UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

BIANCA FERNANDES MARTINS

**Aerogéis de hidroxipropil metilcelulose:
Síntese, caracterização e aplicação como
adsorventes para 17 α -etinilestradiol**

Versão corrigida da Dissertação/Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

05/10/2017

BIANCA FERNANDES MARTINS

**Aerogéis de hidroxipropil metilcelulose: Síntese,
caracterização e aplicação como adsorventes para
17 α -etinilestradiol**

*Dissertação/Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof (a) Dr (a) Denise Freitas de Siqueira Petri

São Paulo

2017

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M379a	<p>Martins, Bianca Fernandes</p> <p>Aerogéis de hidroxipropil metilcelulose: Síntese, caracterização e aplicação como adsorventes para 17β-etinilestradiol / Bianca Fernandes Martins. - São Paulo, 2017.</p> <p>110 p.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.</p> <p>Orientador: Petri, Denise Freitas de Siqueira</p> <p>1. aerogéis. 2. hidroxipropil metilcelulose. 3. etinilestradiol. 4. adsorção. 5. nanocristais de celulose. I. T. II. Petri, Denise Freitas de Siqueira, orientador.</p>
-------	--

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte absoluta de amor, sabedoria e graça, sem o qual a vida e tudo o que dela resulta não fariam sentido;

Ao meu esposo Fernando Lima, pelo apoio em todas as minhas decisões e por sempre estar ao meu lado;

Aos meus pais, Júnior e Maria pelo incentivo à busca pelo conhecimento e pela excelência;

À minha irmã Karen e meus sobrinhos Hadassa e Noah por encherem a minha vida de alegria;

À Dow Brasil e ao meu líder John Biggs por apoiarem o meu desenvolvimento científico, e me garantirem flexibilidade para gerenciar meu trabalho;

A todos os professores que até hoje contribuíram para minha formação, compartilhando seus conhecimentos comigo;

À minha orientadora Prof^a Dra. Denise Freitas de Siqueira Petri, por acreditar em mim, pela sua paciência e compreensão, por me ensinar e me orientar em minhas decisões e por se dedicar para que este projeto fosse desenvolvido;

Aos meus colegas de laboratório, especialmente à Georgia Delmilio e ao Paulo de Toledo, por estarem sempre dispostos a ajudar;

À Prof^a Dra Maria Rita Sierakowski e Cleverton Pirich, ambos do Departamento de Química da UFPR, pelo preparo dos nanocristais de celulose bacteriana. Ao Dr Érico Teixeira Neto, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Campinas, pela realização das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão. E a todos que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento e para este trabalho.

Obrigada,
Bianca Martins

*“Pois o abrigo da sabedoria é como o
das muitas riquezas, todavia a vantagem
do saber é esta: A sabedoria tem o poder
de preservar a vida de quem a possui”*

Eclesiastes 7.12

RESUMO

(Martins, B.F.) **Aerogéis de hidroxipropil metilcelulose: Síntese, caracterização e aplicação como adsorventes para 17 α -etinilestradiol**. 2017. 110p. Dissertação Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Aerogéis de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) com diferentes graus de substituição por grupos metila (DS) e hidroxipropila (MS) foram preparados por liofilização utilizando diferentes ácidos como agentes de reticulação, a saber: ácido cítrico, ácido oxálico e ácido tereftálico. Nanocristais de celulose bacteriana (BCN) neutros e negativamente carregados foram utilizados como carga de reforço nas concentrações de 5% (m/m) e 15% (m/m) em relação à massa da matriz. Os resultados indicaram que HPMCs com menores valores de DS e maiores valores de MS resultam em aerogéis com maior eficiência na reticulação. Além disso, agentes de reticulação insolúveis em água minimizaram a capacidade de reticulação, enquanto agentes de reticulação com uma maior quantidade de grupos funcionais ácidos aumentaram a probabilidade e a eficiência da reação de reticulação das cadeias de HPMC. Os aerogéis apresentaram alta estabilidade em água, solventes orgânicos e meio ácido, além de apresentar resiliência quanto à deformação em meio aquoso. Os aerogéis apresentaram porosidade de ~98%, densidade média variando de 0,021 à 0,026 ($\pm$ 0,002) g.cm⁻³, módulo de Young variando de 101 à 150 ($\pm$ 19) kPa e capacidade média de absorção de água de 18 g de água/g de aerogel. A adição de carga de reforço resultou em um aumento de até 13% na densidade aparente do aerogel e um aumento médio de 20% no módulo de Young dos materiais. A morfologia dos poros dos aerogéis sintetizados é irregular, com ampla faixa de distribuição de tamanho de poros, podendo variar cerca de 5 μ m a 500 μ m. Nos aerogéis reforçados, as BCNs encontram-se preferencialmente no interior das paredes dos aerogéis, onde o reforço mecânico é mais eficiente. Isotermas de adsorção de 17 α – etinilestradiol (EE) foram realizadas, resultando em capacidades de remoção de até 90%, com possibilidade de reciclo. As isotermas indicam que a matriz HPMC J5MS possui maior afinidade para adsorção de EE e que a adição de BCNs aumenta a afinidade das moléculas pelo substrato. As isotermas foram melhor ajustadas com o modelo de Freundlich, indicando que a adição de 5% de BCNs aumenta a capacidade de adsorção do aerogel, enquanto a adição de 15% de BCNs provoca uma diminuição nesta propriedade.

Palavras-chave: aerogéis, hidroxipropil metilcelulose, 17 α -etinilestradiol, adsorção, poluentes orgânicos, nanocristais de celulose.

ABSTRACT

(Martins, B.F) **Hydroxypropyl methylcellulose based aerogels: Synthesis, characterization and application as adsorbents for 17 α -ethinyl estradiol.** 2017. 110p. Master Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Aerogels of Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), with different degrees of substitution for methyl groups (MS) and hydroxypropyl groups (DS) were prepared by freeze-drying. The HPMCs were combined with three organic acids as crosslinking agents: citric acid, oxalic acid and terephthalic acid. Bacterial cellulose nanocrystals (BCN) neutral and negatively charged were used as reinforcement particles from 5% to 15% m/m in relation to the polymer mass. The results indicated that HPMC with lower DS and higher MS levels result in aerogels with higher crosslink efficiency. Besides that, crosslinking agents that are water insoluble minimized the crosslinking capacity, while crosslinking agents with more functional acid groups presented higher probability and efficiency in the crosslinking reaction. The aerogels presented high stability in water, organic solvents and acid media, and presented mechanical resilience in aqueous media. The resulting aerogels presented porosity of ~98%, average density of 0.021 to 0.026 ($\pm$ 0.002) g.cm⁻³, Young modulus of 101 to 150 ($\pm$ 19) kPa and an average capacity of water absorption of 18 g of water/g of aerogel. The addition of reinforcement particles resulted in an increase in density up to 13% and an average increase in the Young modulus of 20%. The morphology of the aerogels was irregular, with a wide pore size distribution, varying between 5 μ m a 500 μ m. In the reinforced aerogels, the BCNs were found preferably inside the aerogel's walls, where the mechanical reinforcement is more efficient. Adsorption isotherms of 17 α – ethinyl estradiol (EE) revealed removal capacity up to 90% and possibility of adsorbent recycling. The isotherms indicated that the HPMC J5MS has higher affinity for EE molecules and that the use of BCNs increases aerogel's affinity. The isotherms were well fitted with the Freundlich model, indicating that the addition of 5% BCN increases the adsorption capacity of the aerogels, while the addition of 15 % BCN results in a decrease in this property.

Keywords: aerogels, hydroxypropyl methylcellulose, 17 α -ethinyl estradiol, adsorption, organic pollutants, cellulose nanocrystals.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de força atômica

AGU – Unidade de anidroglicose

BCN – Nanocristais de celulose bacteriana

BET – método de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

CNC – Nanocristais de celulose

CNF – Nanofibras de celulose

CNT – Nanotubos de Carbono

DP – Grau de Polimerização

DS – Grau de Substituição de grupos metila

EE – 17 α – etinil estradiol

HPAGU - AGU hidroxipropilada

HPMC – Hidroxipropil metilcelulose

HPO – Grupo hidroxipropil

HPS - Hipofosfito de sódio

LF - Isoterma Langmuir Freundlich

MDI - Metileno difenil diisocianato

MeAGU - AGU metilada

MeO - Grupo metoxil

MS – Grau de Substituição Molar de hidroxipropila

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PD – Polidispersidade

USP - United States Pharmacopeia

LISTA DE SÍMBOLOS

ACS - Tamanho aparente dos cristais/distância inter planar ($/d$)

n_x - Número de mols de x

MM_x - Massa molar de x

M_n - Massa molar média numérica

M_w - Massa molar média ponderal

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_{dec} - Temperatura de decomposição

ζ - Potencial zeta

S - Enxofre

Crl - Índice de cristalinidade

d —Distância Inter planar

p – Porosidade

p_i – Ponto de inflexão

V_p – Volume de poros

V_T – Volume total do material

ϵ – Deformação específica

L_0 – Dimensão inicial

L – Dimensão final

σ - Tensão

E – Módulo de elasticidade ou módulo de Young

Θ – Ângulo de contato

γ_{LG} – Tensão superficial ou tensão interfacial líquido/gás

w - Trabalho

ΔA – Variação de área

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs

γ_{SG} – Tensão interfacial sólido/gás

γ_{SL} - Tensão interfacial sólido/líquido

R - raio da curvatura da superfície

$P_{líquido}$ – Pressão na fase líquida

$P_{gás}$ – Pressão na fase gasosa

h – Altura

r' – Raio do capilar

ΔP - Diferença de pressão

Q - Fluxo volumétrico

m – Massa

t – Tempo

C_w - Constante de capilaridade

ρ – Densidade

η – viscosidade

Γ - Quantidade de adsorbato por grama de adsorvente

Γ_{mon} - Quantidade máxima adsorvida em uma monocamada

K_L - Constante de Langmuir

C_e - Concentração de adsorbato em solução após o equilíbrio ser atingido

K_F – Constante de Freundlich

n - Constante da equação de Freundlich

C_i - Concentração inicial de adsorbato

K_D – Constante de equilíbrio de adsorção

i – Adsorbato genérico i

[i] - Concentração de i

SN_2 - Reação de Substituição Nucleofílica de segunda ordem

V – Volume

s – Desvio padrão

v_i – velocidade inicial de sorção

Ca_{max} - Capacidade máxima de absorção de água

r^2 – Parâmetro de correlação de ajuste

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de obtenção de um aerogel – A estrutura da rede é mantida após a retirada do líquido.....	19
Figura 2. Representação da unidade repetitiva da celulose	22
Figura 3. Síntese de éteres de celulose onde R representa o grupo anidroglicose e R' representa H ou CH ₃ . (Feller & Wilt, 1990). (1) Adição de NaOH; (2) Reação com cloreto de alquila para produção de alquilcelulose e (3) Reação com epóxido para produção de hidroxialquilcelulose (reação catalisada por NaOH).....	24
Figura 4. Mecanismo da reação de síntese de éteres de celulose com uso de epóxidos.....	24
Figura 5. Representação da estrutura de uma HPMC. DS: 1.0 e MS: 1.0	24
Figura 6. Estrutura da Hidroxietilcelulose MS: 2,5.....	26
Figura 7. Representação da estrutura química da molécula de 17 α -etinilestradiol .	32
Figura 8. Representação dos valores de DS e MS dos polímeros utilizados.	36
Figura 9. Diâmetro hidrodinâmico aparente das amostras de BCN em função do tempo	38
Figura 10. Imagens AFM típicas obtidas para A. BCN-H ₂ SO ₄ e B. BCN-HCl no ar, com AFM operando em modo de contato intermitente.....	39
Figura 11. Moldes utilizados para a formação dos aerogéis.....	40
Figura 12. Esquema da reação de esterificação em meio ácido na presença de HPS..	41
Figura 13. Representação do ângulo de contato em função de diferentes níveis de molhabilidade.	46
Figura 14. Representação da ascensão capilar de Young-Laplace	48

Figura 15. A.Tensiômetro Krüss K100; B. Posicionamento do porta-amostras e C.Orifícios na parte inferior do porta amostras	49
Figura 16. Principais tipos de isotermas (pi simboliza ponto de inflexão).....	52
Figura 17. Esquema dos modelos de adsorção de A. Langmuir e B. BET	55
Figura 18. A. Espectro de absorção uv-vis para solução de EE 1mg.L ⁻¹ em solvente 1:4 etanol:água e B. Curva de calibração, absorbância a 280nm em função da concentração de EE.	56
Figura 19. Aerogel J5MS-Ac Cítrico. A. Visão frontal de aerogel sem problema de congelamento; B. Visão lateral de aerogel sem problema de congelamento; C. Visão frontal de aerogel com problema de congelamento e D. Visão lateral de aerogel com problema de congelamento.....	59
Figura 20. Aerogéis em água. A. E4M-cit (1h); B. E4M-oxa (1h) e C. E4M-oxa (24h)	65
Figura 21. Imagens MEV da superfície de criofratura dos aerogéis A.E4M-cit; B.E4M-oxa; C. E4M-ter; D.J5MS-cit; E.J5MS-oxa e F.J5MS-ter. A barra corresponde a 100µm.	67
Figura 22. Imagens MEV da superfície de criofratura dos aerogéis A. E4M-ter e B. J5MS-ter. A barra corresponde a 10µm.	68
Figura 23. Imagens MEV da superfície de criofratura dos aerogéis A. J5MS-cit-5%BCN-H ₂ SO ₄ ; B. J5MS-cit-5%BCN-HCl; C. J5MS-cit-15%BCN-H ₂ SO ₄ e D. J5MS-cit-15%BCN-HCl. A barra corresponde a 200 µm.	68
Figura 24. Imagens MEV da superfície de criofratura do aerogel J5MS-cit-5%BCN-HCl. A. barra 50 µm e B. barra 20 µm	69

Figura 25. Imagens MET da parede do aerogel A.J5MS-cit (barra 1 μ m); B. J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄ (barra 2 μ m); C. J5MS-cit-15%BCN-HCl (barra 2 μ m) e D. J5MS-cit-15%BCN- H₂SO₄ (barra 2 μ m).....70

Figura 26. Curvas de compressão em função da deformação obtidas para os aerogéis. A.J5MS-cit; B.E4M-cit; C.J5MS-oxa; D.E4M-oxa; E.J5MS-ter; F. E4M-ter; G. J5MS-cit-5%BCN-HCl; H. J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄; I.J5MS-cit-15%BCN-HCl e J. J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄.....75

Figura 27. Curvas de ciclos de compressão em função da deformação obtidas para os aerogéis imersos em água. A.J5MS-cit; B. J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄79

Figura 28. Ensaios de sorção com solvente A. Aerogéis não reforçados com hexano; B. Aerogéis reforçados e J5MS-cit com hexano; C. Aerogéis não reforçados com água e D. Aerogéis reforçados e J5MS-cit com água (Curva média com base em três replicatas por amostra).....80

Figura 29. A. Γ em função de C_i para aerogéis não reforçados e B. Γ em função de C_e para aerogéis não reforçados83

Figura 30. A. Ajuste sigmoidal de Γ em função de C_e para aerogéis não reforçados com base na Equação 20. B. Ajuste linear de Freundlich. Os pontos representam dados experimentais e as linhas contínuas representam os ajustes.....85

Figura 31. A. Γ em função de C_i para aerogéis reforçados e B. Γ em função de C_e para aerogéis reforçados e C. Eficiência de remoção de EE.....88

Figura 32. A. Ajuste sigmoidal de Γ em função de C_e para aerogéis reforçados com base na Equação 20. B. Ajuste linear com base no modelo de Freundlich. Os pontos

representam dados experimentais e as linhas contínuas representam os ajustes.....89

Figura A1. Modelo linear de Langmuir A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo.....106

Figura A2. Modelo de Langmuir Modificada. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo.....107

Figura A3. Modelo de Langmuir Sigmoidal. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo.....107

Figura A4. Modelo *Shifted* Langmuir. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo.....107

Figura A5. Modelo Fowler -Guggenheim. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo.....108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das HPMCs da linha Methocel utilizadas	36
Tabela 2. Estrutura e Propriedades dos ácidos orgânicos utilizados no projeto	37
Tabela 3. Potencial zeta (ζ), conteúdo de enxofre (S), índice de cristalinidade (CrI) e tamanho aparente dos cristais/distância inter planar (ACS/d) dos BCNs utilizados	388
Tabela 4. Propriedades físico- químicas de solventes a 20°C	51
Tabela 5. Densidade aparente média (ρ_{ap}) com os correspondentes valores de desvio padrão (s) determinados para os aerogéis produzidos	62
Tabela 6. Módulo de Young calculados para os aerogéis a partir das curvas de compressão X deformação.....	73
Tabela 7. Parâmetros C_w , θ , v_i e C_{max} calculados em testes de sorção	80
Tabela 8. Parâmetros de ajuste sigmoide dos dados experimentais - aerogéis não reforçados	85
Tabela 9. Parâmetros de ajuste linear de Freundlich dos dados experimentais – aerogéis não reforçados.....	86
Tabela 10. Parâmetros de ajuste sigmoide dos dados experimentais – aerogéis reforçados	89
Tabela 11. Parâmetros de ajuste Langmuir Freundlich dos dados experimentais – aerogéis reforçados.....	90
Tabela A1. Modelos de isotermas de Adsorção.....	105
Tabela A2. Ajuste de modelos de isotermas aos dados de adsorção de EE – aerogéis não reforçados.....	105
Tabela A3. Ajuste de modelos de isotermas aos dados de adsorção de EE – aerogéis reforçados.....	106

SUMÁRIO

1. Introdução	18
1.1. Aerogéis	18
1.2. Derivados de Celulose: Síntese e propriedades	21
1.3. Aerogéis de Celulose e Derivados	27
1.4. Aerogéis como adsorventes para poluentes ambientais	30
2. Objetivos	34
3. Materiais e Métodos	35
3.1. Introdução à metodologia	35
3.2. Materias	35
3.3. Preparo dos aerogéis não reforçados	39
3.4. Preparo dos aerogéis reforçados com BCN	42
3.5. Caracterização: Densidade, Porosidade e Estabilidade Química	43
3.6. Microscopia Eletrônica: Varredura (MEV) e Transmissão (MET)	44
3.7. Caracterização Mecânica: Testes de Compressão	44
3.8. Caracterização Mecânica: Testes de resiliência à compressão	46
3.9. Ângulo de Contato	46
3.10. Isotermas de Adsorção	52
4. Resultados e Discussão	58
4.1. Preparo dos aerogéis	58
4.2. Caracterização: Densidade e Porosidade	62
4.3. Estabilidade Química	64
4.4. Caracterização morfológica: MEV e MET	66
4.5. Caracterização mecânica: Testes de Compressão	73

4.6. Caracterização mecânica: Testes de resiliência à compressão.....	78
4.7. Ângulo de Contato	79
4.8. Isotermas de Adsorção – Aerogéis não reforçados.....	83
4.9. Isotermas de Adsorção – Aerogéis reforçados.....	87
5. Conclusões.....	92
6. Referências Bibliográficas	95
APÊNDICE A – Isotermas de Adsorção.....	105
ANEXO A - Súmula curricular.....	109

1. Introdução

1.1. Aerogéis

Aerogéis são uma importante classe de materiais sólidos de alta porosidade, grande área superficial e baixa densidade. Tais materiais destacam-se entre os materiais porosos por apresentarem valores de até 99,8% de seu volume em fase gasosa (usualmente ar) preenchendo seus poros ou redes tridimensionais (Husing & Schubert, 1998). Em 1992, Tillotson e colaboradores reportaram aerogéis de sílica com densidade mínima de $0,003 \text{ g.cm}^{-3}$, aproximadamente três vezes a densidade do ar (Tillotson & Hrubesh, 1992). Trabalhos com aerogéis de grafeno com área superficial de até $1,019 \cdot 10^{-3} \text{ km}^2/\text{g}$ foram registrados em 2014 (Qian, et al., 2014), e trabalhos com aerogéis de carvão ativado com área superficial de até $2,119 \cdot 10^{-3} \text{ km}^2/\text{g}$ foram registrados em 2013 (Liu, et al., 2013).

