficial e porosidade dos aerogéis

A porosidade foi caracterizada através de quimiossorção e adsorção física de gases. A partir dessas técnicas é possível determinar a área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição do tamanho de poros. A análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da UFSC/Florianópolis com o equipamento modelo Quantachrome Instruments – Autosorb 1. Para o preparo das amostras, elas foram secas em estufa a vácuo à 300 °C por 24 horas e armazenadas por 24 horas em dessecador contendo sílica.

3.2.3.2 *Microestrutura e morfologia*

A microestrutura e morfologia das amostras foram caracterizadas através de visualizações por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC/Florianópolis (microscópio JEOL JSM-6390LV). Para as visualizações por MEV as amostras, duas de NCB pura, sendo uma para micrografias da superfície e outra para a vista do corte e duas de NCB/LIG, também sendo uma para micrografias da superfície e outra para a vista do corte, foram fixadas sobre um suporte de alumínio e a superfície recoberta com uma camada de 30 nm de ouro depositado por pulverização catódica a alto vácuo (sistema de deposição de filme a alto vácuo Leica EM SCD500).

3.2.3.3 *Espectroscopia por dispersão de energia*

A técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é uma técnica de microanálise qualitativa e quantitativa que pode fornecer informações sobre a composição química de uma amostra. A EDS da marca Thermo Scientific, acoplada ao MEV, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC/Florianópolis (microscópio JEOL JSM-6390 LV), foi utilizada para a determinação da composição química da amostra baseada em nanocelulose e lignina desenvolvida neste trabalho.

3.2.3.4 *Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier*

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é usada para medir a capacidade que determinada substância tem para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelha, desde que tenha ligação covalente. Mede-se a quantidade de energia absorvida apresentando um espectro de transmissão ou de absorção. A partir dos espectros pode-se interpretar os tipos de ligações químicas presentes através das bandas de transições e identificar os grupos funcionais presentes (LOPES; FASCIO, 2004).

A análise FTIR foi realizada com o objetivo de fornecer evidências dos principais grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais desenvolvidos, podendo identificar sua composição química. Para a análise FTIR as amostras secas foram analisadas em espectrofotômetro (modelo Alpha, Bruker, EUA) no Laboratório de Infravermelho da Central

de Análises do Departamento de Química da UFSC/Florianópolis. Os espectros no infravermelho foram obtidos na faixa de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

3.2.3.5 *Análise Termogravimétrica*

A técnica de TGA possibilita determinar a variação de massa de uma amostra durante o período de variação da temperatura. Os picos endotérmicos, associados a decomposição da amostra, refletem-se no resultado da TGA como perdas de massa quantificáveis, que são registradas em curvas termogravimétricas de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo.

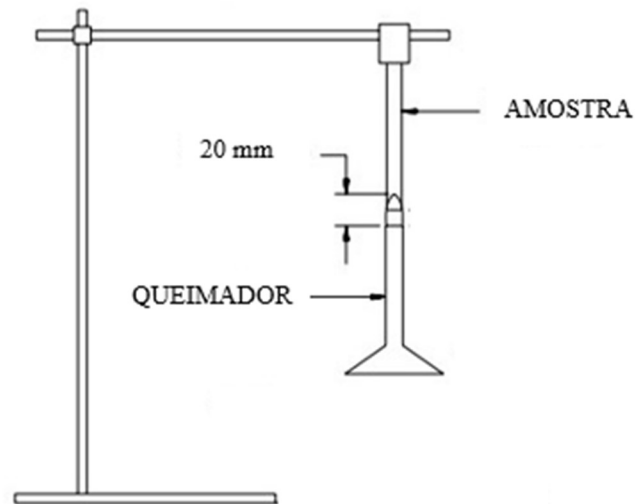
A estabilidade térmica das amostras de NCB e NCB/LIG foi realizada usando um analisador termogravimétrico (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, Alemanha). As amostras de 10 mg foram aquecidas em uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob fluxo de gás de 60 mL/min entre 30 e 800 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio. O ensaio de TGA foi realizado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do EQA da UFSC/Florianópolis.

3.2.3.6 *Determinação das propriedades retardante de chama*

A fim de determinar a capacidade retardante de chama do aerogel de NCB/LIG, foi conduzido um teste simples de flamabilidade, adaptado da norma UL 94. A UL 94 é uma norma usada internacionalmente para avaliar a flamabilidade de materiais poliméricos e determina a tendência do material de extinguir ou espalhar a chama. Dois dos principais testes presentes na norma são o teste de queima horizontal, onde a amostra é testada nesta posição e o teste de queima vertical, este com mais exposição à chama, onde a amostra é testada na posição vertical com a parte central da amostra diretamente sobre a chama.

Para realização de um ensaio de flamabilidade vertical foram preparadas 6 amostras, sendo três de um aerogel baseado apenas em NCB e três de um aerogel baseado em NCB/LIG. As amostras foram cortadas nas dimensões aproximadas de 2 cm de largura por 6,5 cm de comprimento com 0,6 cm de espessura. Na Figura 7 consta uma representação esquemática do teste de queima vertical.

Figura 7 – Representação esquemática do teste de queima vertical

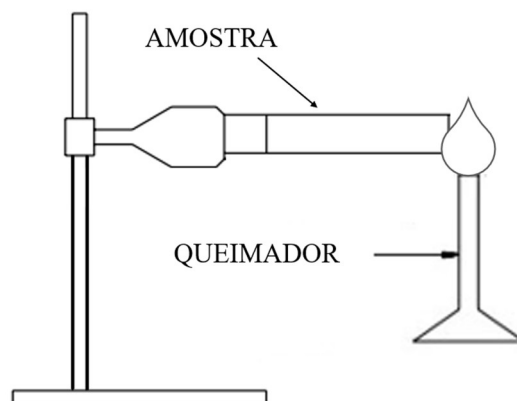


Fonte: UNDERWRITERS LABORATORIES (2014) (adaptado).

No teste de queima vertical, cada uma das amostras foi posicionada a uma distância de 20 mm da chama. A chama foi direcionada para a parte central da amostra por 10 segundos e, após decorrido este tempo, a amostra foi afastada e o tempo até a chama se extinguir foi registrado.

Um teste de queima horizontal também foi realizado, com a mesma quantidade e dimensões das amostras descritas no teste de queima vertical. Nesse caso, as amostras foram aproximadas horizontalmente e deixadas em contato com a chama, então foi registrado o tempo até que o fogo extinguisse por completo nas amostras. A Figura 8 mostra a representação esquemática do teste.

Figura 8 – Representação esquemática do teste de queima horizontal



Fonte: (UNDERWRITERS LABORATORIES, 2014) (adaptado).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

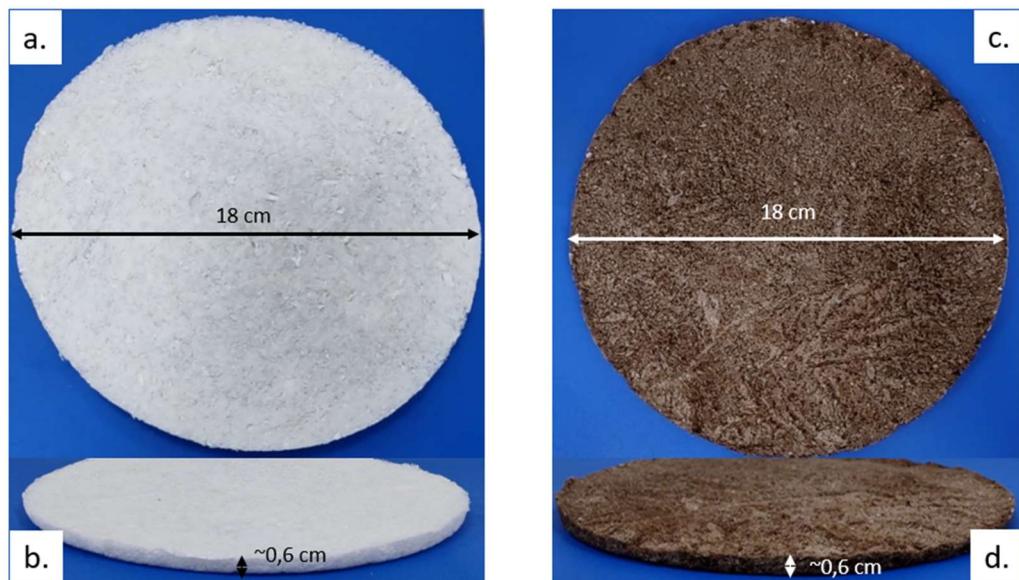
Os resultados obtidos a partir das amostras produzidas, das caracterizações morfológicas e químicas, e também dos testes de flamabilidade serão discutidos nesse capítulo.

