



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102017018433-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102017018433-1

(22) Data do Depósito: 28/08/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 26/03/2019

(51) Classificação Internacional: C08J 3/075; C09D 101/02; D21C 3/20; C08H 8/00; C09D 197/00; D21C 9/00; D21H 11/08.

(52) Classificação CPC: C08J 3/075; C09D 101/02; D21C 3/20; C08H 8/00; C09D 197/005; D21C 9/007; D21H 11/08; C08J 2301/02.

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE AEROGEL OLEOFÍLICO E HIDROFÓBICO, AEROGEL OLEOFÍLICO E HIDROFÓBICO E USO DO MESMO E VASO DE PRESSÃO PARA OBTENÇÃO DE AEROGEL

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, Instituição de Ensino e Pesquisa. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: RUA FRANCISCO GETÚLIO VARGAS, 1130, CAXIAS DO SUL, RS, BRASIL(BR), 95070-560, Brasileira

(72) Inventor: MÁRCIA ZANINI; ALESSANDRA LAVORATTI; LÍDIA KUNZ LAZZARI; DEISE GALIOTTO; CAMILA BALDASSO; ADEMIR JOSÉ ZATTERA.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 28/08/2017, observadas as condições legais

Expedida em: 05/12/2023

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE AEROGEL OLEOFÍLICO E HIDROFÓBICO, AEROGEL OLEOFÍLICO E HIDROFÓBICO E USO DO MESMO E VASO DE PRESSÃO PARA OBTENÇÃO DE AEROGEL

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção revela a obtenção de aerogéis provenientes de suspensões de nanofibras de celulose, sem adição de solventes químicos, obtidos pelo processo de secagem supercrítica e posterior tratamento químico com deposição a vapor com metiltrimetoxissilano (MTMS). A presente invenção se situa nos campos da física, química e das engenharias.

Antecedentes da Invenção

[0002] Os primeiros aerogéis foram desenvolvidos por Kistler em 1932. Foram obtidos pela substituição do líquido presente em um gel por gás, ou seja, pela remoção do solvente líquido no hidrogel, sem compactação da sua estrutura.

[0003] Para a produção de aerogéis de celulose pode-se utilizar nanofibras de celulose (CNFs), tanto de origem de celulose bacteriana ou de celulose nativa, desintegrada por ação mecânica, tratamento enzimático ou químico. Em todos os casos, o material resultante dos processos microbianos (*bottom-up*) ou mecânicos e químicos (*top-down*), é uma suspensão aquosa de CNFs.

[0004] Diversas pesquisas relatam a obtenção de aerogéis de celulose com adição de solventes químicos, secagem pelo método de liofilização e secagem supercrítica. São exemplos de solventes utilizados: soluções de hidróxido de sódio, soluções de hidróxido de sódio/ureia, soluções de N-metil-morfolina-N-óxido (NMMO) monohidrato, solução de tiocianato de cálcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), disponível em “Aerogels Handbook” (Aegerter, Leventis & Koebel, 2011). A obtenção de aerogéis de nanocelulose sem adição

de solvente pelo método de liofilização também já foi relatada em outros estudos, como “Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities” (Pääkkö et al., 2008) e “Inorganic hollow nanotube aerogels by atomic layer deposition onto native nanocellulose templates” (Korhonen et al., 2011).

[0005] Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0006] O documento patentário US20130018112 revela um processo de obtenção de aerogel a partir de nanopartículas de celulose. Foi utilizada para a obtenção de nanopartículas de celulose, o processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico e agitação mecânica, utilizando secagem por fluido supercrítico ou liofilização. O hidrogel foi obtido após a dispersão das nanopartículas de celulose em água deionizada com utilização de um sonificador.

[0007] O artigo "Preparação de Aerogel por Extração Supercrítica" (PESSANHA, COELHO, 2009) utiliza o processo de secagem supercrítica para a obtenção de aerogel de sílica, com a polimerização sol-gel através das reações de hidrólise e condensação com a utilização do tetrametilortosilicato (TMOS) como material precursor.

[0008] O artigo “Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids” (Cervin et al., 2012) descreve o processo de silanização por deposição a vapor com triclorosilanos no aerogel proveniente de uma suspensão de nanofibras de celulose obtido por processo químico e físico e secagem por liofilização.