A alta razão área superficial/volume dos aerogéis resultam em alta aplicabilidade tecnológica, desde construção civil até eletroeletrônica, devido à propriedades físico-químicas únicas como baixa condutividade térmica e capacidade de isolamento acústico (Husing & Schubert, 1998). Aerogéis de grafeno com condutividade térmica tão baixa quanto $0,0327 \text{ W}/(\text{m.K})$ foram reportados por Yue e colaboradores (Yue, et al., 2017). Aerogéis de sílica e de compostos orgânicos podem atingir condutividade térmica tão baixa quanto $0,012 \text{ W}/(\text{m.K})$, valor que representa aproximadamente metade da condutividade térmica de espumas de poliuretanos (Cuce, et al., 2014).

Tais propriedades constituem um material ideal para aplicações de adsorção (Li, et al., 2016), (Yu, et al., 2017), estocagem de moléculas gasosas (Singh, et al., 2016),

(Tian, et al., 2010), confecção de isolantes térmicos (Yue, et al., 2017), (Cuce, et al., 2014), (Gao, et al., 2014), de capacitores (Liu, et al., 2013), (Zhang, et al., 2006), (Yu, et al., 2017), de sensores de gás e de compostos orgânicos voláteis (Qi, et al., 2015), além de poder ser utilizado como substrato para catalisadores (Zhu, et al., 2013).

Tipicamente, aerogéis são produzidos a partir de um sistema gel, um sistema semi-sólido formado por uma fase estruturada tridimensionalmente que retém a fase líquida em seus interstícios (Hiratsuka, et al., 1995).

A formação do aerogel ocorre com a retirada do líquido com o auxílio de técnicas especiais de secagem que visam manter intacta a estrutura da rede sólida (Figura 1), ou evitar ao máximo a contração do volume do gel. Os desafios envolvidos na secagem do gel decorrem da alta pressão capilar (até 10 MPa) gerada durante a evaporação devido à presença de poros pequenos, sustentados por um esqueleto sólido em baixa concentração e apenas parcialmente interconectado que provê apenas baixos módulos de compressão (Dilamian, 2015).

O uso de fluidos supercríticos é a forma mais utilizada para remoção do líquido (Gavillon & Budtova, 2008), entretanto, outros métodos de secagem podem ser utilizados como congelamento do gel seguido de sublimação a vácuo do solvente (*freeze-drying*) (He, et al., 2015) ou o congelamento do gel seguido pela troca do solvente por um não solvente antes da secagem (Ming-Hua, et al., 2004).

Figura 1. Processo de obtenção de um aerogel – A estrutura da rede é mantida após a retirada do líquido. (Husing & Schubert, 1998)

O uso de fluidos supercríticos para a secagem usualmente ocorre com uma troca inicial de solvente (água por acetona ou etanol) seguida da troca por CO₂ em condições supercríticas (Job, et al., 2005). Tal método é eficiente na preservação da estrutura do gel durante a secagem devido à redução dos efeitos da tensão interfacial. Entretanto, a secagem com o uso de fluidos supercríticos requer equipamentos de alto custo, alta demanda energética e condições de alta pressão (Leventis, et al., 2005).

O método de secagem por troca de solvente ocorre com o congelamento do gel, seguido da troca de um solvente por um não-solvente em temperatura abaixo da temperatura de fusão da solução polimérica antes da secagem. (Sehaqui, et al., 2011). Em alguns casos a troca de solventes é realizada a fim de reduzir as forças capilares responsáveis pela destruição da estrutura dos poros, e o solvente é evaporado em condições ambientes. O material formado por este método é denominado Xerogel (Job, et al., 2005).

Comparado aos métodos mencionados acima, o processo *freeze-drying* pode ser considerado o método mais simples e possui a vantagem da realização da secagem em um único estágio, sem a necessidade de uso adicional de solventes. Como o solvente é removido por sublimação, o efeito negativo da pressão capilar pode ser negligenciado (Pan, et al., 2017).

Alguns autores fazem diferenciação na nomenclatura de aerogéis formados pelo método *freeze-drying*, chamando-os de *cryogel*, mantendo a nomenclatura aerogel apenas para aerogéis formados pelo método de secagem com fluidos supercríticos (Job, et al., 2005). Esta diferenciação não será utilizada neste trabalho, sendo ambos chamados de aerogel.

Aerogéis de celulose produzidos com método de secagem de fluidos supercríticos, *freeze-drying* e troca de solvente seguida de evaporação em condições ambientes apresentaram contração de volume de 8,5-19%, 41% e 89-93%, respectivamente (Ganesan, et al., 2016).

Os materiais mais utilizados na confecção de aerogéis são óxidos inorgânicos (Cheng, et al., 2016), polímeros orgânicos (Chena, et al., 2014) e compostos de carbono (Li, et al., 2015). Dentre os polímeros orgânicos, destacam-se os aerogéis produzidos a partir de polímeros naturais, como lignina (Chen, et al., 2016), amido (Ubeyitogullari & N. Ciftci, 2016), pectina (White, et al., 2010), alginato (Mehling, et al., 2009), ágar (Robitzer, et al., 2011) e celulose e seus derivados (Schestakow, et al., 2016). Aerogéis de celulose e derivados, além de possuírem alto teor de conteúdo renovável, apresentam alto nível de biocompatibilidade (Schestakow, et al., 2016). Aerogéis biocompatíveis são objetos de diversos estudos, principalmente devido às suas potenciais aplicações na produção de próteses porosas servindo como veículo para transplantes de células cultivadas e modelos para a regeneração guiada de tecidos (Ming-Hua, et al., 2004).

1.2. Derivados de Celulose: Síntese e propriedades

Celulose é um polissacarídeo de unidades de β -glucose com fórmula empírica $C_6H_{12}O_6$. A celulose é o principal constituinte de madeira, papel e algodão e pode ser produzida por reação de condensação de unidades de glucose, com perda de uma molécula de água para cada ligação entre as unidades (Feller & Wilt, 1990). As ligações que unem as unidades são chamadas de ligações β -1,4-D-glicosídicas

unindo o carbono 1 de uma molécula com o carbono 4 da molécula seguinte (Figura 2).

Figura 2. Representação da unidade repetitiva da celulose: celobiose.

A estrutura da celulose trata-se, mais precisamente, de um polímero de celobiose (unidade repetitiva da celulose representada entre parênteses) – composto formado por duas unidades de anidroglicose (AGU, do inglês *anhydroglucose unit*) possuindo orientação alternada com relação à ponte de oxigênio entre as unidades.

O grau de polimerização da celulose (DP, do inglês *degree of polymerization*) é comumente designado como o número de AGUs na cadeia polimérica (Feller & Wilt, 1990). A celulose diferencia-se do amido devido à orientação da ligação, que possui configuração α no amido (a orientação das AGUs não é alternada).

A celulose é utilizada como matéria prima para uma série de reações que modificam a estrutura do polímero e, portanto, permitem a modificação de suas propriedades. Uma classe importante de derivados de celulose são os éteres de celulose, amplamente utilizados para modificações reológicas de produtos alimentícios (Schmidt, et al., 2003), formação de filmes (Luner & Oh, 2001), (Osorio, et al., 2011), como agentes de retenção de água (Brumaud, et al., 2013), emulsificantes (Morrison & Campbell, 1949) e etc.

Quando comparados à celulose (DP entre 1000-2000), os éteres de celulose apresentam menores valores de DP (50-400) (Feller & Wilt, 1990). A diminuição do

DP da celulose ocorre parcialmente de forma proposital com o uso de agentes oxidantes a fim de produzir éteres de celulose com viscosidades diferentes.

Diferentemente da celulose, a maioria dos éteres de celulose é solúvel em água, provocando grandes alterações reológicas nas composições em que são adicionados, mesmo que em pequenas concentrações (Goncalves, et al., 2015).

Éteres de celulose são tipicamente preparados (Figura 3) pela adição de hidróxido de sódio à celulose, que atua desfazendo a estrutura cristalina da celulose, enfraquecendo as ligações de hidrogênio entre as cadeias do polímero e tornando-as disponíveis para a reação. Além de desfazer a estrutura cristalina da celulose e aumentar a área disponível para a reação, o hidróxido de sódio reage com as hidroxilas da estrutura da celulose, desprotonando-as e tornando-as nucleófilos que participarão da reação de substituição nucleofílica com cloretos de alquila. Este processo de síntese gera um conteúdo inorgânico residual (cinzas) nos éteres de celulose (máx de 3,0% para linha Methocel da The Dow Chemical Company, por exemplo), devido à formação de cloreto de sódio.

Em seguida, faz-se adição do agente de eterificação, que são geralmente óxidos orgânicos (como óxido de propileno) ou cloretos de alquila (como cloreto de metila). O uso de óxidos orgânicos resulta na adição de grupos hidroxilas disponíveis na cadeia da HPMC e, portanto, na formação de hidroxialquilcelulose (como hidroxipropilcelulose), enquanto o uso de cloretos de alquila resultam na formação de alquilcelulose (como metilcelulose) (Feller & Wilt, 1990).

Figura 3. Síntese de éteres de celulose onde R representa o grupo anidroglicose e R' representa H ou CH₃. (Feller & Wilt, 1990). (1) Adição de NaOH; (2) Reação com cloreto de alquila para produção de alquilcelulose e (3) Reação com epóxido para produção de hidroxialquilcelulose (reação catalisada por NaOH)

A síntese de éteres de celulose com uso de epóxidos utiliza hidróxido de sódio apenas em quantidades catalíticas para dar início à reação. A reação ocorre via S_N2 e, quando epóxidos com mais de três carbonos são utilizados, o ataque do nucleófilo ocorre preferencialmente no carbono menos impedido estericamente (Figura 4).

Figura 4. Mecanismo da reação de síntese de éteres de celulose com uso de epóxidos onde R representa o grupo anidroglicose.

A combinação dos dois agentes de eterificação também pode ser utilizada, sendo adicionados juntos ou consecutivamente para a produção de éteres mistos como hidroxipropil metilcelulose (HPMC), representada na Figura 5. A natureza do produto resultante depende da razão molar dos dois agentes de eterificação e das condições de adição.

Figura 5. Representação da estrutura de uma HPMC. DS: 1.0 e MS: 1.0

De forma geral, o agente de eterificação é adicionado em excesso devido a formação de subprodutos durante a síntese (Feller & Wilt, 1990). Os principais subprodutos da produção de HPMCs são metanol, dimetil éter, propileno glicol e seus polímeros. As condições industriais de síntese de HPMCs visam à minimização da formação dos subprodutos.

As HPMCs possuem características anfifílicas, uma vez que as hidroxipropilas são grupos hidrofílicos e as metilas são grupos hidrofóbicos. Tais características fazem com que as HPMCs sejam amplamente utilizadas pela indústria como espessantes, emulsificantes, adesivos, entre outros (Fyfe & Blazek, 1997). Uma das principais aplicações de HPMCs é na formulação de medicamentos, uma vez que, quando exposto à água, este polímero forma um gel ao redor do comprimido do medicamento que limita a dissolução do princípio ativo, permitindo a liberação controlada da droga no organismo (Fyfe & Blazek, 1997), (Gafourian, et al., 2007).

A reação de eterificação da celulose provoca a substituição dos grupos hidroxila da cadeia polimérica pelo agente de eterificação. Com relação à substituição, a descrição das HPMCs envolve o uso de parâmetros denominados grau de substituição (DS, do inglês *Degree of Substitution*) para classificar o número de metilas inseridas na molécula por AGU e Grau de Substituição Molar (MS, do inglês *Molar Degree of Substitution*) para descrever o número de grupos hidroxipropila inseridos por AGU (Marani, 2015) (Feller & Wilt, 1990).

Cada AGU possui duas hidroxilas ligadas a carbonos secundários e uma ligada a um carbono primário, portanto, o valor máximo de DS é três, quando todas as hidroxilas foram substituídas. Os valores de MS, entretanto, podem ser maiores que três, uma vez que a utilização de epóxidos na reação de eterificação resulta na adição

de grupos hidroxilas disponíveis (Figura 3 - Reação 3) que por sua vez podem reagir com o agente de eterificação, possibilitando que cada uma das três hidroxilas iniciais da unidade de AGU seja substituída por mais de uma molécula do agente de eterificação (Figura 6).

Figura 6. Estrutura da Hidroxietilcelulose MS: 2,5

Os valores de DS e MS podem ser calculados a partir da determinação experimental do percentual de grupos metila e hidroxipropila na HPMC e com o auxílio das equações 1 e 2 (Marani, 2015).

$$\text{Equação 1. } DS = \frac{n_{MeO}}{n_{AGU}} = \frac{\frac{\%MeO}{MM_{MeO}}}{100 - \left[\frac{\%HPO}{MM_{HPO}} \times (MM_{HPAGU} - MM_{AGU}) + \frac{\%MeO}{MM_{MeO}} \times (MM_{MeAGU} - MM_{AGU}) \right] \frac{MM_{AGU}}{MM_{AGU}}}$$

$$\text{Equação 2. } MS = \frac{n_{HPO}}{n_{AGU}} = \frac{\frac{\%HPO}{MM_{HPO}}}{100 - \left[\frac{\%HPO}{MM_{HPO}} \times (MM_{HPAGU} - MM_{AGU}) + \frac{\%MeO}{MM_{MeO}} \times (MM_{MeAGU} - MM_{AGU}) \right] \frac{MM_{AGU}}{MM_{AGU}}}$$

Onde n_x representa o número de mols de x, MM_x representa a massa molar de x e $\%x$ representa a porcentagem em massa de x. MeO, HPO, HPAGU e MeAGU representam os grupos metoxil, hidroxipropil, AGU hidroxipropilada e AGU metilada, respectivamente.

As equações Equação 1 e Equação 2 e podem ser simplificadas com a utilização dos valores de massas molares dos grupos (Marani, 2015):

Equação 3.
$$DS = \frac{\%MeO}{31} \times \frac{162}{100 - \left(\frac{\%HPO}{1,29} + \%MeO \times 0,45 \right)}$$

Equação 4.
$$MS = \frac{\%HPO}{75} \times \frac{162}{100 - \left(\frac{\%HPO}{1,29} + \%MeO \times 0,45 \right)}$$

A técnica mais utilizada para determinação do percentual de grupos metila e hidroxipropila em HPMCs é a reação com iodeto de potássio, seguida de cromatografia dos compostos livres (Greiderer, et al., 2011), (Marani, 2015).

Os valores de DS e MS, o comprimento da cadeia, entre outras propriedades, afetam as propriedades do polímero, como sua solubilidade em água, permeabilidade e propriedades mecânicas (Osorio, et al., 2011). Quanto maior o DS, mais hidrofóbico é o polímero, e quanto maior é o MS hidroxipropil, mais hidrofílico é o polímero, devido à contribuição dos grupos hidroxila disponíveis do grupo hidroxipropil.

1.3. Aerogéis de celulose e derivados

Aerogéis de celulose são pioneiros dentre os aerogéis orgânicos, sendo subsequentes aos desenvolvimentos dos aerogéis inorgânicos à base de sílica (Kistler, 1932). Eles apresentam baixa densidade, estrutura macroporosa com poros abertos e alta área superficial, que, combinados com a alta abundância, biocompatibilidade, estabilidade térmica e química e conteúdo renovável da matriz polimérica fazem com que os aerogéis de celulose e derivados se destaquem dentre outros aerogéis orgânicos (Shurong, et al., 2014).

Um dos grandes desafios relacionados à síntese de aerogéis de celulose encontra-se no alto nível de cristalinidade da matriz polimérica e de ligações de hidrogênio entre as cadeias, resultando em um polímero insolúvel em água, sendo necessário o uso de solventes ou adição de base para solubilização do polímero (Wan & Li, 2015) (Gavillon & Budtova, 2008). Neste sentido, a utilização de derivados de celulose solúveis em água possibilita a síntese de aerogéis em meios aquosos em pH neutro.

Aerogéis de celulose usualmente não excedem a concentração de 10% em massa em solução, devido à natureza dos aerogéis de possuírem baixo conteúdo de sólidos (Schestakow, et al., 2016), o limite de solubilidade do polímero e viscosidade da solução resultante.

As propriedades físicas dos aerogéis dependem dos materiais utilizados, método de preparação, concentração da fase estruturada e presença de partículas de reforço (Siqueira, et al., 2010). A fim de melhorar as propriedades mecânicas e físico-químicas do material, a celulose e seus derivados podem ser utilizados em combinação com diversos materiais como sílica (Feng, et al., 2016) (Wong, et al., 2015), alumina (He, et al., 2015), outras resinas poliméricas (Pircher, et al., 2014), óxido de grafeno (Caichao Wan, 2016) e nanotubos de carbono (Qi, et al., 2015) para preparação de aerogéis compósitos.

Nanocristais de celulose (CNC, do inglês *cellulose nanocrystals*) (Yang & Cranston, 2014) (Yang, et al., 2015) e nanofibras de celulose (CNF, do inglês *cellulose nanofibers*) (Pääkkö, et al., 2008) também podem ser utilizados para a síntese de aerogéis. CNCs podem ser produzidos por métodos mecânicos, enzimáticos e químicos como hidrólise ácida da celulose, (Pirich, et al., 2015) e representam também uma importante classe de materiais para serem utilizados como partículas de reforço

(Postek, et al., 2013). O módulo de Young médio de CNCs já reportados na literatura é cerca de 130 GPa (Dufresne, 2013), enquanto que, para fibras de vidro, por exemplo, este valor é da ordem de 70 GPa.

CNCs e CNFs foram usados como partículas de reforço em aerogéis de fibras de celulose, possibilitando a formação de estruturas mesoporosas e nanoporosas (Seantier, et al., 2016). Chen e colaboradores reportaram a síntese de aerogéis de carboximetilcelulose reforçada com CNFs, apresentando módulo de compressão de até 10 MPa (Chen, et al., 2016).

Há vários estudos relacionados à síntese e aplicação de aerogéis de celulose, provenientes principalmente de origem vegetal (Innerlohinger, et al., 2006) e bacteriana (Liebner, et al., 2010) (Ulker & Erkey, 2014) (Liang, et al., 2015), entretanto a literatura ainda é escassa ao descrever aerogéis de derivados de celulose. Dentre os derivados de celulose já reportados para a síntese de aerogéis encontram-se o acetato de celulose (Fischer, et al., 2006), hidroxietilcelulose (He, et al., 2015) e carboximetilcelulose (Lin, et al., 2015). Materiais porosos híbridos de HPMCs e gabapentina foram estudados com relação à liberação controlada do fármaco (Kim, et al., 2013).

Diferentemente da síntese de aerogéis de sílica onde ocorrem reações de condensação entre os precursores gerando um material reticulado (Tillotson & Hrubesh, 1992), aerogéis de celulose e seus derivados usualmente necessitam da adição de um agente de reticulação, para promover ligações químicas entre as cadeias poliméricas, garantindo estabilidade química e física ao material. Aerogéis de CNCs funcionalizados com aldeídos foram reportados utilizando hidrazida como agente de reticulação, resultando em uma ligação hidrazona entre as cadeias (Yang

& Cranston, 2014). Resinas poliméricas como poliamida-epicloridrina foram reportadas como agentes de reticulação para aerogéis de nano/microfibras de celulose, conferindo ao material excelente resistência à água (Zhang, et al., 2012). Reações de reticulação com metileno difenil diisocianato (MDI) em aerogéis de CNFs resultaram em melhora em propriedades mecânicas e resistência térmica do material (Jiang & Hsieh, 2017). A influência da utilização de 1,4-butanodiol-diglicidil-éter como agente reticulante em aerogéis de celulose no tamanho dos poros foi reportada por Liu e colaboradores (Liu, et al., 2016).