4.1 AMOSTRAS DE AEROGEL PRODUZIDAS

A fim de comparar a morfologia, a composição química e a propriedade retardante de chama, foram produzidas duas amostras de aerogel com aproximadamente 18 cm de diâmetro, uma baseada apenas em nanocelulose bacteriana e outra baseada em nanocelulose bacteriana e lignina.

Os hidrogéis de NCB que foram obtidos da cultura de bactérias, foram desfibrilados e posteriormente liofilizados. O mesmo aconteceu com os hidrogéis de NCB/LIG após a reticulação. Esse processo de secagem manteve a rede 3D do hidrogel intacta e preservou a sua forma de disco do hidrogel conforme pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 – Aerogel baseado em NCB (a; b) e em NCB/LIG (c; d).



Fonte: Autor (2022).

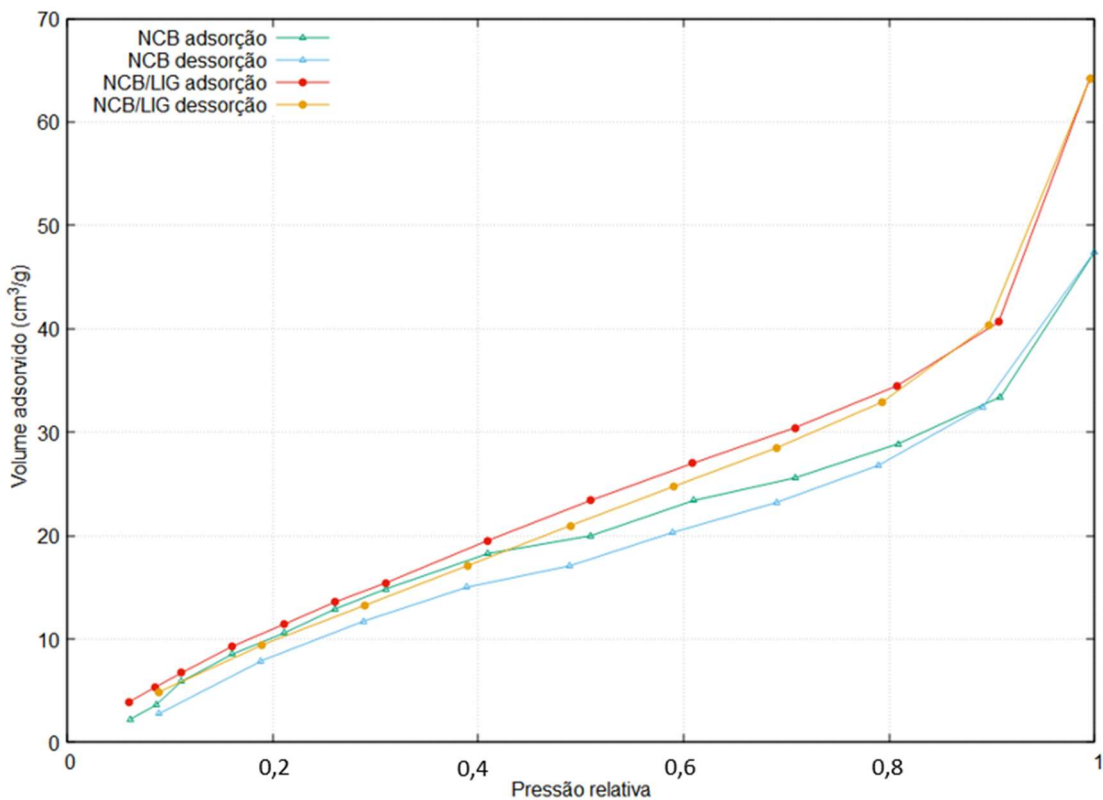
O formato observado e as dimensões das amostras foi devido a própria fôrma em que o hidrogel foi depositado, que possuía 18 cm de diâmetro interno. O aerogel resultante se mostrou com uma baixa densidade, que é uma das características mais interessantes dessa classe de materiais (BHEEKHUN; ABU TALIB; HASSAN, 2013).

4.2 POROSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS AEROGÉIS

As medições de adsorção de gás são amplamente utilizadas para determinar a área superficial específica e a distribuição do tamanho dos poros de uma variedade de materiais sólidos diferentes, como adsorventes industriais, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção. A porosidade e a área superficial específica dos aerogéis foram analisadas a partir do método BET em um ambiente de adsorção e dessorção de nitrogênio.

A relação, a temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás é conhecida como isoterma de adsorção (SING, 1985). A Figura 10 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de NCB e NCB/LIG.

Figura 10 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras



Fonte: Autor (2022).

A quantidade de nitrogênio gasoso adsorvido na amostra de NCB foi de 47 cm³/g aproximadamente e foi mais baixa do que a quantidade adsorvida pela amostra de NCB/LIG que esteve por volta de 64 cm³/g. Além disso, é possível perceber que a isoterma apresentou uma discreta histerese entre os processos de adsorção e dessorção, já que as curvas não

coincidem completamente, e isso pode ser útil quando deseja-se saber o formato dos poros em uma amostra (THOMMES et al., 2015).

Com base na classificação International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (THOMMES et al., 2015), as isotermas obtidas se assemelham às isotermas do tipo IV, o que indica que os aerogéis são adsorventes mesoporosos, com poros na faixa de 2 a 50 nm. As distribuições do diâmetro dos mesoporos foram determinadas a partir de isotermas de dessorção pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). As propriedades particulares das amostras de NCB e NCB/LIG como área de superfície, diâmetro médio dos poros e distribuição de volume estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Área superficial específica BET e dados estruturais dos poros

Amostra	Área superficial específica (BET) (m²/g)	Diâmetro médio dos poros (BJH) (nm)	Volume total de poros em P/Po=0,995 (cm³/g)
NCB	184,80	1,591	0,07352
NCB/LIG	71,40	5,574	0,09949

Fonte: Autor (2022).