Dentre os produtos utilizados para a reticulação de celulose, ácidos orgânicos policarboxílicos se destacam por apresentarem alta efetividade das ligações de reticulação (Yang & Wang, 1996), além de apresentarem vantagens com relação a custos e à toxicidade (Reddy & Yang, 2010). Ácido maleico, por exemplo, foi reportado como um excelente agente de reticulação para aerogéis de CNFs, garantindo a estabilidade do material em meio aquoso (Kim, et al., 2015).

1.4. Aerogéis como adsorventes para poluentes ambientais

Compostos orgânicos como corantes, princípios ativos de medicamentos (hormônios, antibióticos e etc.), metais e compostos fenólicos são exemplos de contaminantes encontrados em águas de resíduo urbano, em rios e até mesmo lençóis freáticos.

Os processos de tratamento e recuperação de águas contaminadas incluem oxidação, nano filtração, osmose reversa e adsorção (Rashed, 2013). Dentre esses processos, a adsorção apresenta-se como uma das opções mais relevantes, uma vez

que apresenta eficiência, seletividade, baixo custo e possibilidade de reciclo do adsorvente.

A escolha do adsorvente deve respeitar critérios como alta área superficial, estabilidade físico-química, possibilidade de reciclo e, quando possível, biodegradabilidade. Grassi e colaboradores compararam as vantagens e desvantagens do uso de materiais naturais, resíduos agrícolas e minerais (como argilas e carvão ativo) como adsorventes para uso em águas contaminadas. Dentre os materiais naturais, a celulose e seus derivados são atrativos por apresentarem alta capacidade de adsorção e origem renovável (Grassi, et al., 2012).

Dentre os materiais à base de celulose, os aerogéis tem recebido atenção como adsorventes devido às propriedades de baixa densidade, estabilidade química e física e atoxicidade. Por exemplo, aerogéis híbridos de celulose e maghemita apresentaram excelente habilidade de remoção de Cr (VI) de águas contaminadas (Wan & Li, 2015). Aerogéis de celulose/CaCO₃ foram produzidos por precipitação *in situ* de CaCO₃ e avaliados para adsorção de vermelho do congo, apresentando capacidade de adsorção de 75,81 mg.g⁻¹ (Chong, et al., 2015). Em 2015, aerogéis de nanofibras de celulose funcionalizadas com ciclodextrina foram reportados apresentando alta capacidade de adsorção para poluentes fenólicos (148 µg.g⁻¹), com remoção de cerca de 80% dos poluentes em solução e possibilidade de reciclo do adsorvente (Zhang, et al., 2015).

Um dos principais poluentes hormonais encontrados em águas de resíduo urbano é o 17 α - etinilestradiol (EE) (Figura 7), um hormônio feminino (estrogênio sintético) associado à ovulação. O uso comercial de EE encontra-se na formulação de pílulas que atuam no controle hormonal e possui ação contraceptiva (Bhandari, et al., 2015).

Figura 7. Representação da estrutura química da molécula de 17 α – etinilestradiol

O crescimento global da ingestão de pílulas contraceptivas tem sido o foco de estudos ambientais que apontam a acumulação do hormônio em águas da rede de tratamento de esgoto e contaminação de vida aquática (Ferreira, 2012). Efeitos como inibição de crescimento e alterações de padrões sexuais e comportamentais já foram registrados para peixes expostos ao hormônio (Jobling, et al., 2006). Concentrações de EE tão baixas quanto 2 ng.L^{-1} podem causar alterações na reprodução e no desenvolvimento de peixes, uma vez que o hormônio age em seu sistema endócrino (Snyder, et al., 2003).

Estima-se que cerca de $10 \text{ }\mu\text{g}$ de EE sejam excretados por dia por usuária de pílulas (Bhandari, et al., 2015). Devido à alta estabilidade química da molécula, o tratamento de efluentes não é completamente eficiente na remoção do hormônio em águas destinadas ao consumo humano. Em rios, valores da ordem de $0,2\text{-}1,5 \text{ ng.L}^{-1}$ já foram registrados em diversos países (Bhandari, et al., 2015).

No Brasil, quantidades da ordem de 25 ng.L^{-1} de EE foram encontradas em rios no Estado de São Paulo, oferecendo risco à vida aquática da região (Sodré, et al., 2010).

Uma importante aplicação de adsorventes é a concentração de EE a partir de águas contaminadas. Membranas microporosas de fibras ocas de polietersulfona foram avaliadas quanto a sua capacidade de concentração de EE, apresentando

capacidade de remoção de aproximadamente 100% de EE de soluções 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (20 ppb), possibilidade de eluição e reciclo (Nga, et al., 2017). Resinas acrílicas foram testadas em soluções com baixíssimas concentrações de EE (2-14 ppb), apresentando capacidade de remoção de até 80% (Murray, et al., 2017).

Diversos estudos relacionados ao uso de materiais adsorventes como solução para a remoção de EE de águas têm sido reportados. Dentre eles, o carvão ativo, um dos adsorventes mais utilizados em tratamentos de água, apresentou capacidade de adsorção de EE de 16,3 mg.g^{-1} (de Rudder, et al., 2004). A turfa (resíduo vegetal parcialmente decomposto) apresentou adsorção de até 0,2 mg.g^{-1} (Fernandes, et al., 2011). Nano materiais de carbono como nanotubos de carbono (CNTs) e fulerenos apresentaram capacidade de adsorção de cerca de 300 mg.g^{-1} (Pan, et al., 2008). Dentre os adsorventes poliméricos, poliamidas alifáticas apresentaram capacidade de adsorção de 24,8 mg.g^{-1} (Han, et al., 2012). Embora exista uma grande variedade de trabalhos relacionados a adsorventes para EE, a literatura é escassa com relação à utilização de aerogéis como adsorventes para EE. Fang e colaboradores destacaram a necessidade de estudos de adsorção de EE para aerogéis de carbono (Fang, et al., 2012).

2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivos a (i) preparação de aerogéis de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) com diferentes valores de DS e MS por *freeze-drying*, usando diferentes ácidos como agentes de reticulação, na ausência e presença de nanocristais de celulose bacteriana e (ii) avaliação da influência do grau de substituição com grupos metila e grupos hidroxialquila nas HPMCs sobre as propriedades físico-químicas dos aerogéis formados, a relação estrutura-propriedade dos aerogéis, e a aplicabilidade dos aerogéis como adsorventes para 17 α – etinilestradiol.

3. Materiais e Métodos

3.1. Introdução à metodologia

O trabalho foi dividido em duas partes principais, a saber: Parte 1: Combinação de diferentes tipos de HPMCs com diferentes agentes de reticulação, e avaliação das relações entre a estrutura e as propriedades dos materiais; Parte 2: Seleção do aerogel produzido na Parte 1 que apresentou melhor performance como adsorvente para EE e avaliação da utilização de diferentes tipos de nanocristais de celulose bacteriana, em diferentes concentrações, como cargas de reforço para este aerogel.

3.2. Materiais

Os aerogéis foram preparados com HPMCs comerciais codificadas como J5MS e E4M pertencentes à linha Methocel de éteres de celulose da The Dow Chemical Company. Os materiais foram gentilmente fornecidos pela empresa para o laboratório de pesquisas.

As propriedades físico-químicas das HPMCs utilizadas incluindo os valores de DS e MS, massa molar média numérica (M_n), Massa molar média ponderal (M_w), polidispersidade ($PD = M_w/M_n$), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de decomposição (T_{dec}), teor de cinzas (%) e a referência USP (*United States Pharmacopeia*) dos materiais estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das HPMCs da linha Methocel utilizadas

HPMC	USP	DS ^(a)	MS ^(a)	M _n , ^(b) (g.mol ⁻¹)	M _w , ^(b) (g.mol ⁻¹)	PD	T _g , ^(c) (°C)	T _{dec} ^(d) , (°C)	Cinzas ^(d) (%)
E4M	2910	1,9	0,25	1,1x10 ⁵	2,5x10 ⁵	2,22	172	342	5,7
J5MS	1828	1,5	0,75	1,5x10 ⁵	3,0x10 ⁵	1,96	170	344	9,4

(a) Informado pelo produtor. Referência (The Dow Chemical Company, 2002)

(b) Determinado por cromatografia de permeação em gel. Referência (Marani, 2015)

(c) Determinado por calorimetria diferencial de varredura. Referência (Marani, 2015)

(d) Determinado por Análise Termogravimétrica. Referência (Marani, 2015)

Os polímeros utilizados estão representados na Figura 8 com base em seus valores de DS e MS. O aumento no eixo das ordenadas representa polímeros mais hidrofílicos, enquanto o aumento no eixo das abcissas representa polímeros mais hidrofóbicos.

Figura 8. Representação dos valores de DS e MS dos polímeros utilizados.

Ácido oxálico, ácido cítrico e ácido tereftálico, fornecidos pela Labsynth foram utilizados como agentes de reticulação das HPMCs. As estruturas químicas e propriedades físico-químicas dos ácidos utilizados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Estrutura e Propriedades dos ácidos orgânicos utilizados no projeto

Ácido	Ácido Oxálico	Ácido Cítrico	Ácido Tereftálico
Fórmula Estrutural
Solubilidade em água 25°C (g.L⁻¹)^(a)	98,1	383	0,015
Massa Molar (g/mol)^(a)	90,0	192,1	166,1
pKa 1^(a)	1,5	3,1	3,5
pKa 2^(a)	4,4	4,8	4,5
pKa 3^(a)		6,4	

^(a)Informação disponível em <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/311#section=Computed-Properties>

O catalisador utilizado na reação de reticulação foi hipofosfito de sódio (HPS) (Labsynth, 87,98 g.mol⁻¹). Solventes orgânicos metanol, etanol, isopropanol, ciclohexano e clorofórmio foram utilizados para avaliação de estabilidade química. Todos os solventes foram fornecidos pela LabSynth com 99,9% de pureza.

As partículas de reforço utilizadas na síntese dos aerogéis são nanocristais de celulose bacteriana (BCN, do inglês *Bacterial cellulose nanocrystals*) produzidas no laboratório da Profa Dra. Maria Rita Sierakowski (UFPR), por Cleverton Pirich (Pirich, et al., 2015). As partículas foram produzidas através de hidrólise ácida de uma suspensão 8 mg. mL⁻¹ de celulose bacteriana a fim de produzir suspensões de BCN neutras e negativamente carregadas. Uma suspensão de BCNs neutras foi produzida com HCl 4,0 mol.L⁻¹, e os BCNs resultantes deste processo são denominados BCN-HCl. Uma suspensão de BCNs negativamente carregadas (com 0,65% OSO₃⁻) foi produzida com solução de H₂SO₄ 5,2 mol.L⁻¹ e os BCNs resultantes deste processo são denominados BCN-H₂SO₄. O detalhamento do procedimento de síntese das

suspensões de BCN foi reportado por Pirich (Pirich, et al., 2015) e as principais características físico-químicas das suspensões encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Potencial zeta (ζ), índice de cristalinidade (CrI), diâmetros ($diam$) e comprimentos (L) típicos dos BCNs utilizados

	ζ (-mV) ^(a)	CrI (%) ^(b)	L (nm) ^(c)	$Diam$ (nm) ^(c)
BCN-HCl	5 ± 1	83	De 150 a 200	9 ± 3
BCN-H₂SO₄	46 ± 1	82	De 120 a 180	9 ± 2

(a) Determinado por velocimetria laser Doppler (Pirich, et al., 2015)

(b) Determinado por difração de raio-x (Pirich, et al., 2015)

(c) Determinado por espalhamento de luz dinâmico e microscopia de força atômica (Pirich, et. al., 2015)

O acompanhamento da estabilidade das BCNs em suspensão em função do tempo está representado na Figura 9. Observa-se que os dois tipos de BCN apresentam índice de cristalinidade e tamanho aparente dos cristais similares, entretanto, a estabilidade da suspensão de BCN-H₂SO₄ é significativamente superior à da suspensão de BCN-HCl, evidenciado pelos valores de potencial zeta e da variação de volume hidrodinâmico com o tempo.

Figura 9. Diâmetro hidrodinâmico aparente das amostras de BCN em função do tempo (Pirich, et al., 2015)

As imagens de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) obtidas para BCN-H₂SO₄ (Figura 10 A) e BCN-HCl (Figura 10B) evidenciaram que as BCN-HCl estão mais agregadas que as BCN-H₂SO₄, corroborando com o comportamento observado na Figura 9.

Figura 10. Imagens AFM típicas obtidas para A. BCN-H₂SO₄ e B. BCN-HCl no ar, com AFM operando em modo de contato intermitente.

3.3. Preparo dos aerogéis não reforçados

A preparação dos aerogéis consiste na preparação de soluções aquosas dos éteres de celulose (J5MS ou E4M) na concentração de 20,0 g.L⁻¹, contendo agente reticulante na concentração de 1,0 g.L⁻¹ (ácido cítrico, ácido oxálico ou ácido tereftálico) e hipofosfito de sódio a 0,5 g.L⁻¹.

As concentrações dos agentes reticulantes e de hipofosfito de sódio foram escolhidas com base em estudos anteriores (Reddy & Yang, 2010), (Bueno, et al., 2013), (Bueno, & Petri, 2014).

Devido à baixa solubilidade do ácido tereftálico em água (Tabela 2), o mesmo foi previamente dissolvido em quantidade mínima (cerca de 0,5 mL de solução 0,1M) de hidróxido de amônio para garantir sua presença homogênea na solução polimérica. O pH final da solução foi ajustado a pH 7 com HCl 10% v/v até pH neutro, sem a observação de precipitação do ácido tereftálico.

As soluções poliméricas foram preparadas com água gelada (~10°C) para facilitar a solubilização das HPMCs. Nas concentrações utilizadas, a solubilização completa

ocorre apenas após cerca de 12 horas sob agitação vigorosa. Além disso, a fim de garantir a solubilização total e eliminar as bolhas presentes na solução devido à grande afinidade das HPMCs com o ar, as amostras foram deixadas em geladeira por um período mínimo de 2 horas antes do início do preparo dos aerogéis.

A solução polimérica é então adicionada a moldes para a formação de aerogéis com dimensões 1,7 cm x 2,5 cm x 1,3 cm (altura) e volume de cerca de 5,5 mL (Figura 11). As soluções foram congeladas a -18°C (congelamento lento) por quatro horas e liofilizadas em um liofilizador LT600 Terroni (Terroni, São Carlos) por vinte e quatro horas para a sublimação da água.

Figura 11. Moldes utilizados para a formação dos aerogéis

A fim de minimizar a ocorrência de grandes cristais de gelo que comprometem a estrutura do material, além dos cuidados básicos como limpeza rigorosa dos materiais para evitar sementes de cristalização e a padronização da localização e temperatura das amostras no freezer, optou-se por cobrir as amostras com fita adesiva antes do congelamento para limitar o aumento de volume da amostra durante o congelamento. A restrição do aumento do volume da amostra durante o congelamento resulta em um aumento de pressão interna que provoca a inibição da formação de grandes cristais de gelo.

Os aerogéis formados após a liofilização foram levados à estufa a 165°C por sete minutos para promover a reticulação (Bueno, et al., 2013).

O catalisador utilizado na reação de reticulação foi hipofosfito de sódio (HPS), catalisador reconhecido como um dos mais eficientes em reações de esterificação de celulose com poliácidos como ácido cítrico (Xinhao, et al., 2014). Embora a descrição do mecanismo de ação do HPS na literatura ainda seja vaga (Yea, et al., 2015), estudos indicam que o HPS pode acelerar a formação de anidridos e subsequente esterificação (Xinhao, et al., 2014), como mostrado pelo mecanismo proposto na Figura 12.

Figura 12. Mecanismo de reticulação da celulose com ácidos carboxílicos (Reddy & Yang, 2009)

Considerando que dois tipos de HPMC e três tipos de ácidos foram utilizados, seis diferentes tipos de aerogéis foram formados. A nomenclatura utilizada para os aerogéis neste estudo será Polímero – (Abreviação do nome do ácido), a saber: E4M-cit, E4M-oxa, E4M-ter, J5MS-cit, J5MS-oxa e J5MS-ter, onde cit, oxa e ter significam ácido cítrico, ácido oxálico e ácido tereftálico, respectivamente.

3.4. Preparo dos aerogéis reforçados com BCN

Aerogéis de J5MS-cit reforçados com BCN foram produzidos com base no procedimento descrito no item 3.33, com a adição de uma suspensão coloidal aquosa de BCN (BCN-HCl e BCN-H₂SO₄) à solução polimérica, a fim de se obter uma carga de reforço de 5% e 15% com relação à massa de polímero. Os aerogéis resultantes deste processo apresentaram concentração polimérica mantida (20 g.L⁻¹) com relação aos não reforçados, e aumento no conteúdo total de sólidos devido à adição das BCNs.

As suspensões de BCN-HCl e BCN-H₂SO₄ foram colocadas em banho ultrassom utilizando um processador de ultrassom UP100H (Hielscher) por 10 min antes de serem adicionadas à solução do polímero, a fim de garantir a homogeneidade das partículas em solução, conforme metodologia reportada (Pirich, et al., 2015).

As soluções poliméricas foram feitas com uma concentração maior do que concentração final desejada (20 g.L⁻¹), de forma a atingirem esta concentração após a adição da dispersão de BCN. A mistura foi deixada sob agitação por 20 min para total homogeneização antes da adição aos moldes.

Considerando que um tipo de HPMC (J5MS), um tipo de ácido (Ácido Cítrico) e dois tipos de reforço foram utilizados (BCN-HCl e BCN-H₂SO₄) em duas concentrações (5% e 15% m/m), quatro diferentes tipos de aerogéis reforçados foram formados. A nomenclatura utilizada para os aerogéis reforçados foi Polímero – (Abreviação do nome do ácido) – (% de reforço) tipo de reforço, a saber: J5MS-cit-5% BCN-HCl, J5MS-cit-15% BCN-HCl, J5MS-cit-5% BCN-H₂SO₄ e J5MS-cit-15% BCN-H₂SO₄.

3.5. Caracterização: Densidade, Porosidade e Estabilidade Química

A densidade aparente dos aerogéis foi determinada a (24 ± 1) °C, pela divisão da massa do aerogel seco, pelo seu volume, estimado a partir das suas dimensões. A densidade aparente média corresponde à média de pelo menos 10 aerogéis do mesmo tipo.

A porosidade p de um material é definida como a razão entre o volume de espaço vazio (Volume dos poros) V_p e o volume total do material V_T (Bear, 1972):

Equação 5.
$$p = \frac{V_p}{V_T}$$

O cálculo da porosidade foi realizado utilizando as dimensões do aerogel seco para o cálculo de V_T . V_p , por sua vez, foi calculado pela subtração do volume ocupado do valor de V_T . Para os aerogéis não reforçados, considerou-se a massa do material final como sendo praticamente constituída de massa polimérica, o volume ocupado foi estimado com base na densidade do polímero utilizado na síntese do aerogel, e a massa do aerogel, conforme reportado por Ming-Hua (Ming-Hua, et al., 2004). No caso dos aerogéis reforçados, o volume ocupado foi estimado com base na massa total do aerogel, e nas densidades dos polímeros e das partículas de reforço, considerando as proporções de contribuição de cada material para a massa final do aerogel.

A fim de comparar as diferentes propriedades entre os aerogéis, análise de variância de um fator (ANOVA) foi usada para avaliar diferenças entre os grupos. Um valor de $p < 0,05$ foi considerado uma diferença significativa. As análises foram realizadas em Excel 2013® para Windows® (Microsoft Office Home and Student ®,2013).