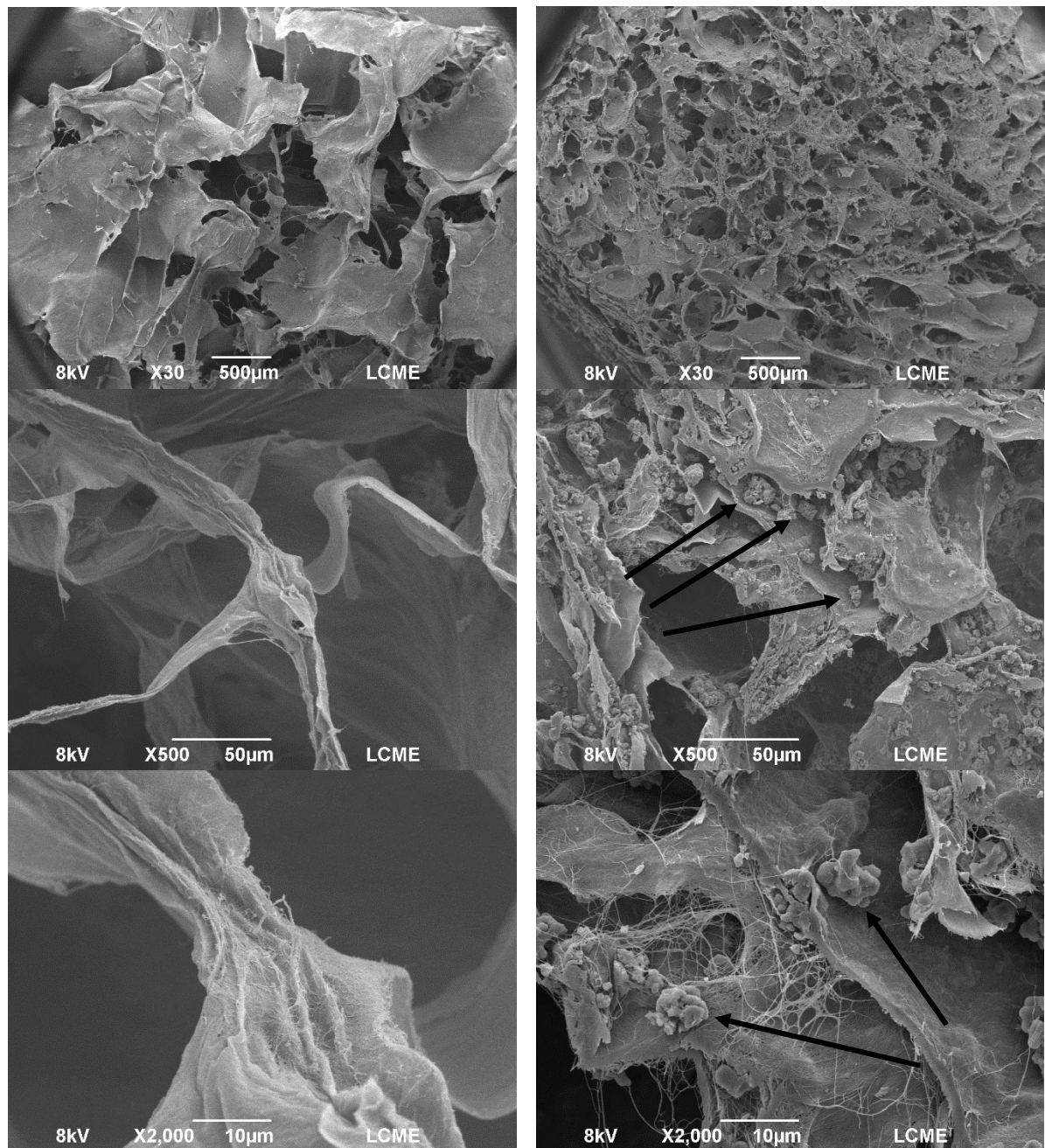
Na Tabela 3 pode-se notar que o diâmetro médio dos poros é inversamente proporcional à área superficial específica das amostras, o que mostra que se o tamanho dos poros for reduzido, a área é aumentada, pois há uma maior exposição da área superficial em todas as direções. A área de superfície específica do aerogel de NCB resultou em um valor bem maior do que o da NCB/LIG, isso se deve à reticulação com ácido cítrico pelo seu acúmulo nos poros do aerogel (KAYA, 2017).

A área de superfície específica e a porosidade influenciam nas propriedades físicas de um aerogel, entre essas propriedades pode-se citar a baixa condutividade térmica, já que normalmente altas áreas de superfície estão associadas à baixas condutividades térmicas (YU et al., 2010).

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia e a microestrutura das amostras obtidas foram observadas em MEV com o intuito de verificar a reticulação da lignina com a celulose. A Figura 11 mostra as micrografias da superfície das amostras aproximadas em 30× (acima), 500× (centro) e 2000× (abaixo).

Figura 11 – MEV da superfície das amostras de NCB (esquerda) e NCB/LIG (direita)



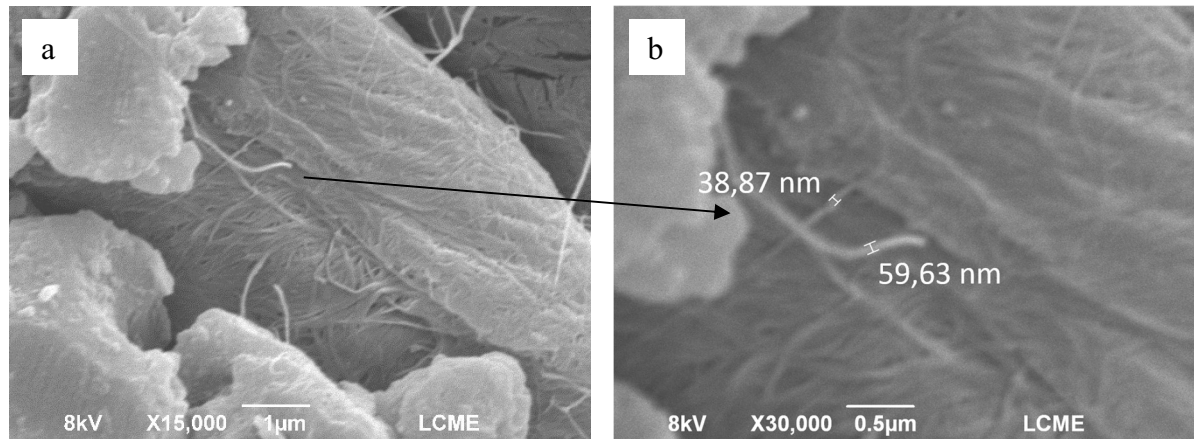
Fonte: Autor (2022).

Na Figura 11 é possível observar que a reticulação da lignina ocorreu conforme o esperado, as três micrografias à direita correspondem ao aerogel baseado em NCB/LIG e nelas nota-se a presença de estruturas granulares, indicadas pelas setas, junto às fibras, enquanto nas micrografias à esquerda percebe-se uma estrutura contínua e sem aglomerados.

Para que a amostra de aerogel de NCB/LIG seja caracterizada como um nanomaterial, pelo menos uma de suas dimensões deve ser menor do que 100 nm. O MEV permitiu a captura

de imagens com ampliação de 15000 \times e 30000 \times que são capazes de mostrar as fibras com escala nanométrica das amostras. Na Figura 12, tem-se as medidas correspondentes de duas nanofibras.

Figura 12 – Medidas de escala nanométrica do aerogel de NCB/LIG



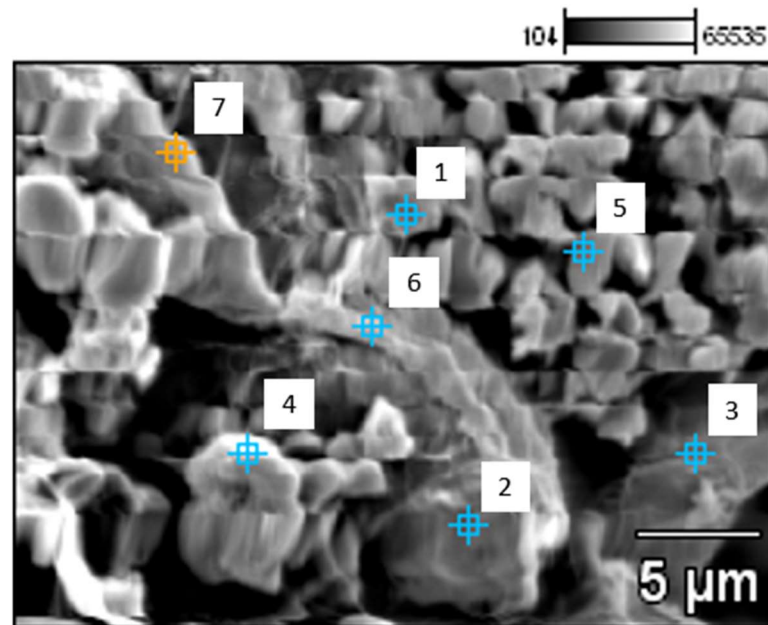
Fonte: Autor (2022).

A Figura 12a corresponde à ampliação de 15000 \times de um corte do aerogel de NCB/LIG, a seta mostra a parte em que foram tomadas cotas da Figura 12b. Notam-se na Figura 12b, as cotas correspondentes a 38,87 nm e 59,63 nm, correspondentes às larguras das nanofibras, garantindo que o material produzido de fato se trata de um nanomaterial.

4.4 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Acoplado ao MEV, o EDS permite a realização de uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa, pois sua análise se restringe à superfície da amostra, com um certo nível de precisão. A fim de que fossem observados quais elementos químicos constavam na amostra de NCB/LIG, os dados da EDS foram coletados em sete pontos do corte transversal da amostra. Esses sete pontos estão mostrados na Figura 13.

Figura 13 – Pontos do aerogel de NCB/LIG analisados na EDS



Fonte: Autor (2022).

Os dados resultantes da análise estão descritos na Tabela 4. A porcentagem em massa de cada elemento químico encontrado na superfície da amostra de NCB/LIG está descrita abaixo. Os elementos restantes que não estão descritos, são àqueles relacionados à cobertura de ouro a qual a amostra é submetida para o MEV.

Tabela 4 – Porcentagens em massa dos elementos em 7 pontos da amostra de NCB/LIG

Pontos	C (%)	O (%)	Na (%)	S (%)
Ponto 1	20,77	6,64	-	-
Ponto 2	17,38	2,96	-	-
Ponto 3	15,15	3,33	0,08	0,00
Ponto 4	17,79	3,45	0,00	1,36
Ponto 5	16,15	4,46	0,00	1,00
Ponto 6	11,45	1,72	0,00	0,33
Ponto 7	15,29	3,10	0,02	0,00

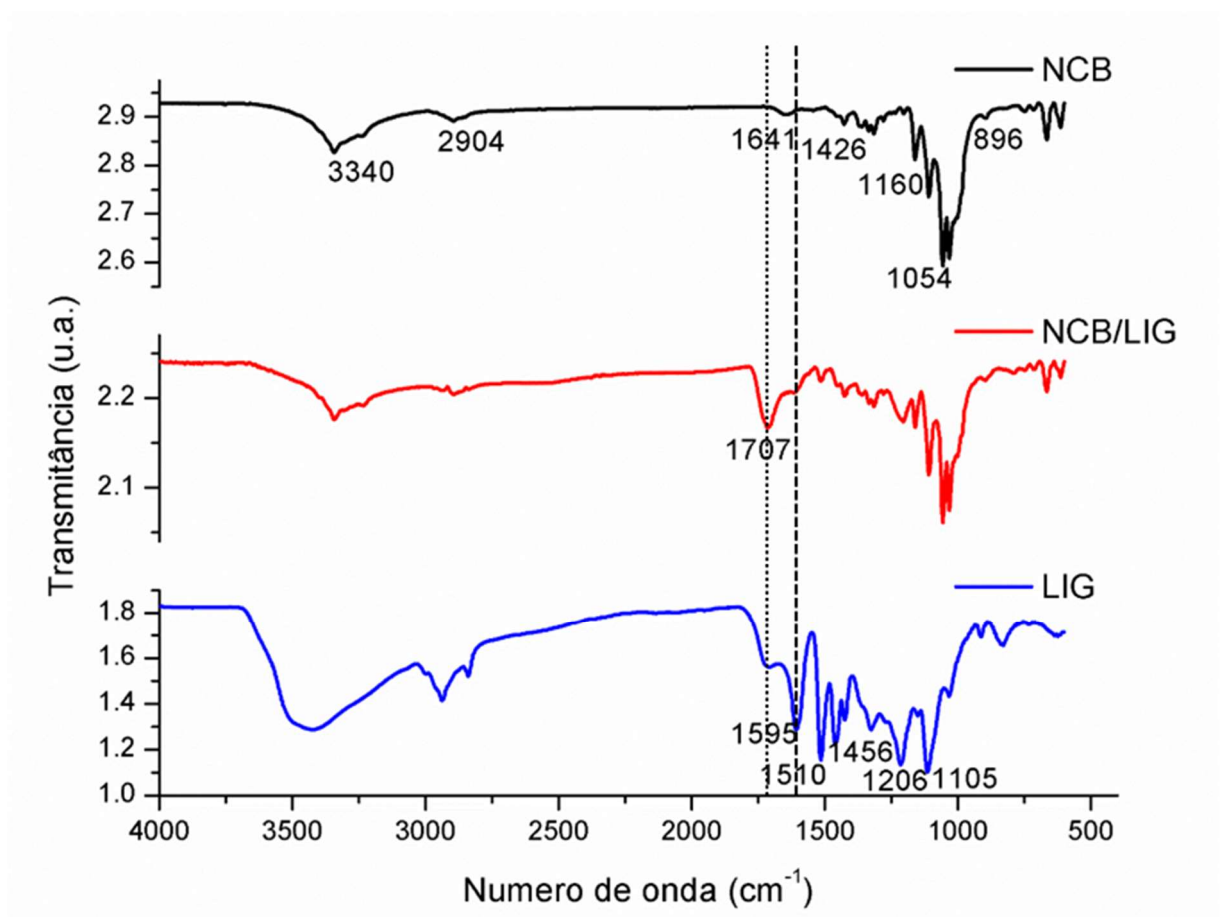
Fonte: Autor (2022).

Os elementos predominantes são os próprios dos grupos funcionais da celulose, já a presença de outros elementos em alguns dos pontos analisados se deve à produção de lignina Kraft que usa uma mistura de produtos químicos, incluindo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) no cozimento de cavacos (DARÉ ALVES et al., 2015).

4.5 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A análise FTIR foi utilizada para determinar a presença de lignina, ácido cítrico e seus resíduos, além de suas possíveis interações com a celulose nos aerogéis. A Figura 14 apresenta os espectros dos aerogéis de NCB, de NCB/LIG e também da lignina. Absorções que são observadas nas regiões dos comprimentos de onda 3340 cm^{-1} , 2904 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} , 1426 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} , 896 cm^{-1} estão tipicamente presentes na celulose (CHEN et al., 2014).

Figura 14 – Espectros de FTIR de NCB, NCB/LIG e LIG



Fonte: Autor (2022).

A região que compreende o valor de 3340 cm^{-1} é associada a vibrações do grupo O-H. Os picos em 2904 cm^{-1} e 1426 cm^{-1} correspondem ao estiramento e flexão dos grupos C-H e $-\text{CH}_2$, respectivamente. O pico em 1641 cm^{-1} é a H-O-H da água adsorvida no carboidrato. Já o pico em 1160 cm^{-1} se dá pelo estiramento assimétrico da ligação C-O-C. E os picos em

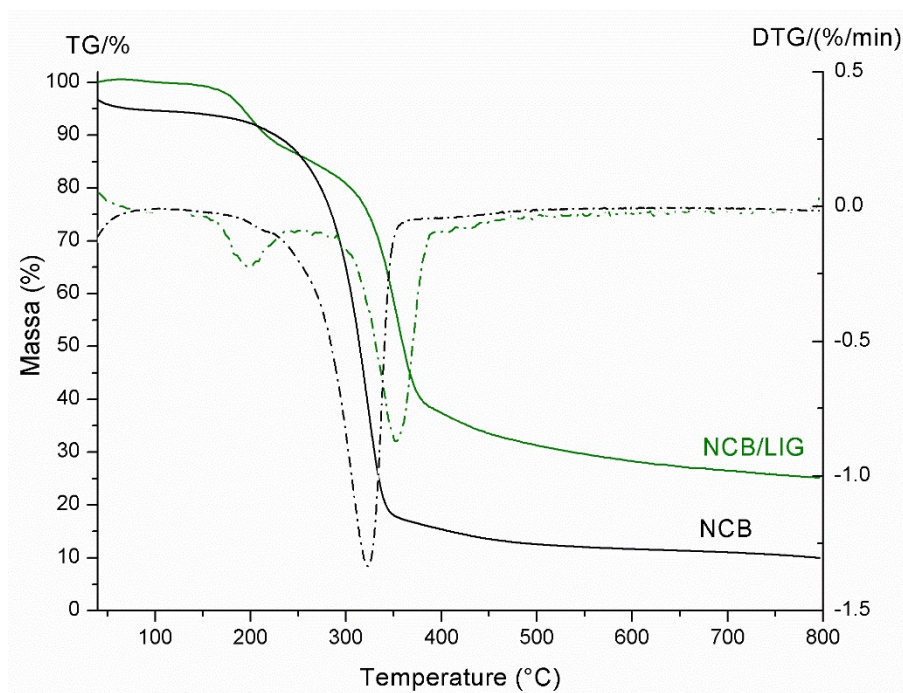
1054 cm^{-1} e 896 cm^{-1} ocorrem pela vibração C-O de álcoois e pela ligação β 1 \rightarrow 4 glicosídica e estrutura cristalina da celulose, respectivamente (FAROOQ et al., 2018).