A estabilidade química dos aerogéis de HPMC foram testadas através da imersão dos aerogéis em água, metanol, etanol, isopropanol, ciclohexano, clorofórmio, HNO_3 2,0M e NaOH 0,01 M a 25°C por períodos superiores a um ano.

3.6. Microscopia Eletrônica: Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

As amostras de aerogéis, para análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram submetidas à criofratura com nitrogênio líquido para possibilitar a visualização da morfologia dos poros no interior da amostra. Em seguida as amostras foram recobertas com ouro, a fim de evitar o acúmulo de elétrons na superfície da amostra durante a análise. As amostras foram analisadas com o microscópio eletrônico de varredura JEOL FEG7401F, com voltagem de operação de 5kV.

A fim de avaliar a presença de BCNs no interior das paredes dos aerogéis reforçados, foram realizadas análises MET em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução FEI Inspect F50 (LNNano-CNPEM), em cooperação com o pesquisador Dr. Érico Teixeira Neto. As amostras foram preparadas com base em *peeling* da superfície da amostra realizado com fita, que possibilitou a observação através das paredes dos aerogéis.

3.7. Caracterização Mecânica: Testes de Compressão

Os materiais sofrem deformações quando submetidos a forças de compressão. A deformação específica (ϵ) de um material é descrita por:

Equação 6.
$$\epsilon = \frac{L_0 - L}{L_0}$$

Onde L_0 e L representam a dimensão original e dimensão após a compressão do material, respectivamente. O matemático inglês Robert Hooke (1635-1703) realizou estudos de deformações de materiais e concluiu que, até um certo limite característico de cada material, a tensão aplicada σ é diretamente proporcional a ϵ (Beer, et al., 2013), como descrito na Equação 7.

Equação 7.

$$\sigma = E\epsilon$$

Esta relação é conhecida como lei de Hooke e, o coeficiente E é chamado de módulo de elasticidade do material, ou módulo de Young, em homenagem ao cientista inglês Thomas Young (Beer, et al., 2013). O maior valor de tensão para o qual a lei de Hooke é válida é conhecido como limite de proporcionalidade.

Após a retirada da força de compressão, materiais que apresentam comportamento elástico retornam à sua conformação inicial, enquanto materiais que apresentam deformação plástica não o fazem (Beer, et al., 2013). O maior valor de tensão para o qual o material comporta-se elasticamente é chamado de limite de elasticidade e, acima deste limite, o material sofre deformações definitivas, não retornando ao seu estado inicial após a interrupção da aplicação de tensão.

Os testes de compressão foram realizados com dinamômetro digital IP 90DI-10 com limite de medida de força aplicada de entre 0,1 e 10,0 N, e precisão de 0,5 %; produto importado e calibrado por IMPAC (São Paulo). Os ensaios foram realizados com velocidade média de compressão de $0,01 \text{ N.s}^{-1}$ à temperatura ambiente, considerando o mínimo de 5 amostras para cálculo da média.

3.8. Caracterização Mecânica: Testes de resiliência à compressão

A fim de avaliar a resiliência dos aerogéis à compressão quando imersos em água, testes de compressão foram realizados com os aerogéis J5MS-cit e J5MS-cit-15% BCN-H₂SO₄, utilizando equipamento e taxa de compressão descritos no item 3.7.

Os aerogéis foram imersos em cerca de 45 mL de água, resultando em cerca de 2 cm de coluna d'água acima do aerogel e foram submetidos a dois ciclos consecutivos de compressão/descompressão utilizando mesmo equipamento e metodologia utilizada nos testes de compressão em ar.

3.9. Ângulo de Contato

A molhabilidade de um sólido por um líquido resulta do balanço das forças coesivas (entre as moléculas do líquido) e adesivas (entre as moléculas do líquido e a superfície do sólido) e é expressa em função do ângulo de contato θ do líquido com a superfície (Figura 13). Quanto menor for o valor de θ , maior será o grau de molhabilidade e a afinidade sólido-líquido (Netz & Ortega, 2008).

Figura 13. Representação do ângulo de contato em função de diferentes níveis de molhabilidade. (Netz, P. A., et al., 2008)

A tensão superficial (γ_{LG}), por sua vez, é uma medida quantitativa da tendência à redução de superfície de um líquido e pode ser definida como o trabalho (w) necessário para aumentar uma unidade de área (ΔA) na superfície do líquido (Netz & Ortega, 2008):

Equação 8.
$$w = \gamma_{LG} \Delta A$$

Em termos de variação de energia livre de Gibbs (ΔG), sendo $\Delta G = w$, tem-se:

Equação 9.
$$\gamma_{LG} = \frac{\Delta G}{\Delta A}$$

Quando duas fases sólida e líquida estão em contato, o ângulo de contato θ na linha de tensão sólido/líquido/vapor corresponde ao equilíbrio entre tensão interfacial líquido/gás (γ_{LG}), tensão interfacial sólido/gás (γ_{SG}) e tensão interfacial sólido/líquido (γ_{SL}), como descreve a equação de Young (Equação 10).

Equação 10.
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Uma das técnicas mais utilizadas para medidas de ângulo de contato em filmes e superfícies planas é o método da gota sêssil, no qual recursos de imagem são utilizados para o cálculo de θ (Yuan & Lee, 2013). Entretanto, tal método não pode ser aplicado para medidas de ângulo de contato em materiais porosos. Para materiais porosos, os fenômenos de capilaridade possibilitam uma medida indireta do ângulo de contato do líquido com a matriz porosa.

O ângulo de contato entre o líquido e a matriz sólida resulta em uma curvatura na superfície líquida. A tensão interfacial líquido/gás (γ_{LG}) relaciona-se com a diferença de pressão em cada uma das fases e com o raio da curvatura da superfície R , pela equação de Young-Laplace (Netz & Ortega, 2008):

Equação 11.
$$p^{liquido} - p^{gás} = \frac{2\gamma_{LG}}{R}$$

Onde $P_{líquido}$ e $P_{gás}$ representam a pressão na fase líquida e na fase gasosa, respectivamente. A equação de Young Laplace evidencia que a diferença de pressão entre as fases líquida e gasosa é inversamente proporcional ao raio de curvatura da superfície. Quanto menor for o espaço em que o líquido estiver contido, menor será o raio de curvatura, logo quando a matriz sólida for um tubo capilar, esta diferença de pressão torna-se significativa. A combinação da diferença de pressão entre as fases líquido/gás e dos trabalhos de adesão e coesão resultam nos eventos capilaridade (Figura 14) (Netz & Ortega, 2008).

Fora do capilar, entretanto, as pressões no líquido e no ar são iguais, uma vez que a interface é plana. O fenômeno de capilaridade é, portanto, a ascensão ou depressão do líquido pelo capilar até uma altura h em que, de acordo com o princípio dos vasos comunicantes, a pressão hidrostática no interior do líquido na mesma altura, ser a mesma dentro e fora do capilar (Netz & Ortega, 2008). Em termos de ângulo de contato, a ascensão capilar será espontânea quando $\theta < 90^\circ$.

Figura 14. Representação da ascensão capilar de Young-Laplace (Stokes & Evans, 1997)

Washburn (1921) foi pioneiro no estudo de ascensão capilar em meios porosos (Washburn, 1921). A equação de Washburn deriva da combinação da equação de Young-Laplace (Equação 11) e da equação de Poiseuille para um fluido

incompressível em fluxo laminar através de um cilindro de seção transversal de raio r' constante (Sutera & Skalak, 1993) (Equação 12)

Equação 12
$$\Delta P = \frac{8hQ}{\pi r'^4}$$

Onde ΔP é a diferença de pressão entre as fases líquido e gás e Q é o fluxo volumétrico.

A equação de Washburn apresenta dependência linear do quadrado da altura de penetração do líquido no tubo capilar com o tempo (Lago & Araujo, 2001) e pode ser modificada para apresentar dependência linear do quadrado da massa (m) de líquido penetrando no capilar com o tempo (t) (Chander, et al., 2007) (Galet, et al., 2010).

Equação 13.
$$\frac{m^2}{t} = C_w \frac{\rho^2 \gamma}{\eta} \cos \theta$$

Onde C_w , ρ , e η são a constante de capilaridade, a densidade e a viscosidade do líquido, respectivamente.

Medidas de sorção para cálculo de C_w e ângulo de contato foram realizadas com o tensiômetro de precisão Krüss K100 (Krüss, Hamburg Alemanha) (Figura 15). As medidas foram realizadas a 20 °C, utilizando n-hexano e água como solventes.

Figura 15. A.Tensiômetro Krüss K100; B. Posicionamento do porta-amostras e C.Orifícios na parte inferior do porta amostras

O tensiômetro Krüss K100 (Figura 15 A.) é constituído por um porta amostras conectado à uma balança de alta precisão (Figura 15 B.) e um recipiente para líquidos com temperatura controlada. Tal recipiente encontra-se sobre uma plataforma que é elevada até o momento em que o líquido entra em contato com a base do porta amostra, que contem orifícios (Figura 15 C). O líquido então começa a entrar na amostra por capilaridade, e o aumento da massa devido à entrada de líquido no material é monitorado em função do tempo.

A equação de Washburn foi originalmente projetada para um sistema simples, constituído de um tubo capilar de seção interna uniforme e raio r' , sob efeitos de forças de capilaridade, portanto, o uso de tais equações na descrição de sistemas porosos complexos deve ser realizado com cuidado e os resultados obtidos devem ser considerados aproximações das condições do sistema real.

Sendo assim, para estudos de materiais porosos, faz-se necessário o uso de modelos e aproximações estatísticas que, por exemplo, consideram os poros como pequenos tubos capilares cilíndricos, para os quais as regras de fluxo de fluido em capilares podem ser aplicadas (Bear, 1972). No caso de pós ou fibras, o método Washburn é um método indireto e bastante desafiador porque requer extremo cuidado no empacotamento do material.

O solvente n-hexano foi utilizado para o cálculo de C_w pois, devido à sua energia superficial extremamente baixa, resultante das fracas interações de van der Waals entre as moléculas, ele é considerado um líquido que apresenta molhabilidade total a praticamente todos os materiais, ou seja, apresenta ângulo de contato igual a zero ($\cos \theta = 1,0$) com as paredes dos materiais (Akhavan, et al., 2015).

Os valores de C_w podem ser calculados com base na Equação 13, a partir da inclinação inicial da curva de sorção de hexano (m^2 em função de t). Os valores médios de C_w correspondem à média de no mínimo 3 aerogéis do mesmo tipo. Os valores das propriedades da água e do n-hexano utilizados na Equação 13 encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades físico- químicas da água e n-hexano a 20°C

Propriedade	Água ^(a)	n-hexano ^(a)
ρ (g.cm ⁻³)	0,9982	0,6594
η (Pa.s)	0,00100	0,00031
γ (N.m ⁻¹)	0,0728	0,0184

(a) Referência (Weast, 1983)

O cálculo do ângulo de contato com água é realizado com base no valor médio de C_w previamente calculados nos testes com n-hexano e na inclinação inicial da curva de sorção de água (m^2 em função de t), substituindo os valores na Equação 13 pelos valores da água (Tabela 4).

A equação de Washburn é também utilizada para a determinação da distribuição de tamanho de poros com a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio por meio da medida do volume de mercúrio penetrado a uma dada pressão. O mercúrio apresenta altos valores de ângulo de contato (da ordem de 130°) com a maioria dos materiais, sendo assim, é necessária aplicação de uma pressão suficiente que supere a tensão superficial do mercúrio e faça com o que o mesmo penetre no capilar. (Gomes Teixeira , et al., 2001). A relação entre a pressão aplicada e o raio dos poros dos materiais dá-se por meio da equação de Washburn (Washburn, 1921).

Os aerogéis de HPMCs produzidos não foram analisados por porosimetria por intrusão de mercúrio para determinação de tamanho de poros, pois a estrutura do material não suporta as pressões requeridas para os testes.

3.10. Isotermas de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual ocorre a adesão das moléculas de um fluido (adsorbato) em uma superfície sólida (adsorvente). A quantidade de adsorbato por grama de adsorvente (Γ) e taxa de adsorção de um material em um adsorvente é função da pressão (ou concentração para líquidos) e da temperatura (Butt, et al., 2003). Em condições de equilíbrio, a adsorção pode ser descrita pela Equação 14, e a constante de equilíbrio da adsorção, K_D é descrito pela Equação 15.

Equação 14
$$i_{\text{solução}} \rightleftharpoons i_{\text{adsorvido}}$$

Equação 15
$$K_D = [i_{\text{adsorvido}}] / [i_{\text{solução}}]$$

Onde i simboliza o adsorbato genérico i e $[i]$ simboliza a concentração de i .

Os resultados de adsorção (Γ) em condições de equilíbrio, ou seja, quando as taxas de adsorção e de dessorção se igualam, expressos em função da concentração de adsorbato à temperatura constante são denominados isotermas de adsorção. Dependendo das condições físico-químicas do sistema, diferentes perfis de isotermas de adsorção podem ser observados (Figura 16.)

Figura 16. Principais tipos de isotermas (p_i simboliza ponto de inflexão).

(Limousin, et al., 2007)

A fim de possibilitar a análise, o cálculo de parâmetros e a previsão de dados experimentais dos diferentes tipos de isothermas, diferentes modelos matemáticos foram desenvolvidos em estudos de isothermas de adsorção. Alguns modelos são exclusivamente empíricos e não possuem significado físico, enquanto outros procuram traduzir matematicamente o processo físico-químico da adsorção (Butt, et al., 2003).

Dentre os modelos desenvolvidos, a isoterma de Langmuir, Freundlich e de BET são os mais comumente utilizados na descrição de processos de adsorção e usualmente funcionam como base para a derivação de outros modelos.

O modelo desenvolvido por Langmuir em 1918 é o mais utilizado para isothermas de adsorção em materiais porosos de composição homogênea. Tal modelo assume que a superfície do adsorvente possui um certo número de sítios disponíveis para adsorção por unidade de área e são caracterizados por saturação à alta concentração uma vez que o modelo assume a formação apenas de monocamadas (Figura 17A). A taxa de adsorção é proporcional à quantidade de sítios livres e à concentração do meio (Butt, et al., 2003). A equação que descreve a isoterma de Langmuir encontra-se na Equação 16 (Xunjun, 2015).

Equação 16.
$$\Gamma = \Gamma_{mon} K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e}$$

Onde Γ_{mon} representa a quantidade máxima adsorvida em uma monocamada, K_L é chamada de constante de Langmuir e está relacionada à entalpia de adsorção e C_e é a concentração de adsorbato em solução após o equilíbrio ser atingido.

A isoterma de Freundlich, por sua vez, ocorre principalmente em superfícies heterogêneas, com regiões de alta e de baixa afinidade pelo adsorbato. Os sítios de

alta afinidade são ocupados primeiro, seguidos dos sítios de menor afinidade, onde repulsões laterais entre as moléculas também devem ser consideradas. A isoterma inclui também a possibilidade de formação de multicamadas, ocorrendo quando a interação química entre as moléculas do adsorbato é alta. A equação que descreve a isoterma de Freundlich encontra-se na Equação 17 (Xunjun, 2015).

Equação 17.
$$\Gamma = K_F C_e^{1/n}$$

Onde K_F e n são constantes. O significado físico de K_F e n não são absolutos na literatura, sendo comumente interpretados como capacidade de adsorção e índice de heterogeneidade, respectivamente (Xunjun, 2015), (Dada, et al., 2012). Os valores de $1/n$ podem ser relacionados à heterogeneidade da superfície e, quanto menor for o valor de $1/n$, maior será a heterogeneidade da superfície (Dada, et al., 2012).

A fim de facilitar os estudos de isotermas e evitar o uso de análises matemáticas complexas, as equações de isotermas podem ser linearizadas. Embora as equações lineares resultem em praticidade de análise de resultados e obtenção de parâmetros, há registros na literatura de discrepâncias entre o modelo linear e os dados experimentais (Xunjun, 2015). A forma linear da equação de Freundlich está representada na Equação 18.

Equação 18.
$$\ln(\Gamma) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln C_e$$

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), comumente utilizado em medidas de área superficial com N_2 , baseia-se na possibilidade de formação de multicamadas (Gomes Teixeira, et al., 2001) (Figura 17 B). Neste caso, a primeira camada poderia ser tratada como a monocamada do modelo de Langmuir, onde o adsorbato adsorve sobre o substrato, já as próximas moléculas de adsorbato

adsorvem não mais sobre o substrato original, mas sim sobre moléculas semelhantes à elas. O modelo de BET, entretanto, não é comumente utilizado para adsorções em solução, uma vez que a interação das moléculas adsorvidas com o solvente dificulta a adsorção das moléculas em multicamadas, tornando a monocamada preferencial (Butt, et al., 2003).

Figura 17. Esquema dos modelos de adsorção de A. Langmuir e B. BET. (Butt, et al., 2003)

Ensaio de adsorção foram realizados com soluções de EE na faixa de concentração inicial (C_i) de $3,374 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) a $33,74 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (10 mg.L^{-1}), preparadas com solvente composto por 1:4 etanol: água v:v. Esta mistura de solventes permite a dissolução completa de EE, que possui baixa solubilidade em água pura.

Os experimentos de adsorção foram realizados com 17α – etinilestradiol (E4876 Sigma Aldrich, $296,40 \text{ g.mol}^{-1}$).

As soluções foram deixadas em contato com os aerogéis a $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ por um período de 24 h a fim de garantir que o equilíbrio adsorção/dessorção fosse atingido (Kaewprasit, et al., 1998), ocasionalmente, as amostras eram agitadas manualmente. As HPMCs E4M e J5MS possuem grupos metilas hidrofóbicos, que possuem alta interação com ar, portanto, quando os aerogéis são imersos em meio aquoso, ocorre a retenção de várias bolhas de ar na superfície do aerogel, levando cerca de 8 horas para serem totalmente liberadas.

A quantidade de EE adsorvida em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (Γ) foi calculada de acordo com a Equação 19

Equação 19.
$$\Gamma = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

Onde C_i representa a concentração inicial de EE, C_e representa a concentração da solução após 24 horas em contato com os aerogéis, V representa o volume de solução em contato com o aerogel e m representa a massa de aerogel seco. Os valores médios de Γ correspondem a duplicatas.

A eficiência de remoção de EE foi calculada pela divisão da concentração de EE adsorvido pela concentração inicial C_i .

A absorbância das soluções em 280 nm (Figura 18A), medida em um espectrofotômetro UV/vis Beckmann Coulter DU640 foi utilizada para a construção de uma curva de calibração (Figura 18B), e para o cálculo das concentrações iniciais e finais das soluções.

Figura 18. A. Espectro de absorção uv-vis para solução de EE 1mg.L⁻¹ em solvente 1:4 etanol:água e B. Curva de calibração, absorbância a 280nm em função da concentração de EE.

Após adsorção, os aerogéis adsorvidos com EE foram imersos em etanol puro por 2 horas a 55-60 °C para avaliação da dessorção. Após este tempo, os aerogéis foram removidos para evitar readsorção e o solvente foi resfriado à temperatura ambiente.

A concentração de EE presente no solvente foi determinada por espectrometria em 280 nm.

4. Resultados e Discussão

4.1. Preparo dos aerogéis

A solubilidade de HPMCs em água aumenta com a diminuição da temperatura (Wuestenberg, 2016). Em baixas temperaturas, as forças dispersivas entre as cadeias da HPMC são enfraquecidas, favorecendo o contato das moléculas de água e das cadeias poliméricas e, portanto, a entalpia de mistura.