Ao comparar as curvas, há um pico relativo ao estiramento da ligação C=C localizado em 1595 cm^{-1} na curva de lignina, evidenciado pela linha tracejada. Nesta posição há um pico na curva de NCB/LIG, evidentemente, resultante da reticulação de celulose com lignina. Assim, sabe-se que a lignina está presente na constituição química do material. O pico correspondente ao agente reticulador pode ser observado em 1707 cm^{-1} , na linha pontilhada, pois refere-se à banda de estiramento característica do grupo carbonila relacionado à reação do ácido cítrico com grupos hidroxila de celulose (KAYA, 2017). Desse modo, a análise FTIR também confirma que a reticulação ocorreu conforme o esperado.

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A TGA é utilizada para determinar a estabilidade térmica de um material e a sua fração de componentes voláteis, observando a mudança de peso que ocorre quando uma amostra é aquecida a uma taxa constante. As curvas termogravimétricas (TG) da amostra de NCB/LIG estão representadas na Figura 15.

Figura 15 – Curvas de TG e DTG do aerogel de NCB/LIG e NCB



Fonte: Autor (2022).

As chamadas curvas TG são as representadas pelas linhas contínuas e as curvas diferenciais termogravimétricas (DTG), as tracejadas. Estas últimas, mostram uma tendência de dois estágios no processo de perda de massa para a NCB/LIG e de um estágio para a NCB.

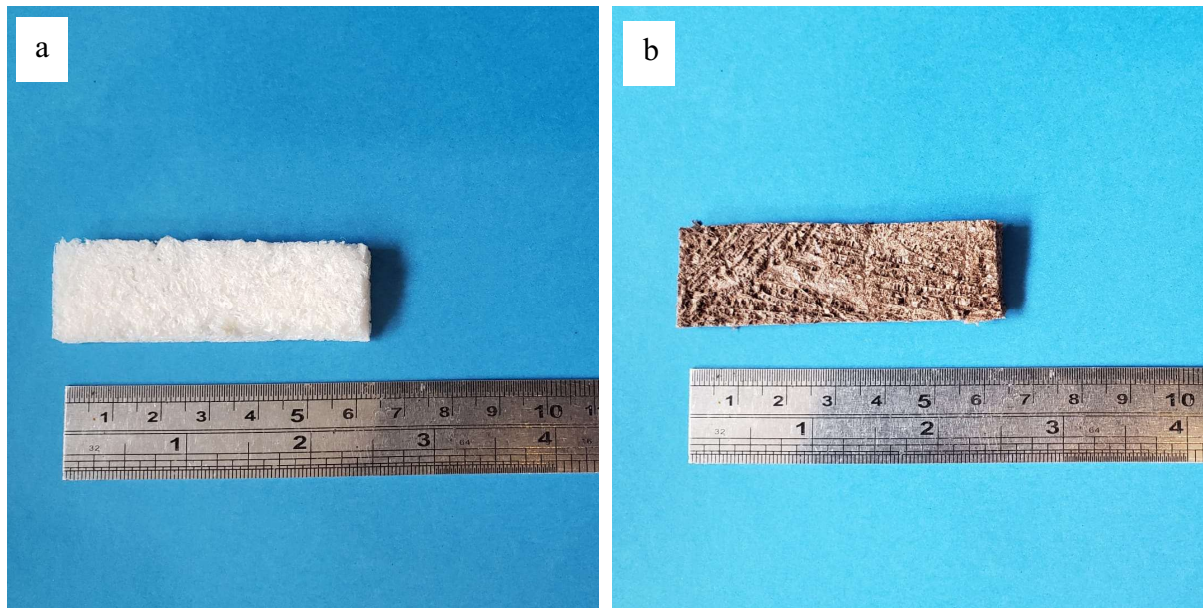
Com base nas curvas DTG exibidas na Figura 15, o pico da taxa de pirólise do aerogel contendo lignina se torna menos proeminente em comparação com o aerogel de NCB pura. Assim, pode-se observar que, após a remoção da água da amostra, o pico de decaimento primário estava na faixa de temperatura de 171 °C a 236 °C e o próximo pico foi localizado na faixa de 273 °C e 392 °C. Enquanto isso, o pico da NCB se encontra na faixa de 195 °C a 355 °C o que coincide com a degradação térmica dos componentes da celulose (VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002).

A partir da Figura 15, observa-se que a amostra de NCB/LIG tem a maior quantidade de carvão residual, bem como a menor taxa de perda de massa, representando, desse modo, as propriedades retardantes de chama almejadas.

4.7 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES RETARDANTES DE CHAMA

Para verificar o desempenho como retardante de chama, tanto as amostras de NCB pura quanto amostras de NCB/LIG foram submetidas aos dois testes de flamabilidade, um com as amostras na posição vertical e outro com as amostras na posição horizontal, desse modo, o resultado obtido com a NCB pura, serve como parâmetro para analisar o resultado da NCB/LIG. A Figura 16 mostra as amostras preparadas para ambos os testes.

Figura 16 – Amostras de NCB (a) e NCB/LIG (b) preparadas para o teste de flamabilidade



Fonte: Autor (2022).

Primeiramente, as amostras foram submetidas ao teste de queima vertical. Neste teste, os aerogéis baseados em NCB pura, ao serem colocados sobre a chama, inflamaram-se rapidamente e, após 10 segundos, as amostras já estavam quase que completamente consumidas. Após serem retiradas da chama, as amostras ainda queimaram por cerca de 1 a 2 segundos.

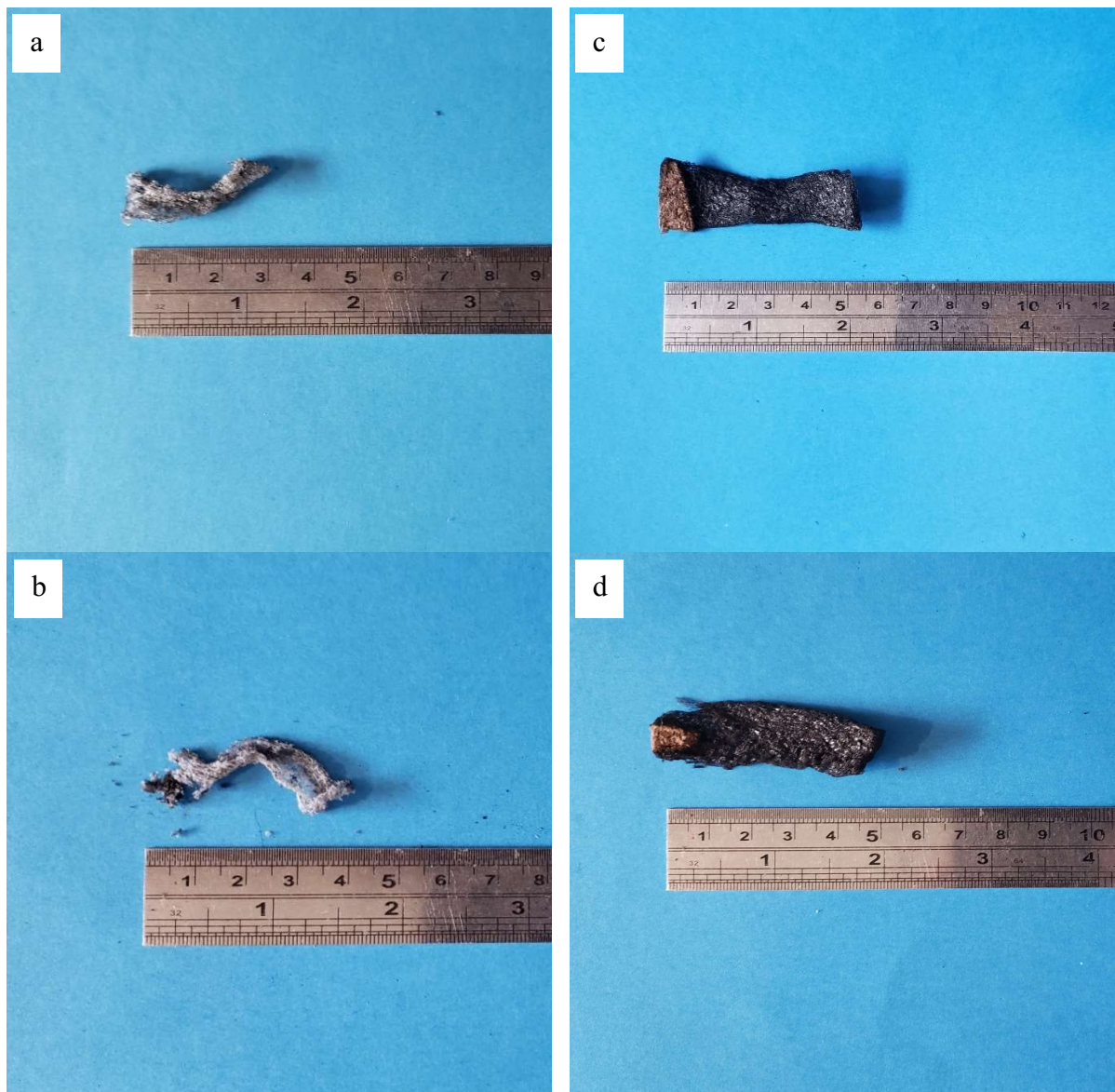
Os aerogéis baseados em NCB/LIG, em contraste com o primeiro, demoraram cerca de 7 segundos para inflamarem-se e, após 10 segundos sobre a chama, foram afastados e continuaram queimando por aproximadamente mais 15 segundos, até serem consumidos até o grampo que os seguravam.

No teste de queima horizontal, as amostras foram colocadas em contato direto com a chama e foi registrado o tempo desde o contato até a chama extinguir-se. O aerogel de NCB pura demonstrou resultados semelhantes aos encontrados no teste de queima vertical, pois queimaram imediatamente ao entrar em contato com a chama e foram consumidos em aproximadamente 11 segundos.

No aerogel de NCB/LIG, os resultados também se assemelharam aos encontrados no teste vertical. Ao entrar em contato com a chama, a amostra levou um breve momento para incendiar-se e o tempo registrado no momento em que a chama se extinguiu ao chegar ao grampo que segurava a amostra foi 26 segundos.

Os resultados encontrados em ambos os testes de queima mostraram que, de fato, a reticulação de lignina incrementou o desempenho retardante de chama quando comparamos o aerogel de NCB/LIG com o aerogel de NCB pura. Apesar de não conseguir extinguir a chama antes de ser consumido, o aerogel conseguiu retardar tanto o início quanto a propagação dela. A Figura 17 mostra como ficaram as amostras após os testes de flamabilidade, as Figuras 17a e 17b são as amostras de NCB pura após o teste de queima vertical e horizontal, respectivamente; e as Figuras 17c e 17d são amostras de NCB/LIG após os testes de queima vertical e horizontal, respectivamente.

Figura 17 – Amostras de NCB (a, b) e NCB/LIG (c, d) após os testes de flamabilidade



Fonte: Autor (2022).

Na Figura 17(a-d) também pode-se observar, pela diminuição de tamanho das amostras, o quanto de massa foi perdida por cada uma delas. A amostra de NCB pura perdeu praticamente 50% de seu comprimento e resultou em um material levíssimo e ao toque já se reduzia à cinzas, enquanto que a amostra de NCB/LIG perdeu cerca de 20% de seu comprimento e resultou em um material muito leve, porém não tão frágil.

Os resultados encontrados vão ao encontro de resultados similares acerca do uso de lignina como agente retardante de chama presentes na literatura. Como Liang et al. (2021) que estudou a incorporação em resina epóxi de um retardante de chama renovável e ecologicamente correto, à base de lignina, a fim de melhorar o desempenho dessa propriedade no material e obteve excelentes resultados não só na supressão de chama, mas também na supressão de fumaça.

No estudo de Zhang et al. (2012) também foram realizados testes de flamabilidade em materiais baseados em lignina. Os resultados mostraram que a lignina modificada com ureia combinada com polifosfato de amônia exibiu retardamento de chama e estabilidade térmica muito melhores do que a combinação de lignina virgem e polifosfato de amônia apenas.

Outro estudo acerca do assunto foi o de Guo et al. (2020), onde lignina foi misturada em uma solução com poliácridonitrila a fim de preparar um compósito com excelentes propriedades retardantes de chama. Neste caso, para avaliar o efeito da lignina na formação da camada carbonizada durante a combustão, um teste de calorímetro de cone foi utilizado para avaliar a retardamento de chama, atingindo resultados que mostraram o aumento no desempenho dessa propriedade.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho um aerogel baseado em nanocelulose e lignina foi produzido utilizando ácido cítrico como agente reticulante. A nanocelulose foi sintetizada pela bactéria *Komagataeibacter hansenii*, utilizando glicerol como fonte de carbono. As membranas foram purificadas, desfibriladas e adicionadas a uma solução contendo lignina Kraft. O hidrogel resultante foi, então, liofilizado para que a parte líquida fosse retirada e restasse apenas a estrutura sólida, obtendo, assim, o aerogel.

A análise de área superficial específica e de porosidade verificou que a amostra produzida possui uma área superficial relativamente elevada, de 71,4 m²/g, evidenciando essa característica que é uma daquelas próprias dos aerogéis e que influencia em suas propriedades térmicas. Essa análise também calculou o diâmetro médio dos poros da estrutura do aerogel, que ficou em 5,574 nm, que o classifica como um material mesoporoso.

As caracterizações morfológicas e microestruturais confirmaram que a lignina foi reticulada à nanocelulose através da reticulação, e isso foi possível observar nas micrografias da amostra quando comparadas ao aerogel de NCB pura, na análise EDS que registrou a presença de S e Na na superfície da amostra e, também, nas faixas de comprimento de onda verificadas no FTIR correspondentes à lignina e ao agente reticulante ácido cítrico. A análise de MEV também confirmou que a amostra produzida se trata de um nanomaterial, já que dimensões menores do que 100 nm puderam ser medidas nas fibras do material.

A análise de TGA mostrou que a amostra de NCB/LIG tem a maior quantidade de carvão residual, bem como a menor taxa de perda de massa, além de evidenciar que o pico da taxa de pirólise do aerogel contendo lignina é menos proeminente em comparação com o aerogel de NCB pura representando, desse modo, as propriedades retardantes de chama almejadas.

O aerogel baseado em NCB/LIG produzido neste trabalho demonstrou desempenho superior como retardante de chama quando comparado com o aerogel baseado em NCB pura. Apesar de o aerogel não conseguir extinguir a chama antes de ser consumido, ele foi eficiente em retardar tanto o início quanto a propagação dela.

Assim, foi produzido um material sustentável e de fontes renováveis com propriedades retardantes de chama, favorecendo o uso de componentes como a lignina em aplicações de maior valor agregado em detrimento daqueles componentes que também possuem essas propriedades, porém prejudicam ou ameaçam o meio ambiente e a saúde dos seres humanos.