A etapa de congelamento lento na síntese de aerogéis em soluções aquosas representa o principal desafio na síntese destes materiais. A performance do processo de *freeze-drying* como um todo depende significativamente desta etapa, pois ela define a forma e a distribuição de tamanho dos poros e a conectividade entre eles (Liapis, et al., 1996) (Ganesan, et al., 2016). A organização das moléculas de água na formação dos cristais de gelo é responsável pela formação dos poros do material (Dash, et al., 2012), entretanto, muitas vezes provoca a formação de canais ou lamelas no material seco (Figura 19 C e D), ao invés dos poros desejados (Figura 19 A e B).

Figura 19. Aerogel J5MS-Ac Cítrico. A. Visão frontal de aerogel sem problema de congelamento; B. Visão lateral de aerogel sem problema de congelamento; C. Visão frontal de aerogel com problema de congelamento e D. Visão lateral de aerogel com problema de congelamento.

Durante o congelamento a estrutura porosa é formada, havendo separação de fases dos componentes da solução inicial: uma fase polimérica estruturada na forma de rede e uma fase aquosa presente nos espaços vazios da fase polimérica. Após a sublimação da água, a fase polimérica mantém a sua estrutura e os espaços previamente ocupados pela água tornam-se os poros do material (Ming-Hua, et al., 2004).

Xuewen Ni e colaboradores avaliaram a influência do processo de formação dos cristais de gelo na estrutura final de aerogéis de glucomanana de konjac, concluindo que o processo de cristalização define a estrutura e tamanho dos poros do aerogel. A temperatura de congelamento (e por consequência a taxa de congelamento) possuem alta influência na morfologia dos poros e, de forma geral, o aumento na taxa de congelamento gera diminuição no tamanho dos cristais de gelo e tamanho dos poros do material, até um limite em que a estrutura se torna desconecta (dendrítica). A concentração de sólidos, por sua vez, é inversamente proporcional ao tamanho dos poros, soluções mais concentradas levam a poros menores, pois limitam a formação de grandes cristais de gelo (Ni, et al., 2016).

Com relação ao congelamento, as moléculas de água presentes na solução polimérica podem ser categorizadas em três diferentes estados termodinâmicos: moléculas de água no bulk da solução (praticamente não sofrem influência pela presença do polímero, possuindo as mesmas características térmicas da água pura), água de ligação (em contato direto com as hidroxilas, estas moléculas de água não congelam mesmo em baixas temperaturas) e moléculas de água em regiões próximas às hidroxilas (estas moléculas sofrem influência da presença das hidroxilas, exibindo diminuição na temperatura de transição) (Peng, et al., 2012), (The Dow Chemical Company, 2002). A quantidade de calor liberado durante o congelamento diminui com o aumento da quantidade de água de ligação (Wuestenberg, 2016).

Durante a remoção do solvente, as paredes do polímero devem ser suficientemente rígidas para evitar o colapso dos poros, além disso, as condições de temperatura e pressão no liofilizador devem evitar a fusão do solvente e solubilização do polímero (Ming-Hua, et al., 2004). O liofilizador utilizado no projeto trabalha com

baixa temperatura e pressão para evitar a fusão do solvente, mas não permite o controle destes parâmetros.

Quando submetidos às mesmas condições de preparo, os aerogéis com o polímero E4M apresentaram maior porcentagem de amostras com problemas de cristalização (formação de canais e estrutura lamelar) do que as amostras com o polímero J5MS. Isto ocorre, pois, a superfície mais hidrofóbica do polímero possui menor interação com as moléculas de água (menor número de moléculas de água de ligação), resultando em um maior número de moléculas de água livres para a formação dos cristais de gelo. Além disso, a solução resultante menos viscosa do polímero E4M facilita a mobilidade e organização das moléculas de água na cristalização.

Os aerogéis que apresentaram estrutura heterogênea com relação ao congelamento foram descartados, não sendo utilizados para os ensaios de caracterização e adsorção.

A temperatura utilizada nas reações de reticulação é inferior à T_g dos polímeros (Tabela 1), garantindo a integridade física do material.

A reticulação resulta da reação de esterificação entre os ácidos orgânicos e os grupos hidroxilas da matriz da HPMC. A reação de esterificação entre as HPMCs e os ácidos orgânicos pode ocorrer na ausência de catalisador, entretanto, estudos demonstram que a utilização de catalisadores aumenta a efetividade das reações e reduz a temperatura necessária no processo (Zhao & Sun, 2015).

Os aerogéis J5MS-cit foram escolhidos como base para a adição de cargas de reforço por se destacarem em capacidade máxima de adsorção de EE frente aos demais aerogéis (item 4.8). Concentrações similares de carga de CNCs foram

reportadas em aerogéis híbridos de poli(imida)/CNCs (Nguyen, et al., 2016) e em aerogéis híbridos de fibras de celulose bacteriana e CNCs (Seantier, et al., 2016).

Com relação aos aerogéis reforçados, a presença das partículas de reforço não prejudicou a homogeneidade das amostras, evidenciando que os BCNs não interferiram de forma significativa na nucleação e formação dos cristais de gelo. Possivelmente, em solução, os BCNs se encontram junto às cadeias poliméricas.

4.2. Caracterização: Densidade e Porosidade

Os valores de densidade aparente média (ρ_{ap}) e o desvio padrão (s) correspondente para os aerogéis com e sem reforço estão reportados na Tabela 5.

Tabela 5. Densidade aparente média (ρ_{ap}) com os correspondentes valores de desvio padrão (s) determinados para os aerogéis produzidos

Amostra	($\rho_{ap} \pm s$) (g.cm⁻³)
J5MS-cit	0,023±0,001
J5MS-oxa	0,021±0,002
J5MS-ter	0,022±0,001
E4M-cit	0,021±0,001
E4M-oxa	0,022±0,001
E4M-ter	0,021±0,001
J5MS-cit-5%BCN-HCl	0,023±0,001
J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄	0,023±0,001
J5MS-cit-15%BCN-HCl	0,026±0,001
J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄	0,026±0,001

Os valores de ρ_{ap} observados para os aerogéis não reforçados não apresentaram diferenças significativas entre eles. Os valores de densidade estão em concordância com os apresentados para aerogéis de celulose a partir de resíduos de jornal (Jin, et

al., 2015) e com aerogéis de CNF preparados por *freeze-drying* (Kim, et al., 2015). A densidade final do aerogel possui relação direta com a concentração inicial da solução utilizada na síntese do aerogel (que corresponderá à massa de sólidos após a secagem. Por exemplo, aerogéis híbridos de proteína de soja e CNFs com concentração inicial de 8% de sólidos apresentaram densidade média de 0,111–0,115 g.cm⁻³, valor cerca de 5 vezes maior que o apresentado para os aerogéis de HPMCs com 2% de conteúdo de sólidos (Arboleda, et al., 2013). Por outro lado, aerogéis de celulose bacteriana com 1% de sólidos apresentaram densidade média de (0,0078±0,0005) g.cm⁻³, cerca de 2,5 vezes menor que o reportado para aerogéis de HPMC 2% (Pircher, et al., 2014).

Os aerogéis reforçados com 5% BCN não apresentaram diferenças significativas na densidade, enquanto os aerogéis com 15% BCN apresentaram uma densidade cerca de 13% superior ao equivalente não reforçado J5MS-cit. O aumento na densidade do aerogel observada deve-se principalmente ao aumento na quantidade de sólidos para um mesmo volume inicial da solução precursora ao aerogel. Aumento similar foi reportado para aerogéis de fibras de celulose reforçados com 10% CNCs comparados aos aerogéis sem reforço (Seantier, et al., 2016). Neste caso, o tipo de BCN (HCl ou H₂SO₄) não possui influência na densidade, uma vez que, apenas o aumento de concentração de carga de reforço (massa) por volume é considerado.

A porosidade dos materiais foi calculada com base na Equação 5. A densidade dos polímeros J5MS e E4M, de acordo com informações providenciadas via consulta direta ao fabricante, é de 1,3 g.cm⁻³. A densidade média de BCNs, por sua vez, é cerca de 1,6 g.cm⁻³ (Postek, et al., 2013), (Dufresne, 2013).

Todos os aerogéis apresentaram porosidade de aproximadamente 98%, em concordância com a literatura, que reporta porosidades maiores que 95% para aerogéis de celulose (Gavillon & Budtova, 2008).

Os valores de densidade dos aerogéis de HPMCs são significativamente inferiores ao valor de densidade reportado para aerogéis de celulose/ tiocianato de cálcio produzidos por secagem com fluidos supercríticos e com mesma concentração polimérica ($0,063\text{g.cm}^{-3}$), entretanto, os valores de porosidade são similares (96%) (Ganesan, et al., 2016).

4.3. Estabilidade Química

Do grupo inicial de 6 aerogéis não reforçados produzidos, três apresentaram um caráter hidrofílico (J5MS-cit, J5MS-oxa e E4M-cit) e três apresentaram um caráter hidrofóbico (J5MS-ter, E4M-oxa e E4M-ter), devido à combinação de propriedades polímero/agente de reticulação.

Os aerogéis de caráter hidrofóbico são estáveis em solventes orgânicos como n-hexano, mas colapsam e perdem a estrutura em água e soluções aquosas (Figura 20 B). O colapso dos aerogéis evidencia a maior hidrofobicidade das paredes dos aerogéis, além da baixa eficiência de reticulação, uma vez que parte do aerogel se desfaz em meio aquoso. Possivelmente, a rigidez das paredes do aerogel não é suficiente para resistir às forças repulsivas inerentes à entrada de água na matriz do aerogel hidrofóbico. Ao entrar em contato com água, tais aerogéis formam uma camada superficial na forma de gel que impede a entrada de água no interior do material, mantendo o interior do material seco (Figura 20 C.), mesmo após

permanecerem imersos em água por semanas. Por esta razão, estes materiais não foram utilizados nos ensaios de adsorção de EE. As propriedades hidrofóbicas destes aerogéis poderiam ser exploradas em aplicações onde a proteção de um substrato do contato com água deve ser mantida por um certo período de tempo, como no controle de liberação de drogas.

Figura 20. Aerogéis em água. A. E4M-cit (1h); B. E4M-oxa (1h) e C. E4M-oxa (24h)

Para os aerogéis E4M-ter e J5MS-ter, a baixa eficiência na reação de reticulação foi possivelmente causada pela baixa solubilidade do ácido tereftálico que, mesmo sendo primeiramente dissolvido em meio alcalino (item 3.3), precipitou durante a formação dos aerogéis. Este fato foi evidenciado pela presença de cristais de ácido tereftálico na superfície destes aerogéis nas imagens de microscopia (item 4.4, Figura 22).

A baixa eficiência na reticulação do aerogel E4M-oxa, ocorreu possivelmente devido à baixa disponibilidade de hidroxilas (baixo valor de MS) da HPMC, combinado a um ácido que possui apenas dois sítios de ligação. O ácido cítrico, que por sua vez foi eficiente na reticulação do polímero E4M, possui três grupos funcionais disponíveis para a reação de reticulação e um espaçamento maior entre os grupos funcionais, aumentando a probabilidade de reticulação entre as cadeias de E4M.

Os aerogéis hidrofílicos (E4M-cit, J5MS-cit e J5MS-oxa), e os aerogéis reforçados, podem permanecer por mais de 12 meses imersos em água, HNO_3 2,0 mol.L⁻¹, ciclohexano, n-hexano, isopropanol, metanol, etanol, acetona, em frascos fechados a (23 ± 2) °C, sem dissolver ou perder a sua estrutura original. Em meio alcalino, entretanto, ocorre a hidrólise das ligações éster entre as cadeias, e ocorre a solubilização dos aerogéis.

A estabilidade química de aerogéis depende da estabilidade das ligações de reticulação entre as cadeias poliméricas. Lu e colaboradores mostraram que aerogéis compósitos de nano celulose oxidada e colágeno, por exemplo, apresentaram alta estabilidade química em meios ácidos e básicos, devido à estabilidade da ligação de reticulação entre as cadeias feita por Base de Schiff (Lu, et al., 2014).

Aerogéis estocados por mais de um ano em dessecador ou em sacos plásticos não apresentaram perda da forma ou formação de biofilme (crescimento de fungos ou bactérias) na superfície.

4.4. Caracterização morfológica: MEV e MET

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de criofratura dos aerogéis encontram-se na Figura 21. As imagens de MEV evidenciam que os aerogéis produzidos possuem morfologia irregular de poros, que são, na realidade, canais formados entre as paredes poliméricas. Por esta razão, torna-se inviável a classificação de um tamanho médio de poros para este material, pois qualquer valor estabelecido não seria representativo da dispersão de tamanho de poros da amostra. A avaliação das imagens permite, entretanto, a estimativa da faixa de distribuição de

tamanho de poros das amostras que pode variar cerca de 5 μm a 500 μm . A irregularidade e os altos valores de tamanho de poros de aerogéis poliméricos são importantes fatores que diferenciam estes de aerogéis inorgânicos, como no caso de aerogéis de sílica, que apresentam tamanho médio de poro de cerca de 2,0-12,0 nm (Cheng, et al., 2016). Além disso, os aerogéis de HPMCs diferenciam-se de aerogéis de celulose, que apresentam uma aparência fibrosa (Ganesan, et al., 2016) (Pircher , et al., 2014), devido à capacidade de formação de filmes (e por consequência de paredes contínuas) das HPMCs.

Figura 21. Imagens MEV da superfície de criofratura dos aerogéis A.E4M-cit; B.E4M-oxa; C. E4M-ter; D.J5MS-cit; E.J5MS-oxa e F.J5MS-ter. A barra corresponde a 100 μm .

Observou-se também que os aerogéis com ácido tereftálico apresentaram a formação de cristais de ácido em algumas regiões da superfície dos aerogéis (Figura 22), devido à baixa solubilidade do ácido em água.

Figura 22. Imagens MEV da superfície de criofratura dos aerogéis A. E4M-ter e B. J5MS-ter. A barra corresponde a 10µm.

As imagens MEV da superfície de criofratura das amostras reforçadas encontram-se na Figura 23. Observa-se que a adição de 5% e 15% de carga de reforço não alterou significativamente a morfologia e o tamanho dos poros dos aerogéis, em acordo com os resultados de porosidade (item 4.2.).

Figura 23. Imagens MEV da superfície de criofratura dos aerogéis A. J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄; B. J5MS-cit-5%BCN-HCl; C. J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄ e D. J5MS-cit-15%BCN-HCl. A barra corresponde a 200 µm.

As partículas de reforço são cilindros com diâmetro médio de 9 ± 2 nm e comprimento variando de 120 nm a 200 nm (Pirich et al., 2015). Devido ao seu pequeno tamanho não foi possível observá-las por MEV, mesmo com valores maiores de aumento (x500 e x1000) (Figura 24). Devido às características tridimensionais do material, um maior aumento leva a perda de resolução da imagem.

Figura 24. Imagens MEV da superfície de criofratura do aerogel J5MS-cit-5%BCN-HCl. A. barra 50 µm e B. barra 20 µm

Nguyen e colaboradores reportaram comportamento similar para aerogéis compósitos de poli(imida) e CNCs. A adição de 13,33% de CNCs não resultou em alterações significativas na morfologia do aerogel e, não foi possível aferir a posição das CNCs por MEV ou mesmo por MET (Nguyen, et al., 2016).

As imagens de MET obtidas para as paredes dos aerogéis reforçados e do equivalente não reforçado J5MS-cit, encontram-se na Figura 25.

Figura 25. Imagens MET da parede do aerogel. (a) J5MS-cit, (b) J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄, (c) J5MS-cit-5% BCN- H₂SO₄ e (d) J5MS-cit-15%BCN- HCl.

Com base nas imagens presentes na Figura 25, é possível observar a presença de objetos alongados no interior das paredes nas amostras reforçadas, e a ausência dos mesmos na amostra sem reforço J5MS-cit (Figura 25 a). Tais objetos possuem morfologia comparável à morfologia dos BCNs obtidas por Microscopia de Força Atômica por Pirich e colaboradores (Figura 10) (Pirich, et al., 2015).

Sendo assim, é possível constatar que os BCNs encontram-se, principalmente, incorporados no interior das paredes dos aerogéis, uma vez que a superfície das paredes, observada com elétrons secundários, é lisa e sem rugosidades.

Observa-se a presença de BCNs individuais e bem dispersos na amostra J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄ (Figura 25 c), formando uma rede homogênea interconectada na matriz polimérica da parede do aerogel. Entretanto, observa-se que o aumento da concentração de BCNs de 5% para 15% compromete a dispersão do material, sendo

observada na amostra J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄ (Figura 25 b) a presença de feixes com pequenos agregados de BCNs que não se conectam em forma de rede como na amostra J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄. Estes fatos indicam que o aumento da concentração de BCNs pode gerar a formação de agregados.

Em comparação com as amostras produzidas com BCN-HCl, os BCN-H₂SO₄ dispersos na matriz polimérica são menores e apresentam melhor dispersão, corroborando com os dados de potencial zeta das dispersões (Tabela 3) e com as imagens AFM dos BCNs puros obtidas por Pirich e colaboradores (Figura 10).

Com relação a cálculos de área superficial, fenômenos de adsorção podem ser utilizados, sendo usualmente feitos com adsorção de moléculas gasosas na superfície do sólido. A quantidade de gás adsorvida pode ser monitorada por variações na pressão do gás e também pelo aumento da massa do sólido até que o sistema atinja o equilíbrio. Os resultados de adsorção podem ser utilizados para o cálculo da quantidade de gás que forma uma monocamada na superfície do sólido, possibilitando o cálculo da área superficial com base na área ocupada por cada molécula gasosa. O gás utilizado na adsorção deve ser inerte, sendo usualmente nitrogênio e os dados de adsorção são analisados utilizando o modelo de isoterma de BET (sendo este o nome dado à técnica). Para a realização da análise BET em materiais porosos é necessário, entretanto que o material seja resistente à variação de pressão (redução da pressão para criação de vácuo e aumento da pressão durante a adsorção), sem que a sua estrutura seja comprometida, como é o caso de materiais porosos inorgânicos como a sílica.

Os aerogéis de HPMCs produzidos não foram analisados por BET, pois a estrutura do material colapsou durante as tentativas de medidas realizadas.

Como alternativa à técnica BET, existem vários estudos relacionados ao uso de adsorção de moléculas em solução (por exemplo fenóis e corantes) para cálculos de área superficial. As moléculas utilizadas para os ensaios de adsorção usualmente apresentam grupos funcionais que possuem afinidade pelo substrato e podem ser determinadas por técnicas de espectrometria (Giles & Groszek , 1969). Embora esta técnica possa representar uma alternativa mais simples ao BET, ela não é amplamente aceita e aplicada, devido à alta variabilidade dos resultados obtidos, quando comparados aos resultados obtidos por BET (Giles & Groszek , 1969). As causas da variabilidade de resultados observada com o uso de adsorção de moléculas em solução para cálculos de área superficial encontram-se por exemplo, nos efeitos inerentes à presença de sítios de ligação específicos e não específicos no substrato, formação de multicamadas de adsorção, formação de agregados de moléculas em solução, reações químicas entre adsorvente e adsorbato e existência de poros na matriz não acessíveis às moléculas de adsorbato (moléculas de raio molecular maior que o do nitrogênio) (Giles & Groszek , 1969).

A adsorção de gases pode ser também utilizada para a determinação da distribuição de tamanho de poros de uma amostra. O cálculo é realizado a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás, fenômeno denominado condensação capilar. O fenômeno de condensação capilar relaciona-se ao tamanho dos poros por meios de modelos matemáticos, sendo o modelo de Kelvin (Orr & Webb, 1997) o mais utilizado para este fim.

Os aerogéis de HPMCs produzidos não foram analisados por adsorção de gases para determinação de tamanho de poros, pois a estrutura do material não suportaria as pressões requeridas para os testes.

4.5. Caracterização mecânica: Testes de Compressão

As amostras foram submetidas a testes de compressão para avaliação da resistência mecânica. Curvas típicas de compressão vs deformação estão apresentadas na Figura 26 e os valores médios de módulo de Young calculados a partir delas estão na Tabela 6.