REFERÊNCIAS

- ALBRIGHT, Lyle. **Albright's chemical engineering handbook**. [S. l.], CRC Press, 2008.
- BERGLUND, Linn; FORSBERG, Fredrik; JONOBI, Mehdi; OKSMAN, Kristiina. Promoted hydrogel formation of lignin-containing arabinoxylan aerogel using cellulose nanofibers as a functional biomaterial. **RSC Adv.**, [S. l.], v. 8, n. 67, p. 38219–38228, 2018.
- BHEEKHUN, Nadiir; ABU TALIB, Abd. Rahim; HASSAN, Mohd Roshdi. Aerogels in Aerospace: An Overview. **Advances in Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 2013, p. 1–18, 2013.
- BOERJAN, Wout; RALPH, John; BAUCHER, Marie. Lignin Biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, [S. l.], v. 54, n. 1, p. 519–546, 2003.
- BRANDES, Ricardo; DE SOUZA, Leticia; CARMINATTI, Claudimir; RECOUVREUX, Derce. Production with a High Yield of Bacterial Cellulose Nanocrystals by Enzymatic Hydrolysis. **International Journal of Nanoscience**, [S. l.], p. 1950015, 2019.
- BUCHTOVÁ, Nela; BUDTOVA, Tatiana. Cellulose aero-, cryo- and xerogels: towards understanding of morphology control. **Cellulose**, [S. l.], v. 23, n. 4, p. 2585–2595, 2016.
- CALVO-FLORES, Francisco García; DOBADO, José A. Lignin as Renewable Raw Material. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 3, n. 11, p. 1227–1235, 2010.
- CAO, Chengran; YUAN, Bihe. Thermally induced fire early warning aerogel with efficient thermal isolation and flame-retardant properties. **Polymers for Advanced Technologies**, [S. l.], v. 32, n. 5, p. 2159–2168, 2021.
- CAO, Leichang; YU, Iris K. M.; LIU, Yaoyu; RUAN, Xiuxiu; TSANG, Daniel C. W.; HUNT, Andrew J.; OK, Yong Sik; SONG, Hocheol; ZHANG, Shicheng. Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 269, p. 465–475, 2018.
- CHAND, Navin; FAHIM, Mohammed (ORG.). Natural fibers and their composites. *In: Tribology of Natural Fiber Polymer Composites*. 1. ed. Sawton: Elsevier, 2008. p. 1–58.
- CHAPPLE, S.; ANANDJIWALA, R. Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S. l.], v. 23, n. 6, p. 871–893, 2010.
- CHATTERJEE, Sabornie; SAITO, Tomonori. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 8, n. 23, p. 3941–3958, 2015.
- CHAUHAN, Vipul; CHAKRABARTI, Swapan. Use of nanotechnology for high performance cellulosic and papermaking products. **Cellulose Chemistry and Technology**, [S. l.], v. 46, p. 389, 2012.

CHAWLA, Prashant; BAJAJ, Ishwar; SURVASE, Shrikant; SINGHAL, Rekha. Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. **Food Technology and Biotechnology**, [S. l.], v. 47, p. 107–124, 2009.

CHEN, Sheng; CHEN, Yanglei; LI, Deqiang; XU, Yanglei; XU, Feng. Flexible and Sensitivity-Adjustable Pressure Sensors Based on Carbonized Bacterial Nanocellulose/Wood-Derived Cellulose Nanofibril Composite Aerogels. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 13, n. 7, p. 8754–8763, 2021. a.

CHEN, Wenshuai; LI, Qing; WANG, Youcheng; YI, Xin; ZENG, Jie; YU, Haipeng; LIU, Yixing; LI, Jian. Comparative Study of Aerogels Obtained from Differently Prepared Nanocellulose Fibers. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 154–161, 2014.

CHEN, Yiming; ZHANG, Lin; YANG, Yang; PANG, Bo; XU, Wenhui; DUAN, Gaigai; JIANG, Shaohua; ZHANG, Kai. Recent Progress on Nanocellulose Aerogels: Preparation, Modification, Composite Fabrication, Applications. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2005569, 2021. b.

COFFEY, D. G.; BELL, D. A.; HENDERSON, A. Food polysaccharides and their applications. **Cellulose and Cellulose Derivatives**. Marcel Dekker, New York, [S. l.], 1995.

DARÉ ALVES, Érica; SOARES PINHEIRO, Olivert; OLIVEIRA SOUZA DA COSTA, Andréa; FERREIRA DA COSTA JUNIOR, Esly. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, [S. l.], v. 16, n. 26, p. 205–218, 2015.

DE OLIVEIRA BARUD, Héliida Gomes; DA SILVA, Robson Rosa; DA SILVA BARUD, Hernane; TERCJAK, Agnieszka; GUTIERREZ, Junkal; LUSTRI, Wilton Rogério; DE OLIVEIRA, Osmir Batista; RIBEIRO, Sidney J. L. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 153, p. 406–420, 2016.

DE SOUZA LIMA, M. Miriam; BORSALI, Redouane. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 771–787, 2004.

EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 1–33, 2010.

FAIRÉN-JIMÉNEZ, D.; CARRASCO-MARÍN, F.; MORENO-CASTILLA, C. Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. **Carbon**, [S. l.], v. 44, n. 11, p. 2301–2307, 2006.

FAROOQ, Muhammad; SIPPONEN, Mika H.; SEPPÄLÄ, Ari; ÖSTERBERG, Monika. Eco-friendly Flame-Retardant Cellulose Nanofibril Aerogels by Incorporating Sodium Bicarbonate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 10, n. 32, p. 27407–27415, 2018.

GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; ALNAIEF, M.; SMIRNOVA, I. Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 86, n. 4, p. 1425–1438, 2011.

GOMES, Fábio P.; SILVA, Nuno H. C. S.; TROVATTI, Eliane; SERAFIM, Luísa S.; DUARTE, Maria F.; SILVESTRE, Armando J. D.; NETO, Carlos Pascoal; FREIRE, Carmen S. R. Production of bacterial cellulose by *Gluconacetobacter sacchari* using dry olive mill residue. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 55, p. 205–211, 2013.

GOSELINK, R. J. A.; DE JONG, E.; GURAN, B.; ABÄCHERLI, A. Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 121–129, 2004.

GUO, Haiquan; MEADOR, Mary Ann B.; MCCORKLE, Linda; QUADE, Derek J.; GUO, Jiao; HAMILTON, Bart; CAKMAK, Miko. Tailoring Properties of Cross-Linked Polyimide Aerogels for Better Moisture Resistance, Flexibility, and Strength. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 5422–5429, 2012.

GUO, Yingbin; CHENG, Chunzu; HUO, Tongguo; REN, Yuanlin; LIU, Xiaohui. Highly effective flame retardant lignin/polyacrylonitrile composite prepared via solution blending and phosphorylation. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 181, p. 109362, 2020.

HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HATAKEYAMA, Hyoe; NAKAYACHI, Akinobu; HATAKEYAMA, Tatsuko. Thermal and mechanical properties of polyurethane-based geocomposites derived from lignin and molasses. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 36, n. 5, p. 698–704, 2005.

HUSSEIN, Ahmed Kadhim. Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 42, p. 460–476, 2015.

IDUMAH, Christopher Igwe; EZIKA, Anthony Chidi; OKPECHI, Victor U. Emerging trends in polymer aerogel nanoarchitectures, surfaces, interfaces and applications. **Surfaces and Interfaces**, [S. l.], v. 25, p. 101258, 2021.

KAMAT, Siya; KUMARI, Madhuree; JAYABASKARAN, C. Nano-engineered tools in the diagnosis, therapeutics, prevention, and mitigation of SARS-CoV-2. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 338, p. 813–836, 2021.

KAYA, Mehmet. Super absorbent, light, and highly flame retardant cellulose-based aerogel crosslinked with citric acid. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 134, n. 38, p. 45315, 2017.

KHAN, Salman et al. A review on nanotechnology: Properties, applications, and mechanistic insights of cellular uptake mechanisms. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 348, p. 118008, 2022.

KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 36, n. 1, p. 52–64, 1932.

KLEMM, Dieter; KRAMER, Friederike; MORITZ, Sebastian; LINDSTRÖM, Tom; ANKERFORS, Mikael; GRAY, Derek; DORRIS, Annie. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KORHONEN, Juuso T.; KETTUNEN, Marjo; RAS, Robin H. A.; IKKALA, Olli. Hydrophobic Nanocellulose Aerogels as Floating, Sustainable, Reusable, and Recyclable Oil Absorbents. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 3, n. 6, p. 1813–1816, 2011.

LEVENTIS, Nicholas; SOTIRIOU-LEVENTIS, Chariklia; ZHANG, Guohui; RAWASHDEH, Abdel-Monem M. Nanoengineering Strong Silica Aerogels. **Nano Letters**, [S. l.], v. 2, n. 9, p. 957–960, 2002.

LI, Dong; WANG, Yuhuan; LONG, Fen; GAN, Lin; HUANG, Jin. Solvation-Controlled Elastification and Shape-Recovery of Cellulose Nanocrystal-Based Aerogels. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 1549–1557, 2020.

LIANG, Dingxiang et al. Preparation of a novel lignin-based flame retardant for epoxy resin. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 259, p. 124101, 2021.

LIEBNER, Falk; PIRCHER, Nicole; ROSENAU, Thomas. Bacterial NanoCellulose Aerogels. *In*: GAMA, Miguel; DOURADO, Fernando; BIELECKI, Stanislaw (org.). **Bacterial Nanocellulose**. [s.l.] : Elsevier, 2016. p. 73–108.

LONG, Lin-Yu; WENG, Yun-Xuan; WANG, Yu-Zhong. Cellulose Aerogels: Synthesis, Applications, and Prospects. **Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 6, p. 623, 2018.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, [S. l.], v. 27, p. 670–673, 2004.

LORA, Jairo H.; GLASSER, Wolfgang G. Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 10, n. 1/2, p. 39–48, 2002.

MANDLEKAR, Neeraj; CAYLA, Aurélie; RAULT, François; GIRAUD, Stéphane; SALAÛN, Fabine; MALUCELLI, Giulio; GUAN, Jin-Ping. An Overview on the Use of Lignin and Its Derivatives in Fire Retardant Polymer Systems. *In*: **Lignin - Trends and Applications**. [s.l.] : InTech, 2018.

MOON, Robert J.; MARTINI, Ashlie; NAIRN, John; SIMONSEN, John; YOUNGBLOOD, Jeff. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 3941, 2011.

NASA. **Stardust - NASA's comet sample return mission**. 2005. Disponível em: <https://solarsystem.nasa.gov/stardust/photo/aerogel.html>. Acesso em: 14 fev. 2022.

OLSSON, R. T.; AZIZI SAMIR, M. A. S.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; BELOVA, L.; STRÖM, V.; BERGLUND, L. A.; IKKALA, O.; NOGUÉS, J.; GEDDE, U. W. Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. **Nature Nanotechnology**, [S. l.], v. 5, n. 8, p. 584–588, 2010.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, Said. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 582–590, 2011.

PHUONG, Hoang Thi; THOA, Nguyen Kim; TUYET, Phung Thi Anh; VAN, Quyen Nguyen; HAI, Yen Dao. Cellulose Nanomaterials as a Future, Sustainable and Renewable Material. **Crystals**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 106, 2022.

PINKERT, André; MARSH, Kenneth N.; PANG, Shusheng; STAIGER, Mark P. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 109, n. 12, p. 6712–6728, 2009.

PLAPPERT, Sven F.; QURAIISHI, Sakeena; NEDELEC, Jean-Marie; KONNERTH, Johannes; RENNHOFFER, Harald; LICHTENEGGER, Helga C.; LIEBNER, Falk W. Conformal Ultrathin Coating by scCO₂ - Mediated PMMA Deposition: A Facile Approach To Add Moisture Resistance to Lightweight Ordered Nanocellulose Aerogels. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 30, n. 7, p. 2322–2330, 2018.

QIU, Kaiyan; NETRAVALI, Anil N. A Review of Fabrication and Applications of Bacterial Cellulose Based Nanocomposites. **Polymer Reviews**, [S. l.], v. 54, n. 4, p. 598–626, 2014.

SAI, Huazheng; XING, Li; XIANG, Junhui; CUI, Lijie; JIAO, Jianbin; ZHAO, Chunlin; LI, Zhenyou; LI, Fei; ZHANG, Ting. Flexible aerogels with interpenetrating network structure of bacterial cellulose–silica composite from sodium silicate precursor via freeze drying process. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 57, p. 30453, 2014.

SALAM, Abdus; VENDITTI, Richard A.; PAWLAK, Joel J.; EL-TAHLAWY, Khaled. Crosslinked hemicellulose citrate–chitosan aerogel foams. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 84, n. 4, p. 1221–1229, 2011.

SÁNCHEZ-FERRERO, Aitor; MATA, Álvaro; MATEOS-TIMONEDA, Miguel A.; RODRÍGUEZ-CABELLO, José C.; ALONSO, Matilde; PLANELL, Josep; ENGEL, Elisabeth. Development of tailored and self-mineralizing citric acid-crosslinked hydrogels for in situ bone regeneration. **Biomaterials**, [S. l.], v. 68, p. 42–53, 2015.

SEGEV, Osnat; KUSHMARO, Ariel; BRENNER, Asher. Environmental Impact of Flame Retardants (Persistence and Biodegradability). **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 478–491, 2009.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

TANIGUCHI, Norio. On the basic concept of nanotechnology. **Proceeding of the ICPE**, [S. l.], 1974.

TEICHNER, S. J. Aerogels of Inorganic Oxides. In: FRICKE, Jochen (org.). **Aerogels**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986.

THOMAS, Bejoy; RAJ, Midhun C.; B, Athira K.; H, Rubiyah M.; JOY, Jithin; MOORES, Audrey; DRISKO, Glenna L.; SANCHEZ, Clément. Nanocellulose, a Versatile Green

Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. **Chemical Reviews**, [*S. l.*], v. 118, n. 24, p. 11575–11625, 2018.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [*S. l.*], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TROMPETA, Aikaterini-Flora; KOUMOULOS, Elias; STAVROPOULOS, Sotirios; VELMACHOS, Theodoros; PSARRAS, Georgios; CHARITIDIS, Costas. Assessing the Critical Multifunctionality Threshold for Optimal Electrical, Thermal, and Nanomechanical Properties of Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposites for Aerospace Applications. **Aerospace**, [*S. l.*], v. 6, n. 1, p. 7, 2019

TSOU, P.; BROWNLEE, D. E.; SANDFORD, S. A.; HÖRZ, F.; ZOLENSKY, M. E. Wild 2 and interstellar sample collection and Earth return. **Journal of Geophysical Research**, [*S. l.*], v. 108, n. E10, p. 8113, 2003.

TSOU, Peter. Silica aerogel captures cosmic dust intact. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [*S. l.*], v. 186, p. 415–427, 1995

UNDERWRITERS LABORATORIES. **UL 94 - Standard for Safety - Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances**, Sixth Edition, 2014.

VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Thermal degradation of flax: The determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, [*S. l.*], v. 83, n. 12, p. 2634–2643, 2002.

WAN, Caichao; JIAO, Yue; WEI, Song; ZHANG, Luyu; WU, Yiqiang; LI, Jian. Functional nanocomposites from sustainable regenerated cellulose aerogels: A review. **Chemical Engineering Journal**, [*S. l.*], v. 359, p. 459–475, 2019.

WANG, Sen; LU, Ang; ZHANG, Lina. Recent advances in regenerated cellulose materials. **Progress in Polymer Science**, [*S. l.*], v. 53, p. 169–206, 2016.

WANG, Zhongguo; SONG, Lian; WANG, Yaquan; ZHANG, Xiong-Fei; HAO, Dandan; FENG, Yi; YAO, Jianfeng. Lightweight UiO-66/cellulose aerogels constructed through self-crosslinking strategy for adsorption applications. **Chemical Engineering Journal**, [*S. l.*], v. 371, p. 138–144, 2019.

YANG, Xuan; CRANSTON, Emily D. Chemically Cross-Linked Cellulose Nanocrystal Aerogels with Shape Recovery and Superabsorbent Properties. **Chemistry of Materials**, [*S. l.*], v. 26, n. 20, p. 6016–6025, 2014.

YU, Jen-Kan; MITROVIC, Slobodan; THAM, Douglas; VARGHESE, Joseph; HEATH, James R. Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures. **Nature Nanotechnology**, [*S. l.*], v. 5, n. 10, p. 718–721, 2010.

ZHANG, Rui; XIAO, Xifu; TAI, Qilong; HUANG, Hua; HU, Yuan. Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid). **Polymer Engineering & Science**, [*S. l.*], v. 52, n. 12, p. 2620–2626, 2012.