Tabela 6. Módulo de Young (E) com os correspondentes desvio padrão (s) calculados para os aerogéis a partir das curvas de compressão X deformação.

Aerogel	E $\pm$ s (kPa)
J5MS-cit	120 $\pm$ 15
J5MS-oxa	120 $\pm$ 13
J5MS-ter	101 $\pm$ 6
E4M-cit	110 $\pm$ 7
E4M-oxa	108 $\pm$ 7
E4M-ter	126 $\pm$ 14
J5MS-cit-5%BCN-HCl	124 $\pm$ 12
J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄	150 $\pm$ 19
J5MS-cit-15%BCN-HCl	150 $\pm$ 18
J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄	147 $\pm$ 14

Comparando as amostras sem reforço, a análise ANOVA dos dados de módulo de Young indica que os valores são estatisticamente diferentes, com p igual a 0,013, pois a baixa eficiência de reticulação dos aerogéis J5MS-ter, E4M-ter e E4M-oxa diminui a sua resistência à deformação. Quando aplicada apenas à população de aerogéis que

apresentaram reticulação eficiente, a saber, J5MS-cit, J5MS-oxa e E4M-cit, a análise ANOVA evidencia que as amostras são estatisticamente equivalentes quanto ao módulo de Young, com p igual a 0,31.

Aerogéis produzidos a partir de Hidroxietilcelulose (HEC) (1% m/m) e alumina apresentaram valores de E similares aos observados para aerogéis de HPMCs (He, et al., 2015). Por outro lado, valores de E uma ordem de magnitude maior do que os observados para aerogéis de HPMCs foram reportados para aerogéis produzidos a partir de celulose (Wan & Li, 2015), (Ganesan, et al., 2016). Estes fatos indicam que a substituição das hidroxilas da celulose por grupos etil, metil e hidroxipropila enfraquecem as ligações de hidrogênio entre as cadeias, diminuindo a rigidez do material.

Figura 26. Curvas de compressão em função da deformação obtidas para os aerogéis. A. J5MS-cit; B. E4M-cit; C. J5MS-oxa; D. E4M-oxa; E. J5MS-ter; F. E4M-ter; G. J5MS-cit-5%BCN-HCl; H. J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄; I. J5MS-cit-15%BCN-HCl e J. J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄

A análise ANOVA realizada para comparação dos resultados de módulo de Young das amostras reforçadas e do aerogel equivalente sem reforço, J5MS-cit, evidenciou que as populações são estatisticamente diferentes, com p igual a 0,02. Entretanto, quando realizada apenas entre as amostras reforçadas (J5MS-cit não incluso na análise), os valores de módulo de Young são estatisticamente equivalentes ($p = 0,11$). Estes dados evidenciam que houve aumento significativo nas propriedades mecânicas dos materiais reforçados com um aumento médio de módulo de Young de 20%. De forma geral, o aumento na densidade dos aerogéis resulta no aumento do módulo de Young para uma mesma classe de aerogéis (Meador, et al., 2012), sendo assim, além do efeito de reforço das BCNs, o aumento da densidade (Tabela 5) também contribuiu para a melhoria das propriedades mecânicas.

Com 5% de carga de reforço, a performance dos aerogéis reforçados com BCN- H_2SO_4 foi cerca de 20% superior à dos aerogéis reforçados com BCN-HCl pois, o baixo valor de potencial zeta das partículas BCN-HCl (Tabela 3) resulta na formação de aglomerados (Figura 10), e diminui a sua performance como carga de reforço a baixas concentrações. Estes dados corroboram com as imagens MET (Figura 25) que evidenciam que, para uma mesma concentração, as amostras com BCN- H_2SO_4 apresentam melhor dispersão e menores agregados de BCNs. Para os aerogéis reforçados com BCN-HCl, houve ganho em performance com o aumento da concentração de carga de reforço de 5% para 15%, corroborando com o fato de que, devido à formação de aglomerados, é necessário o aumento da concentração de carga para melhoria de performance. Por outro lado, o aumento da concentração de BCN- H_2SO_4 de 5% para 15% não influencia a resistência mecânica do material, evidenciando que, dentre as duas concentrações de BCNs analisadas, 5% de carga

representa uma melhor relação de concentração de reforço vs performance mecânica. Estes dados corroboram com as imagens MET (Figura 25), que evidenciam que, com 5% de concentração, a alta performance mecânica é obtida devido ao alto nível de dispersão e interconexão das BCNs na matriz polimérica. Por outro lado, com 15% de reforço, a qualidade da dispersão e a capacidade de formação de rede de BCNs é comprometida, e a performance é mantida devido ao efeito de aumento de densidade.

Comportamento similar foi observado para aerogéis de fibras de celulose reforçados com CNCs (produzidos na presença de H_2SO_4), onde a otimização de performance mecânica também ocorre com 5% de carga e o aumento para 10% de carga não melhora o módulo de Young do material (Seantier, et al., 2016).

Com 15% de carga de reforço, a performance dos aerogéis com ambos os BCNs se equiparam, justificado pelo fato de que ambos BCNs apresentam-se na forma de agregados nesta concentração (Figura 25) e apresentam o mesmo grau de cristalinidade de 82 % (Tabela 3), justificando os efeitos similares.

Embora o dinamômetro utilizado seja digital, o controle da velocidade de compressão é manual, logo, para reprodutibilidade e possível comparação dos resultados, foi de extrema importância que os mesmos fossem realizados por um único operador, mantendo constante a taxa de compressão nos ensaios das amostras. A sensibilidade dos materiais à taxa de deformação varia de acordo com as propriedades do material, entretanto, de forma geral, quanto maior a taxa de deformação, maior é a tensão e, conseqüentemente o módulo de elasticidade do material, uma vez que menores taxas de compressão garantem ao material maior tempo de fluidez e conseqüentemente menor resistência (Coutinho & Gonçalves, 1994).

4.6. Caracterização mecânica: Testes de resiliência à compressão

Após compressão em ar, a recuperação da forma dos aerogéis é lenta, entretanto, quando imersos em água, a recuperação da forma após a remoção da pressão é rápida, como pode ser visto nos vídeos disponíveis em https://youtu.be/SOhz_TGWTaU.

Yang e colaboradores reportaram comportamento similar para aerogéis de CNC, atribuindo a falta de recuperação total da forma após compressão em ar à quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias. Em meio aquoso, a água pode atuar facilitando o reestabelecimento das ligações de hidrogênio desfeitas durante a compressão (Yang & Cranston, 2014). Além disso, o caráter hidrofílico dos aerogéis e a pressão capilar ao entrar em contato com a água contribuem para que, em meio aquoso, o aerogel retorne à sua forma inicial rapidamente.

Além do rápido retorno à forma original, os aerogéis apresentaram resiliência, mantendo esta propriedade após vários ciclos de compressão/expansão (<https://youtu.be/5QTfNYs5KQc>). Comportamento similar foi observado para aerogéis de CNF reportado por Kim e colaboradores (Kim, et al., 2015) (Jiang & Hsieh, 2014).

As curvas de ciclos de compressão/descompressão em água das amostras encontram-se na Figura 27. É possível observar que no primeiro ciclo de compressão/descompressão os materiais apresentam maior resistência à deformação e maior histerese, devido à expulsão de bolhas de ar. No segundo ciclo, os materiais continuam resilientes, mas com menor histerese porque praticamente todo ar foi expulso.

Além disso, é possível observar que a resistência à deformação dos materiais diminui consideravelmente após imersão em água. Para o aerogel J5MS-cit, por exemplo, em ar, são necessários cerca de 60 kPa para atingir o nível de deformação de 50% (Figura 26), enquanto em água, a mesma deformação pode ser atingida com cerca de 0,5 kPa (Figura 27). Outra observação interessante é que não só em ar, mas também em água, os aerogéis J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄ apresentam maior resistência a compressão que os aerogéis J5MS-cit.

Figura 27. Curvas de ciclos de compressão em função da deformação obtidas para os aerogéis imersos em água. A. J5MS-cit; B. J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄

4.7. Ângulo de Contato

Os resultados dos ensaios de sorção com n-hexano (ângulo de contato $\theta \sim 0^\circ$) utilizados para o cálculo de C_w e os ensaios de sorção com água utilizados para o cálculo do ângulo de contato estão apresentados na Figura 28. Os resultados foram analisados com base na equação de Washburn (Equação 13), conforme descrito no item 3.9 e estão apresentados na Tabela 7. Os ensaios de sorção foram utilizados também para cálculo da velocidade inicial de sorção de água (v_i) e da capacidade máxima de absorção de água das amostras ($C_{a_{max}}$).

Figura 28. Ensaios de sorção com solvente A. Aerogéis não reforçados com hexano; B. Aerogéis reforçados e J5MS-cit com hexano; C. Aerogéis não reforçados com água e D. Aerogéis reforçados e J5MS-cit com água (Curva média com base em três replicatas por amostra)

Tabela 7. Parâmetros C_w , θ , v_i e Ca_{max} calculados em testes de sorção

Aerogel	$C_w \pm s$ ($10^{-14}m^5$)	$\theta \pm s$ (°)	v_i (g^2/s)	Ca_{max} . (g/g)
J5MS-cit	$1,0 \pm 0,3$	76 ± 6	$0,24 \pm 0,09$	18 ± 1
J5MS-oxa	$1,0 \pm 0,2$	68 ± 5	$0,31 \pm 0,06$	18 ± 1
J5MS-ter	$3,0 \pm 0,5$	89 ± 1	$0,05 \pm 0,02$	13 ± 1
E4M-cit	$0,7 \pm 0,2$	86 ± 1	$0,05 \pm 0,02$	18 ± 1
E4M-oxa	$1,0 \pm 0,2$	90 ± 1	$0,002 \pm 0,001$	4 ± 2
E4M-ter	$1,0 \pm 0,1$	90 ± 1	$0,006 \pm 0,001$	5 ± 1
J5MS-cit-5%BCN-HCl	$2,0 \pm 0,1$	80 ± 1	$0,23 \pm 0,02$	18 ± 1
J5MS-cit-5%BCN-H ₂ SO ₄	$1,0 \pm 0,1$	74 ± 1	$0,24 \pm 0,01$	18 ± 1
J5MS-cit-15%BCN-HCl	$2,0 \pm 0,2$	81 ± 1	$0,19 \pm 0,01$	18 ± 1
J5MS-cit-15%BCN-H ₂ SO ₄	$2,0 \pm 0,7$	77 ± 5	$0,3 \pm 0,1$	18 ± 1

Os valores de C_w dependem da geometria e diâmetro dos poros, sendo proporcionais ao diâmetro dos poros elevado à quinta potência (Galet, et al., 2010), logo, quanto maior o raio médio dos poros, maior é o valor de C_w .

Devido aos erros inerentes ao uso de aproximações de sistemas hipotéticos como o da equação de Washburn para descrição de sistemas complexos como os materiais sintetizados, os valores de C_w apresentados devem ser interpretados como aproximações e indicações da ordem de grandeza da constante de capilaridade dos aerogéis sintetizados.

Os resultados indicam que os materiais possuem valores similares de C_w . Este resultado é coerente com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, que evidenciou morfologia e diâmetro de poros semelhantes para os diferentes aerogéis.

As medidas de ângulo de contato indicam diferenças de molhabilidade com água nos diferentes aerogéis resultantes das diferenças de polaridade da superfície dos poros. A análise ANOVA dos valores de ângulo de contato para os aerogéis não reforçados resultou em p igual a $7,13E-6$, evidenciando que há diferenças estatísticas significativas entre as amostras. A mesma análise realizada apenas para a população de aerogéis hidrofílicos (J5MS-cit, J5MS-oxa e E4M-cit) resultou em um p de 0,008, também evidenciando diferenças estatísticas significativas entre as amostras. Por outro lado, quando foram considerados apenas os aerogéis J5MS-cit e J5MS-oxa, a análise resultou em um p igual a 0,13, evidenciando equivalência estatística entre as amostras. Devido às diferenças de polaridade dos polímeros, os aerogéis sintetizados com o polímero J5MS apresentaram menor ângulo de contato com a água, comparados aos mesmos aerogéis sintetizados com o polímero mais hidrofóbico E4M. Para os aerogéis hidrofílicos, os experimentos indicam a seguinte ordem de

hidrofobicidade: $E4M-cit > J5MS-cit \approx J5MS-oxa$. Não foram encontrados estudos similares com o uso da equação de Washburn para aerogéis que possibilitassem a comparação dos dados obtidos com os aerogéis de HPMCs.

A influência dos diferentes ácidos orgânicos utilizados como agentes de reticulação ocorre principalmente nos efeitos da eficiência de reticulação nos experimentos de molhabilidade. Observa-se na Figura 28 C que os ensaios com os aerogéis J5MS-ter, E4M-ter e E4M-oxa iniciam-se com a sorção de uma pequena quantidade de água, que em pouco tempo é completamente interrompida para os aerogéis E4M-ter e E4M-oxa ou possui a sua velocidade de sorção significativamente reduzida para o J5MS-ter. De fato, a velocidade de sorção destes aerogéis apresenta uma diminuição de 10 a 100 vezes com relação ao valor inicial após alguns segundos de análise devido ao colapso dos poros, como observado no item 4.3.

Os aerogéis reforçados apresentaram valores de C_w e de ângulo de contato semelhantes ao do equivalente não reforçado J5MS-cit, independentemente do tipo e concentração de carga de reforço. A análise ANOVA para comparação dos aerogéis reforçados e J5MS-cit resultou em p igual a 0,50 para os valores de C_w e 0,46 para os valores de ângulo de contato, sendo válida a hipótese nula em ambos os casos e a conclusão de que os resultados são estatisticamente equivalentes. Este fato pode indicar a hipótese de que as cargas de reforço encontram-se principalmente no interior das paredes do aerogel, possuindo baixa influência na superfície do material, corroborando com os resultados obtidos por MET (Figura 25). Considerando que BCN-HCl e BCN-H₂SO₄ apresentam valores de potencial zeta de $-(5 \pm 1)$ mV e $-(46 \pm 1)$ mV (Tabela 3) (Pirich et al., 2015), respectivamente, se as partículas estivessem expostas na superfície das paredes dos aerogéis, os valores de θ para os aerogéis

reforçados com BCN-H₂SO₄ deveriam ser menores que aqueles determinados para os aerogéis reforçados com BCN-HCl.

Os aerogéis hidrofílicos e os aerogéis reforçados apresentaram capacidade máxima de absorção de água de cerca de 18 g de água/g de amostra, valor comparável ao reportado para aerogéis compósitos a base de nano celulose oxidada e colágeno (Lu, et al., 2014).

4.8. Isotermas de Adsorção – Aerogéis não reforçados

Devido às diferenças de hidrofobicidade dos aerogéis, apenas os aerogéis hidrofílicos foram utilizados para os experimentos de adsorção, uma vez que os aerogéis hidrofóbicos colapsaram em contato com água. As isotermas de adsorção de EE dos aerogéis J5MS-cit, J5MS-oxa e E4M-cit encontram-se na Figura 29.

Figura 29. A. Γ em função de C_i para aerogéis não reforçados e B. Γ em função de C_e para aerogéis não reforçados

A quantidade de EE adsorvida Γ aumenta linearmente com o aumento da concentração inicial C_i (Figura 29 A). A inclinação da curva determinada para os aerogéis J5MS-cit e J5MS-oxa ($0,24 \pm 0,01 \text{g}^{-1}$) foi cerca de 14% maior do que a inclinação observada para o aerogel E4M-cit. Os resultados indicam que a matriz

polimérica possui maior influência na performance de remoção de EE da solução do que o ácido utilizado na reticulação.

Em média, um aerogel E4M-cit, J5MS-cit e J5MS-oxa ($0,12 \pm 0,01$ g), inserido em 30 mL de solução de EE (faixa de concentração $1,0 - 10,0 \text{ mg.L}^{-1}$) apresentou eficiência de remoção de $(78 \pm 5) \%$, $(80 \pm 2) \%$ e $(86 \pm 8) \%$ da concentração inicial de EE, respectivamente. A comparação dos dados de remoção utilizando ANOVA resultou em p igual a 0,062, indicando que não há diferença estatística na eficiência de remoção de EE das amostras. A eficiência de remoção de EE dos aerogéis de HPMC são comparáveis à performance de partículas de poliamida (Han, et al., 2013), membranas de poliamida (Han, et al., 2012) e lodo ativado (Feng, et al., 2010).

O perfil da isoterma de adsorção (Γ em função de C_e) é sigmoidal, como pode ser observado na Figura 29 B. Isotermas sigmoides são resultado de fenômenos de adsorção cooperativa, quando há baixa interação inicial entre as moléculas e o substrato e, após a adsorção das primeiras moléculas fenômenos cooperativos de atração das demais moléculas passam a ocorrer (Limousin, et al., 2007). O ponto de inflexão de isotermas sigmoides ilustra a concentração a partir da qual os fenômenos de cooperação passam a ocorrer.

A fim de determinar o ponto de inflexão das isotermas, foi realizado o ajuste não linear com uma função sigmoide genérica descrita pela Equação 20. O gráfico com o ajuste sigmoidal encontra-se na Figura 30 A. e os parâmetros do ajuste encontram-se na Tabela 8.

Equação 20

$$y = a e^{(-e^{(-b(x-x_c)})}$$

Onde a e b são parâmetros de ajuste e x_c é o ponto de inflexão. Os parâmetros a e b não tem significado físico, enquanto x_c corresponde à concentração mínima, na qual o fenômeno de adsorção cooperativa começa a acontecer.

Figura 30. A. Ajuste sigmoide de Γ em função de C_e para aerogéis não reforçados com base na Equação 20. B. Ajuste linear de Freundlich. Os pontos representam dados experimentais e as linhas contínuas representam os ajustes.

Tabela 8. Parâmetros de ajuste sigmoide dos dados experimentais - aerogéis não reforçados

Aerogel	a	B	$x_c (\mu\text{mol.L}^{-1})$	r^2
J5MS-cit	8,66	4,35	2,01	0,9859
J5MS-oxa	8,69	1,89	1,47	0,9785
E4M-cit	7,55	3,22	2,13	0,9439

Os dados da Tabela 8 evidenciam que, com relação à concentração em equilíbrio, os fenômenos de cooperação começam a ocorrer em menor concentração para o aerogel J5MS-oxa, comparado aos aerogéis J5MS-cit e E4M-cit. O posicionamento da curva de isoterma e por consequência do ponto de inflexão são reflexo da afinidade do substrato pelo adsorvato. A afinidade dos aerogéis por EE segue a ordem: J5MS-oxa > J5MS-cit > E4M-cit. A afinidade dos aerogéis corrobora com os resultados de ângulo de contato, evidenciando que, quanto mais hidrofílica a matriz, maior a afinidade do aerogel por EE.

Diversos modelos de isotermas de adsorção, como os modelos de Langmuir e Freundlich (item 3.10), além dos principais modelos indicados para isotermas do tipo

S, como Langmuir modificada (Hinz, 2001), Langmuir sigmoidal (Limousin, et al., 2007), *Shifted* Langmuir (Grant, et al., 1998) e Fowler- Guggenheim (Hinz, 2001) foram testados a fim de avaliar o seu ajuste com os dados experimentais. Apenas o modelo de Freundlich (Equação 18) apresentou bom ajuste aos dados experimentais e será considerado para as discussões.

O modelo de Langmuir considera superfícies homogêneas (todos os sítios de ligação possuem energias equivalentes) e formação de monocamadas, entretanto, considerando a heterogeneidade das HPMCs (com regiões mais hidrofílicas e mais hidrofóbicas), e a possibilidade de formação de multicamadas de EE devido a interações π entre as moléculas, tal modelo torna-se inadequado para a explicação química do fenômeno de adsorção em aerogéis de HPMCs. De fato, a linearização de Langmuir resultou em constantes negativas, o que não possui significado físico, evidenciando que este modelo de isotermas não pode ser utilizado para descrever este sistema. O modelo de Freundlich, por outro lado, considera a heterogeneidade da superfície e a formação multicamadas, sendo mais adequado para a descrição do sistema em questão. Os demais modelos analisados apresentaram um baixo nível de ajuste aos dados experimentais, ou resultaram em parâmetros sem significado físico (como constantes negativas). Tais ajustes encontram-se no Apêndice A.

O ajuste dos dados experimentais com base no modelo linear de Freundlich encontra-se na Figura 30 B. e na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros de ajuste linear de Freundlich dos dados experimentais – aerogéis não reforçados.

Aerogel	$K_F \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{Lg}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\mu\text{mol}} \right)^{\frac{1}{n}}$	N	r^2
J5MS-cit	1,0967	0,5189	0,7494
J5MS-oxa	0,872	0,396	0,7513
E4M-cit	0,511	0,439	0,8149

Embora os ajustes com o modelo de Freundlich não tenham sido perfeitos, eles mostram tendências. A capacidade máxima de adsorção (K_F) do EE pelos aerogéis não reforçados segue a sequência J5MS-cit > J5MS-oxa > E4M-cit. Estes resultados evidenciam que há grande influência do tipo de HPMC na capacidade máxima de adsorção de EE do aerogel final. Embora possua uma afinidade menor pelo substrato (comparado ao J5MS-oxa), a maior capacidade de adsorção do aerogel J5MS-cit pode ser um resultado de um maior espaçamento entre as cadeias poliméricas com o uso deste agente de reticulação. Os valores de n indicam que a heterogeneidade da superfície segue a ordem: J5MS-oxa > E4M-cit > J5MS-cit. A maior afinidade inicial do aerogel J5MS-oxa pelo substrato favorece os fenômenos de cooperação e pode contribuir para a heterogeneidade da superfície, uma vez que as moléculas de EE podem adsorver sobre o substrato, ou sobre outras moléculas

4.9. Isotermas de Adsorção – Aerogéis reforçados

As isotermas de adsorção de EE dos aerogéis J5MS-cit-5%BCN-HCl, J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄, J5MS-cit-15%BCN-HCl e J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄ encontram-se na Figura 31.

Figura 31. A. Γ em função de C_i para aerogéis reforçados; B. Γ em função de C_e para aerogéis reforçados. E C. Eficiência de remoção de EE

A presença de cargas de reforço não alterou o perfil da isoterma de adsorção do aerogel J5MS-cit (Figura 31 A.), evidenciando baixa influência das partículas na adsorção de EE sobre os aerogéis, corroborando com os resultados de MET (item 4.4) e de ângulo de contato (item 4.7). Os aerogéis reforçados J5MS-cit-5%BCN-HCl, J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄, J5MS-cit-15%BCN-HCl e J5MS-cit-15%BCN-H₂SO₄ apresentaram eficiência média de remoção de EE (na faixa de concentração de 1,0 - 10,0 mg.L⁻¹) de $(88 \pm 8) \%$, $(90 \pm 8) \%$, $(87 \pm 8) \%$ e $(88 \pm 10) \%$, respectivamente. A análise ANOVA da eficiência de remoção de EE dos aerogéis reforçados em comparação com o equivalente sem reforço J5MS-cit resultou em um p valor igual a 0,744, evidenciando que nem o tipo nem a quantidade de cargas de reforço influenciam a eficiência média de remoção de EE dos aerogéis. Entretanto, com base

na (Figura 31 C.), é possível observar que os aerogéis reforçados apresentam melhor performance na remoção de EE do que o J5MS-cit em baixas concentrações (até 7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$), fato este que pode ser explorado em condições reais de tratamento de efluentes, onde as concentrações de EE no meio são baixas.

As isotermas dos aerogéis reforçados também apresentam perfil sigmoidal e foram submetidas ao mesmo tratamento das isotermas dos aerogéis não reforçados.

O gráfico com ajuste sigmoide encontra-se na Figura 32 A e os parâmetros do ajuste encontram-se na Tabela 10.

Figura 32. A. Ajuste sigmoidal de Γ em função de C_e para aerogéis reforçados com base na Equação 20. B. Ajuste linear com base no modelo de Freundlich. Os pontos representam dados experimentais e as linhas contínuas representam os ajustes.

Tabela 10. Parâmetros de ajuste sigmoide dos dados experimentais – aerogéis reforçados

Aerogel	A	b	$x_c (\mu\text{mol.L}^{-1})$	r^2
J5MS-cit	8,66	4,35	2,01	0,9859
J5MS-cit-5%BCN-HCl	7,63	3,43	1,19	0,9673
J5MS-cit-5%BCN-H ₂ SO ₄	7,66	4,71	1,13	0,9756
J5MS-cit-15%BCN-HCl	7,73	2,83	1,34	0,8283
J5MS-cit-15%BCN-H ₂ SO ₄	8,09	5,62	1,17	0,9664

Os dados da Tabela 10 evidenciam que, com relação à concentração em equilíbrio, os fenômenos de cooperação começam a ocorrer em menor concentração para os aerogéis reforçados, comparado ao aerogel J5MS-cit. As partículas de reforço aumentam a afinidade do substrato pela molécula de EE a baixas concentrações,

ocorrendo uma maior quantidade de moléculas adsorvidas a baixas concentrações e favorecendo o fenômeno de cooperatividade, corroborando com os resultados apresentados na Figura 31 C. Possivelmente, as partículas de BCN geram uma orientação preferencial das hidroxilas disponíveis na HPMC (e do grupo ácido disponível do agente reticulante) para o interior das paredes do aerogel, aumentando a afinidade da superfície com EE.

O ajuste dos dados experimentais com base no modelo de Freundlich encontra-se na Figura 32 e na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros de ajuste Langmuir Freundlich dos dados experimentais – aerogéis reforçados

Aerogel	$K_F \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{Lg}} \right) \left(\frac{\text{L}}{\mu\text{mol}} \right)^{\frac{1}{n}}$	N	r ²
J5MS-cit	1,0967	0,5189	0,7494
J5MS-cit-5%BCN-HCl	1,3108	0,3683	0,7538
J5MS-cit-5%BCN-H ₂ SO ₄	1,2266	0,2389	0,8683
J5MS-cit-15%BCN-HCl	0,8480	0,1745	0,9146
J5MS-cit-15%BCN-H ₂ SO ₄	0,7867	0,2976	0,8247

Para os aerogéis reforçados, observa-se que, independentemente do tipo de carga de reforço, a adição de 5% de partículas de reforço resulta em um aumento na capacidade máxima de adsorção de EE comparado ao J5MS-cit. A adição de 15% de carga de reforço resultou em uma diminuição na capacidade de adsorção, devido ao aumento da densidade do material (Tabela 5) e consequente diminuição da área superficial. De forma geral, a adição de cargas de reforço aumenta a heterogeneidade da superfície para adsorção de EE. Os efeitos de adsorção cooperativa podem influenciar o aumento da heterogeneidade da superfície, uma vez que, as moléculas de EE tendem a formar multicamadas de adsorção.

Os experimentos de dessorção foram realizados sob aquecimento pois o aquecimento favorece fenômenos de dessorção. De acordo com princípio da energia livre de Gibbs, o processo de adsorção é espontâneo se a energia liberada compensar a perda de entropia no sistema, o que faz com que a adsorção espontânea seja um processo exotérmico.

Experimentos de dessorção evidenciaram que, independentemente do tipo de aerogel, a quantidade de EE dessorvida após 24h em etanol puro a $(24\pm 1)^{\circ}\text{C}$ foi inferior a 1%. Valores de dessorção de até 48% foram atingidas sob aquecimento a $55\text{-}60^{\circ}\text{C}$ por 2h. Estes resultados indicam a possibilidade de reciclar o adsorvente, uma vez que valores maiores de adsorção podem ser obtidos em condições otimizadas, por exemplo, com fluxo de solvente.

5. Conclusões

Novos aerogéis de HPMCs foram sintetizados, caracterizados e aplicados como adsorventes para EE.

A solubilidade do agente reticulante mostrou-se um fator importante na eficiência da reticulação, afetando a estabilidade e aplicabilidade do aerogel, portanto, agentes reticulantes solúveis são preferenciais para tal síntese.

Além disso, a combinação dos valores de DS e MS e do tipo de agente de reticulação também influenciam a eficiência da reticulação, uma vez que, quanto maior DS e menor MS, menor será a possibilidade de ocorrência de reações de reticulação. Esta combinação pode ser até certo ponto compensada com o uso de políácidos como agentes de reticulação.

Para os aerogéis hidrofílicos, o tipo de HPMC apresentou pouca influência no módulo de Young. Tais aerogéis apresentaram alta resiliência à compressão e estabilidade em água, álcoois, acetona, hidrocarbonetos e meio ácido.

Os DS e MS apresentaram uma leve influência na molhabilidade dos materiais, uma vez que os aerogéis com J5MS (maior valor de DS) apresentaram menor ângulo de contato com água.

As isotermas de adsorção de EE sobre os aerogéis apresentaram um perfil sigmoidal, evidenciando a presença de fenômenos de adsorção cooperativa e formação de multicamadas. Além disso, os valores de DS e MS afetaram significativamente a adsorção de EE sobre os aerogéis. Os aerogéis de J5MS apresentaram maior afinidade pelas moléculas de EE do que os aerogéis de E4M, evidenciando que, quanto mais hidrofílica a matriz, maior será a afinidade do aerogel

por EE. Dentre os aerogéis não reforçados, o J5MS-oxa apresentou maior afinidade pelo substrato, revelando que, a ausência de grupos ácidos disponíveis aumenta a afinidade do aerogel por EE.

O aerogel J5MS-cit apresentou maior capacidade de adsorção de EE, evidenciando que, em combinação com uma matriz de HPMC hidrofílica, o ácido cítrico contribuiu para um aumento da capacidade de adsorção.

A adição de partículas de reforço (BCN) na síntese de aerogéis híbridos BCN/HPMC resultou em pouco impacto na homogeneidade, porosidade e molhabilidade do aerogel. As partículas de reforço dos aerogéis híbridos sintetizados estão localizadas principalmente no interior das paredes do aerogel, resultando em um aumento no módulo de Young dos materiais reforçados de até 20%.

As repulsões eletrostáticas das cargas negativas das dispersões BCN-H₂SO₄ contribuíram para uma maior estabilidade das dispersões, resultando em uma melhor dispersão das BCNs na matriz polimérica. Como consequência, o aerogel J5MS-cit-5%BCN-H₂SO₄ apresentou a melhor relação funcionalidade/concentração de carga de reforço, sendo a melhor opção de utilização dentre os aerogéis avaliados.

Embora as cargas estejam localizadas preferencialmente no interior das paredes dos aerogéis, representando pouco impacto em propriedades macroscópicas como ângulo de contato, os aerogéis reforçados apresentaram maior afinidade para adsorção de EE. Estes resultados indicaram que a presença das cargas de reforço podem resultar em uma orientação preferencial das hidroxilas e grupos ácidos disponíveis para o interior das paredes do aerogel, aumentando a afinidade da superfície.

Os aerogéis apresentaram capacidade de remoção de EE de até 90% e capacidade de dessorção de até 48%, evidenciando a possibilidade de reciclo do adsorvente, o que aumenta sua aplicabilidade como adsorvente em condições reais.

6. Referências Bibliográficas

- AKHAVAN, B.; JARVIS, K.; MAJEWSKI, P. Development of negatively charged particulate surfaces through a dry plasma-assisted approach. *RSC Advances*, v. 5, n.17, p. 12910-12921, 2015.
- ARBOLEDA, J. C. et al. Soy protein–nanocellulose composite aerogels. *Cellulose* v. 20, p. 2417–2426, 2013.
- BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Courier Corporation, 1 Ed., New York, 1972.
- BEER, F. P.; DEWOLF, J. T.; RUSSELL, J. E.; MAZUREK, F. *Estática e Mecânica dos Materiais*. AMGH, 1 Ed., California, 2013.
- BENLTOUFA, S.; FAYALA, F; BENNASRALLAH, S. Capillary Rise in Macro and Micro Pores of Jersey Knitting Structure. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, v. 3, p. 47-54, 2008.
- BHANDARI, R. K. et al. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. *General and Comparative Endocrinology*, v.214, p. 195-219, 2015.
- BRUMAUD, C.; BEY, H. B.; MOHLER, C.; ROUSSEL N. Cellulose ethers and water retention. *Cement and Concrete Research*, v. 53, p. 176-184, 2013.
- BUENO, V. B.; PETRI, D. F. S. Xanthan hydrogel films: Molecular conformation, charge density and protein carriers. *Carbohydrate Polymers*, v. 101, p. 897-904, 2014.
- BUENO, V. B.; BENTINI, R.; CATALANI, L. H.; PETRI, D. F. S. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, p. 1091–1099, 2013.
- BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. John Wiley & Sons, 1Ed, Heppenheim, 2003.
- CAICHAO WAN, J. L. Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite: Preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding. *Carbohydrate Polymers*, v. 150, n. 5, p. 172-179, 2016.
- CHANDER, S.; HOGG, R.; FUERSTENAU, D. W. Characterization of Wetting and Dewetting behaviour of powders. *Kona*, v. 25, p. 56-75, 2007.
- CHENA, H. B.; HOLLINGER, E.; WANG, Y.Z. Facile fabrication of poly(vinyl alcohol) gels and derivative aerogels. *Polymer*, v. 55, n. 1, p. 380–384, 2014.
- CHEN, B. et al. Mechanically strong fully biobased anisotropic cellulose aerogels. *RSC Advances*, v. 6, p. 96518-96526, 2016.
- CHEN, M. et al. Direct preparation of green and renewable aerogel materials from crude bagasse. *Cellulose*, v. 23, n.2, p. 1325–1334, 2016.

CHENG, Y. et al. Effect of surface modification on physical properties of silica aerogels derived from fly ash acid sludge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 490, p. 200–206, 2016.

CHONG, K. Y. et al. CaCO₃ decorated cellulose aerogel for removal of Congo Red from aqueous solution. *Cellulose*, v. 22, n. 4, p. 2683-2691, 2015.

COUTINHO, A. S.; GONÇALVES, A. *Fabrico e propriedades do betão*. 3 Ed, LNEC, Lisboa, 1994.

CUCE, E.; CUCE, P.; WOOD, C. RIFFAT, S. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 34, p. 273-299, 2014.

DADA, A.; OLALEKAN, A.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, v. 3, p. 38-45, 2012.

DANG-VU, T.; HUPKA, J. Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 39, p. 47-65, 2005.

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

DE RUDDER, J. et al. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 alpha-ethynylestradiol (EE2). *Water Research*, v. 38, n. 1, p. 184-192, 2004.

DILAMIAN, M. Understanding Modeling and Simulation of Aerogels behavior: From theory to application. *Materials Behavior: Research Methodology and Mathematical Models*. 1Ed, Apple Academic Press, Oakville, p. 2-77, 2015.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, v. 16, n.6, p. 220–227, 2013.

FANG, J.; SOLIS, J.; LAN, E.; DUN, B. Carbon Aerogels for Wastewater Treatment. *Em: Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, 1 Ed, Springer, New York, p. 201-216, 2012.

FELLER, R. L.; WILT, M. *Evaluation of cellulose ethers for conservation*. 2nd Ed, The Getty Conservation Institute, United States, 1990.

FENG, J. et al. Silica-cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 506, n.5, p. 298–305, 2016.

FENG, Y. et al. Adsorption behavior of EE2 (17 α -ethynylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 970–976, 2010.

FERNANDES, A. N. et al. Removal of the hormones 17β -estradiol and 17α -ethinylestradiol from aqueous solutions employing a decomposed peat as adsorbent material. *Química Nova*, v. 34, p. 1526-1533, 2011.

FERREIRA, A. P. Ocorrência e detecção de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: complicações ao meio ambiente. *Revista Brasileira de Farmácia*, v. 93, n. 2, p. 255-264, 2012.

FISCHER, F. et al. Cellulose-based aerogels. *Polymer*, v. 47, p. 7636 - 7645, 2006.

FYFE, C. A.; BLAZEK, A. Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) by NMR Spectroscopy and NMR Imaging Techniques. *Macromolecules*, v. 30, p. 6230-6237, 1997.

GAFOURIAN, A.; SAFARI, A.; ADIBKI, K. A Drug Release Study From Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) Matrices Using QSPR Modeling. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 96, p. 3334-3351, 2007.

GALET, L.; PATRY, S.; DODDS, J. Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 346, p. 470–475, 2010.

GANESAN, K.; DENNSTEDT, A.; BAROWSKI, A.; RATKE, L. Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. *Materials and Design*, v. 92, p. 345–355, 2016..

GAO, T.; SANDBERG, L. I. C.; JELLE, B. P. Nano Insulation Materials: Synthesis and Life Cycle Assessment, *Procedia CIRP*, v. 15, p. 490-495, 2014.

GAVILLON, R.; BUDTOVA, T. Aerocellulose: New Highly Porous Cellulose Prepared from Cellulose-NaOH Aqueous Solutions. *Biomacromolecules*, v. 9, p. 269–277, 2008.

GILES, C. H.; GROSZEK, A. J. Surface area determination by adsorption methods. *Proceedings of Society for Analytical Chemistry*, v. 6, p. 83-85, 1969.

GONCALVES, C. et al. Synthesis of new cellulose ethers using Suzuki-Miyaura reactions. *Carbohydrate Polymer*, v. 116, p. 51-59, 2015.

GRANT, P. G. et al. Modified Langmuir Equation for S-Shaped and Multisite Isotherm Plots. *Langmuir*, v. 14, p. 4292-4299, 1998.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIO, V. Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments. *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process*. Lofrano Ed, Springer, London, p. 15-38, 2012.

GREIDERER, A. et al. Characterization of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) using comprehensive two-dimensional liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n.34, p. 5787–5793, 2011.

HAN, J. et al. Adsorption of ethinylestradiol (EE2) on polyamide 612: Molecular modeling and effects of water chemistry. *Water Research*, v. 47, p. 2273-2284, 2013.

HAN, J.; QIU, W.; MENG, S.; GAO, W. Removal of ethinylestradiol (EE2) from water via adsorption on aliphatic polyamides. *Water Research* , v. 46 , p. 5715-5724, 2012.

HE, F.; SUI, C.; HE, X.; LI, M. Facile synthesis of strong alumina–cellulose aerogels by a freeze-drying method. *Materials Letters*, v.152, p. 9–12, 2015.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v.99, p. 225–243, 2001.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, p. 171-180, 1995.

HUSING, N.; SCHUBERT, U. Aerogels- Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. *Angewandte Chemie*, v. 37, p. 22-45, 1998.

IOANNIDIS, M. A.; CHATZIS, I. Network modelling of pore structure and transport properties of porous media. *Chemical Engineering Science*, v. 48, p. 951–972, 1993.

INNERLOHINGER, J.; WEBER, H. K.; KRAFT, G. Aerocellulose: Aerogels and aerogel-like materials made from cellulose. *Macromolecular Symposia*, v. 244, p. 126–135, 2006.

JACQUIN, C. G.; ADLER , P. M. Fractal porous media II: Geometry of porous geological structures. *Transport in Porous Media*, v. 2, n.6, p. 571-596, 1987.

JENNINGS, H. M. et al. Characterization and Modeling of pores and surfaces in cement paste: Correlations to processing and properties. *Journal of Advanced Concrete Technology*, v. 6, p. 5-29, 2008.

JIANG, F.; HSIEH, Y. Amphiphilic superabsorbent cellulose nanofibril aerogels. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 6337-6342, 2014.

JIANG, F.; HSIEH, Y. L. Cellulose Nanofibril Aerogels: Synergistic Improvement of Hydrophobicity, Strength, and Thermal Stability via Cross-Linking with Diisocyanate. *Applied Materials & Interfaces*, v. 9, p. 2825–2834, 2017.

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

JOB , N. et al. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, v. 43, p. 2481–2494, 2005.

JOBLING, S. et al. Predicted Exposures to Steroid Estrogens in U.K. Rivers Correlate with Widespread Sexual Disruption in Wild Fish Populations. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, p. 32–39, 2006.

KAEWPRASIT, C.; HEQUET, E.; ABIDI, N.; GOURLOT, J. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science*, v. 2, p. 164-173, 1998.

KIM, C. H.; YOUN, H. J.; LEE, H. L. Preparation of cross-linked cellulose nanofibril aerogel with water absorbancy and shape recovery. *Cellulose*, v. 22, n.6, p. 3715–3724, 2015.

KIM, J. Y. et al. Preparation of hydroxypropylmethyl cellulose-based porous matrix for gastroretentive delivery of gabapentin using the freeze-drying method. *Cellulose*, v. 20, p. 3143–3154, 2013.

LAGO, M.; ARAUJO, M. Capillary rise in porous media. *Journal of colloid and interface science*, v. 234, p. 35-43, 2001.

LEVENTIS, N.; PALCZER, A.; MCCORKLE, L.; ZHANG, G. H. Nanoengineered silica-polymer composite aerogels with no need for supercritical fluid drying. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 35, p. 99-105, 2005.

LI, C.; YANG, X.; ZHANG, G. Mesopore-dominant activated carbon aerogels with high surface area for electric double-layer capacitor application. *Materials Letters*, v. 161, p. 538–541, 2015.

LI, Y. et al. One-pot synthesis of 3D TiO₂-reduced graphene oxide aerogels with superior adsorption capacity and enhanced visible-light photocatalytic performance. *Ceramics International*, v. 42, p. 19091–19096, 2016.

LIANG, H. W. et al. Bacterial Cellulose derived nitrogen-doped carbon nanofiberaerogel: An efficient metal-free oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air battery. *Nano Energy*, v. 11, p. 366-376, 2015.

LIAPIS, A. I.; PIM, M. L.; BRUTTINI, R. Research and development needs and opportunities in freeze drying. *Drying Technology: An International Journal*, v. 14, n. 6, p. 1265-1300, 1996.

LIEBNER, F. et al. Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose: Application of scCO₂ Drying for the Preparation of Shaped, Ultra-Lightweight Cellulosic Aerogels. *Macromolecular Bioscience*, v. 10, n. 4, p. 349-52, 2010.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249-275, 2007.

LIN, R.; LI, A.; LU, L.; CAO, Y. Preparation of bulk sodium carboxymethyl cellulose aerogels with tunable morphology. *Carbohydrate Polymers*, v. 118, p. 126–132, 2015.

LIU, D. et al. Preparation of activated carbon aerogels with hierarchically porous structures for electrical double layer capacitors. *Electrochimica Acta*, v. 89, p. 571-576, 2013.

LIU, H. et al. Porous aerogels prepared by crosslinking of cellulose with 1,4-butanediol diglycidyl ether in NaOH/urea solution. *RSC Advances*, v. 6, p. 42854–42862, 2016.

LU, TIANHONG, et al. Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as wound dressing and tissue engineering scaffold. *Composites Science and Technology*, v. 94, p. 132–138, 2014.

LUNER, P. E.; OH, E. Characterization of the surface free energy of cellulose ether films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 181, p. 31–48, 2001.

MARANI, P. L.; BLOISI, G. D.; PETRI, D. F. S. Hydroxypropylmethyl cellulose films crosslinked with citric acid for control release of nicotine. *Cellulose*, v. 22, p. 3907–3918, 2015.

MARANI, P. L. Estudo da influência das características estruturais da Hidroxipropil-metilcelulose (HPMC) nas propriedades de superfície de filmes poliméricos, na incorporação e liberação de nicotina, 11 de Nov., 101 p., Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MEADOR, M. A. B. et al. Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, p. 536–544, 2012.

MEHLING, T.; SMIRNOVA, I.; GUENTHER, U.; NEUBERT, R. H. H. Polysaccharide based aerogels as drug carriers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 2472–2479, 2009.

MILLS, M. et al. Removal of ecotoxicity of 17 α -ethinylestradiol using TAML/peroxide water treatment. *Scientific reports*, 5, p.1-10, 2015.

MING-HUA, H. et al.. Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. *Biomaterials*, v. 25, p. 129–138, 2004.

MORRISON, R.; CAMPBELL, B. Water Soluble Cellulose ethers as emulsifying agents. *Journal of the Society of Chemical Industry*, v. 68, p. 333-336, 1949.

MURRAY, A.; ÖRMECI, B.; LAI, E. P. Use of sub-micron sized resin particles for removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals from water and wastewater. *Journal of Environmental Sciences*, v. 51, p. 256–264, 2017.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. 1 Ed., Artmed, Porto Alegre, 2008.

NGA, C. K. et al. Concentrating synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol using microporous polyethersulfone hollow fiber membranes: Experimental exploration and molecular simulation. *Chemical Engineering Journal*, v. 314, p. 80–87, 2017.

NGUYEN, B. N., et al. Polyimide Cellulose Nanocrystal Composite Aerogels. *Macromolecules*, v. 49, p.1692-1703, 2016.

NI, X. et al. The control of ice crystal growth and effect on porous structure of konjac glucomannan-based aerogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 92, p. 1130–1135, 2016.

ORR, C.; WEBB, P. A. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, 1997.

OSORIO, F. A. et al. Characteristics of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings. *Procedia Food Science*, v. 1, p. 287-293, 2011.

PÄÄKKÖ, M. et al. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter*, v. 4, p. 2492-2499, 2008.

PAN, B. et al. Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Environmental Science Technology*, v. 42, p. 5480–5485, 2008.

PAN, Y. et al. Low thermal-conductivity and high thermal stable silica aerogel based on MTMS/Water-glass co-precursor prepared by freeze drying. *Materials & Design*, v. 113, p. 246–253, 2017.

PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, v. 19, n. 1, p. 91–102, 2012.

PIRCHER, N. et al. Reinforcement of bacterial cellulose aerogels with biocompatible. *Carbohydrate Polymers*, v. 111, p. 505–513, 2014.

PIRICH, C. L. et al. Bacterial cellulose nanocrystals: impact of the sulfate content on the interaction with xyloglucan. *Cellulose*, v. 22, p. 1773–1787, 2015.

POSTEK, M. T.; MOON, R. J.; RUDIE, A. W.; BILODEAU, M. A. Production and applications of cellulose Nanomaterials: Cellulose Nanocrystals. 1 Ed., TAPPI Press, Peachtree Corners, p. 9-12, 2013.

QI, H.; MÄDER, E.; LIUA, J. Electrically conductive aerogels composed of cellulose and carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, p. 9714-9720, 2013.

QI, H. et al. Carbon nanotube–cellulose composite aerogels for vapour sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 213, p. 20-26, 2015.

QIAN, Y., ISMAIL, I. & STEIN, A. Ultralight, high-surface-area, multifunctional graphene-based aerogels from self-assembly of graphene oxide and resol. *Carbon*, v. 68, p. 221-231, 2014.

RASHED, M. N. Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater - Organic pollutants - monitoring risk and treatment. Prof. M.Nageeb Rashed Ed., InTech, 2013.

REDDY, N.; YANG, Y. Q. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, v. 118, p. 702–711, 2010.

ROBITZER, M.; RENZO, F. D.; QUIGNARD, F. Natural materials with high surface area. Physisorption methods for the characterization of the texture and surface of polysaccharide aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 140, p. 9-16, 2011.

SCHESTAKOW, M.; KARADAGLI, I.; RATKE, L. Cellulose aerogels prepared from an aqueous zinc chloride salt hydrate melt. *Carbohydrate Polymers*, v. 137, p. 642–649, 2016.

SCHMIDT, J.; BURCHARD, W.; RICHTERIN, W.; Rheological and Rheo-Optical Investigation of Cellulose Ethers in Aqueous Solution. *Cellulose*, v. 10, p. 13-26, 2003.

SEANTIER, B. et al. Multi-scale cellulose based new bio-aerogel composites with thermal super-insulating and tunable mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 138, p. 335–348, 2016.

SEHAQUI , H.; ZHOU , Q.; BERGLUND, L. A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology*, v. 71, p. 1593–1599, 2011.

SHARMA, P.; MODI, S. R.; BANSAL, A. K. Co-processing of hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) for improved aqueous dispersibility. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 485, p. 348–356, 2015.

SHURONG, M. et al. Aerogel Materials Based on Cellulose. *Progress in Chemistry*, v. 26, n. 5, p. 796-809, 2014.

SINGH, S. et al. Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel. *International Journal of hydrogen energy*, v. 41, p. 3561–3570, 2016.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*, v. 2, p. 728-765, 2010.

SNYDER, S.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SEDLAK, D. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors: implications for the water industry. *Environmental Engineering Science*, v. 20, p. 449-469, 2003.

SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquidchromatography–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 96 , p. 92–98, 2010.

STOKES, R. J.; EVANS, D. F. *Fundamentals of Interfacial Engineering*. 1 Ed., Wiley-VCH, Minneapolis, 1997.

SUTERA, S. P.; SKALAK, R. The History of Poiseuille's Law. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 25, p. 1-19, 1993.

TEIXEIRA , V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES , A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.

THE DOW CHEMICAL COMPANY Technical Handbook - Methocel Cellulose Ethers, 2002.

TIAN, H. et al. A synthesis method for cobalt doped carbon aerogels with high surface area and their hydrogen storage properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 13242–13246, 2010.

TILLOTSON, T. M.; HRUBESH, L. Transparent ultralow-density silica aerogels prepared by a two-step sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 145, p. 44-50, 1992.

TURIEL, E.; PEREZ-CONDE, C.; MARTIN-ESTEBAN, A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazine-imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. *The Analyst*, v. 128, p.137–141,2003.

UBEYITOGULLARI, A.; CIFTCI, O. N. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 147, n. 20, p. 125–132, 2016.

ULKER, Z.; ERKEY, C. An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems. *Journal of Controlled Release*, v.177, p. 51-63, 2014.

UMPLEBY, R. J. Characterization of the heterogeneous binding site affinity distributions in molecularly imprinted polymers. *Journal of Chromatography B*, v. 804, n.1, p. 141-149, 2004.

WAN , C.; LI, J. Cellulose Aerogels Based on a Green NaOH/PEG Solution: Preparation, Characterization and Influence of Molecular Weight of PEG. *Fibers and Polymers* , v. 16, n.6, p. 1230-1236, 2015.

WAN, C.; LI, J. Facile Synthesis of Well-Dispersed Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ Nanoparticles Encapsulated in Three-Dimensional Architectures of Cellulose Aerogels and Their Applications for Cr(VI) Removal from Contaminated Water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 3, p. 2142–2152, 2015.

WASHBURN, E. W. The Dynamics of capillary flow. *Physical Review*, v. 17, n. 3, p. 273, 1921.

WEAST, R. C. *Handbook of Physical Chemistry*. 64th Ed., CRC Press Inc, Florida, 1983.

WHITE, R. J.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H. Pectin-derived porous materials. *Chemistry - An European Journal*, v. 16, n. 4, p. 1326–1335, 2010.

WONG, J. C. et al. Mechanical and thermal properties of nanofibrillated cellulose reinforced silica aerogel composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 217, p. 150–158, 2015.

WUESTENBERG, T. *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentals and Applications*. 1 Ed, Wiley-VCH, Pinnerberg, 2016.

XINHAO, F.; XIAO, Z.; SUI, S.; WAN, Q. Esterification of wood with citric acid: The catalytic effects of sodium hypophosphite (SHP). *Holzforschung*, v. 68, n. 4, p. 2, 2014.

XUNJUN, C. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. *Information*, v. 6, n. 1, p. 14-22, 2015.

YANG, C. Q.; WANG, X. Formation of cyclic anhydride intermediates and esterification of cotton cellulose by multifunctional carboxylic acids. *Textile Research Journal*, v. 66, n. 9, p. 595-603, 1996.

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

YANG, X. et al. Cellulose Nanocrystal Aerogels as Universal 3D Lightweight Substrates for Supercapacitor Materials. *Advanced Materials*, v. 27, p. 6104–6109, 2015.

YEA, T. et al. Quantitative analysis of citric acid/sodium hypophosphite modified cotton by HPLC and conductometric titration. *Carbohydrate Polymers*, v. 121, p. 92-98, 2015.

YU, M.; LI, J.; WANG, L. KOH-activated carbon aerogels derived from sodium carboxymethyl cellulose for high-performance supercapacitors and dye adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v.310, p. 300-306, 2017.

YUAN, Y.; LEE, T. R. *Surface Science Techniques: Contact Angle and Wetting Properties*. 1 Ed., Springer, Heidelberg, p. 3-34, 2013.

YUE, C.; FENG, J.; FENG, J.; JIANG, Y. Ultralow-density and high-strength graphene aerogels composites for thermal insulation. *Materials Letters*, v. 188, p. 169-171, 2017.

ZHANG, F. et al. Synthesis of Cyclodextrin-functionalized Cellulose Nanofibril Aerogel as a Highly Effective Adsorbent for Phenol Pollutant Removal. *Bioresources*, v.10, n. 4, p. 7555-7568, 2015.

ZHANG, L.; LIU, H.; WANG, M.; LIU, W. Carbon aerogels for electric double-layer capacitors. *Rare Metals*, v. 25, p. 51-57, 2006.

ZHANG, W.; ZHANG, Y.; LU, C.; DENG, Y. Aerogels from crosslinked cellulose nano/micro-fibrils and their fast shape recovery property in water. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 11642-11650, 2012.

ZHAO, C.; SUN, G. Catalytic Actions of Sodium Salts in Direct Esterification of 3,3',4,4'-Benzophenone Tetracarboxylic Acid with Cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 43, p. 10553–10559, 2015.

ZHU, J. et al. Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 10864–10870, 2013.

APÊNDICE A – Isotermas de Adsorção

Tabela A1. Modelos de isotermas de Adsorção

Isoterma	Equação	Forma Linear	Referência
Langmuir	$\Gamma = \Gamma_{max} K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{\Gamma}{C_e} = K_L \Gamma_{mon} - K_L \Gamma$	(Xunjun, 2015)
Langmuir modificada	$\Gamma = \Gamma_{max} \left(\frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \right) \left(\frac{1}{1 + k_2 C_e} \right)$		(Hinz, 2001)
Langmuir sigmoidal	$\Gamma = \Gamma_{max} k_3 \frac{C_e}{1 + k_3 C_e + \frac{k_4}{C_e}}$		(Limousin, et al., 2007)
<i>Shifted</i> Langmuir	$\Gamma = \Gamma_{max} \left(\frac{k_4(C_e - C_s)}{1 + k_4(C_e - C_s)} \right)$		(Grant, et al., 1998)
Fowler - Guggenheim	$\frac{\Gamma/\Gamma_{max}}{1 - \Gamma/\Gamma_{max}} = k_5 \exp(k_6 \Gamma/\Gamma_{max}) C_e$		(Hinz, 2001)

Tabela A2. Ajuste de modelos de isotermas aos dados de adsorção de EE – aerogéis não reforçados

	r^2	r^2	r^2
Isoterma	E4M-cit	J5MS-oxa	J5MS-cit
Langmuir	0,9370	0,8493	0,9862
Langmuir modificada	0,7854	0,8868	0,6184
Langmuir sigmoidal	0,9051	0,9232	0,7877
<i>Shifted</i> Langmuir	0,8807	0,9676	0,8482
Fowler- Guggenheim	0,9555	0,8997	0,6580

Tabela A3. Ajuste de modelos de isotermas aos dados de adsorção de EE – aerogéis reforçados

Isoterma	r^2 J5MS-cit- 5%BCN-HCl	r^2 J5MS-cit- 5%BCN-H ₂ SO ₄	r^2 J5MS-cit- 15%BCN-HCl	r^2 J5MS-cit- 15%BCN-H ₂ SO ₄
Langmuir	0,5155	0,9596	0,7949	0,8945
Langmuir modificada	0,8164	0,7542	0,7263	0,5759
Langmuir sigmoidal	0,7944	0,9583	0,8319	0,8271
<i>Shifted</i> Langmuir	0,9506	0,9970	0,8615	0,9579
Fowler- Guggenheim	0,8920	0,7629	0,8984	0,5511

Figura A1. Modelo linear de Langmuir A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo

Figura A2. Modelo de Langmuir Modificada. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo

Figura A3. Modelo de Langmuir Sigmoidal. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo

Figura A4. Modelo *Shifted* Langmuir. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo

Figura A5. Modelo Fowler -Guggenheim. A. Aerogéis sem reforço e B. Aerogéis reforçados. Os pontos correspondem a dados experimentais e as linhas contínuas correspondem ao previsto pelo modelo

ANEXO A - SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Bianca Fernandes Martins

Local e data de nascimento: Campinas, 21 de fevereiro de 1991

EDUCAÇÃO

Colégio Inovação, Hortolândia, 2008.

Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado, Campinas, 2008.
Técnico em Química

Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
Graduação em Química com atribuições tecnológicas

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Financial Acumen Training: The Power Behind Better Business Decisions – Dow – 16 horas (2017)

Curso Geral de Propriedade Intelectual (online) – WIPO/INPI – 75 horas (2016)

Legislação Aplicada em Biossegurança de OGM – Academia da Biossegurança- 8 horas (2016)

Project Management – Integração Escola de Negócios – 16 horas (2014)

Statistical Data Exploration (online) – Dow – 8 horas (2014)

OCUPAÇÃO

Pesquisadora Química, Dow Brasil, 2014-atual.

Aluna visitante em Pesquisa e desenvolvimento, Florida State University, 2013-2014 (dois meses).

Estagiária em Pesquisa e desenvolvimento, Rhodia – Solvay Group, 2012-2013 (dois anos).

Bolsista de Iniciação Científica, FAPESP, 2010-2011 (um ano).

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

MARTINS, B. F.; DE TOLEDO, P.V.O.; PETRI, D. F.S. Hydroxypropyl methylcellulose based aerogels: Synthesis, characterization and application as adsorbents for wastewater pollutants, *Carbohydrate Polymers*, v.155, p. 173–181, 2017.

JANNUZZI, S. A. V.; MARTINS, B. F.; HUAMANÍ L. E. S. C. E.; FORMIGA A. L. B. Supramolecular Approach to Decorate Multi-Walled Carbon Nanotubes with Negatively Charged Iron(II) Complexes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.28, n.1, p. 2-10, 2017.

THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND, Luna Flores, C.; Nielsen, L. K.; Marcellin, E.; Stowers, C.; Martins, B. F., Cox, B. M., Improved Propionibacterium strains for the production of propionic acid, WO2017055932(A3), 06, abril, 2017.

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC, Pease, S.; Gisch, D. J.; Martin, C. H., Martins, B. F., Chromatographic separation of propionic acid using strong base anion exchange resin, WO2017095685(A1), 08, junho, 2017.

JANNUZZI, S. A. V.; MARTINS, B. F.; HUAMANÍ L. E. S. C. E.; FORMIGA A. L. B. Supramolecular Interactions between Inorganic and Organic Blocks of Pentacyanoferrate/poly(4-vinylpyridine) Hybrid Metallopolymer. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 116, p. 14933-14942, 2012.

MARTINS, B.; JANNUZZI, S. A. V.; FELISBERTI, M. I.; FORMIGA, A. L. B. "Estudo da interação entre nanotubos de carbono com metalopolímeros de poli(4-vinilpiridina) e pentacianoferrato.", apresentado na forma de pôster durante a 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química