[0009] O documento “Superhydrophobic and Superoleophobic Nanocellulose Aerogel Membranes as Bioinspired Cargo Carriers on Water and Oil” (Jin et al., 2011) descreve um processo de silanização por deposição a vapor com silanos fluorados em uma membrana aerogel de nanofibras de celulose.

[0010] Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

[0011] Os processos descritos no estado da técnica revelam produtos obtidos com o uso de processos químicos, que podem gerar resíduos prejudiciais ao ambiente, além de um custo elevado.

Sumário da Invenção

[0012] Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir do desenvolvimento de aerogéis provenientes de suspensões de nanofibras de celulose sem adição de solventes químicos, obtidos pelo processo de secagem supercrítica e após tratamento químico com deposição a vapor de organosilano.

[0013] As suspensões de nanofibras de celulose foram preparadas pelo processo de fibrilação mecânica, em um moinho de pedras, sendo de origem de celulose da espécie *Eucalyptus sp.* (branqueada e não branqueada) e de celulose da espécie *Pinus elliotti* (não branqueada).

[0014] O desenvolvimento dos aerogéis a partir de fontes naturais é significativo para aplicação em processos de separação de óleo e água, devido as características de baixa densidade, elevada área superficial e porosidade. Com intuito de ampliar ainda mais a aplicação dos aerogéis, a utilização de fibras de celulose na escala nanométrica pode ser uma alternativa viável, em virtude de ser um polímero biodegradável, de fonte renovável e mais abundante da natureza.

[0015] Os aerogéis de nanocelulose apresentam elevada área superficial, alta porosidade, baixa condutividade térmica, boa flexibilidade e podem sorver líquidos em grandes quantidades. No entanto, possuem como desvantagem a característica hidrofílica. Por isso, para aplicação deste material como sorvente oleofílico e hidrofóbico, é necessário realizar um tratamento químico adequado.

[0016] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico, compreendendo as etapas de:

- a) preparo de suspensão inicial através da adição de água destilada em fibras de celulose;
- b) fibrilação mecânica e a obtenção da suspensão de nanofibras de celulose do produto obtido em a;
- c) troca da água do produto obtido na etapa b por álcool etílico P.A.;
- d) repetição da etapa c por 4 vezes;
- e) secagem supercrítica por CO₂; e
- f) tratamento químico por deposição a vapor com metiltrimetoxissilano (MTMS).

[0017] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um aerogel oleofílico e hidrofóbico, obtido conforme processo descrito na presente invenção.

[0018] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta um vaso de pressão para obtenção de aerogel compreendendo três peças:

- peça 1 (Figura 12): cilindro que compreende dois furos concêntricos e interligados, um com diâmetro menor (1a), e um com diâmetro maior (1b), onde é alocada a peça 2, e dois furos (1c) e duas projeções (1d) na parte superior do cilindro, onde se encaixam as peças 2 e 3;

- peça 2 (Figura 13): cilindro com furos dispostos na base (2e) e nas laterais (2f), onde a parte superior apresenta dois diâmetros, o diâmetro menor 2a que é encaixado no furo com diâmetro maior (1b) da peça 1, onde é colocada a suspensão de CNFs para o processo de obtenção de aerogel oleofílico, o diâmetro maior 2b, e o espaço entre os dois diâmetros é apoiado na peça 1 e recebe a peça 3, e apresenta 4 furos, dois menores (2c) e dois maiores (2d) para encaixe das peças 1 e 3;

- peça 3 (Figura 14): peça que tem um furo com diâmetro 3a, menor, que encaixa na peça 2, e um diâmetro maior, 3b, onde o espaço entre os dois diâmetros apresenta 4 furos para encaixe das peças 1 e 2.

[0019] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de aerogel oleofílico e hidrofóbico para a coleta de materiais hidrofóbicos em meio aquoso.

[0020] Ainda, o conceito inventivo comum a todos os contextos de proteção reivindicados é o aerogel oleofílico e hidrofóbico, obtido por um processo que dispensa o uso de solventes ou tratamento químico como hidrólise ácida para a obtenção de suspensão de nanofibras de celulose.

[0021] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Breve Descrição das Figuras

[0022] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as presentes figuras:

[0023] A figura 1 mostra o fluxograma de obtenção dos aerogéis, onde as etapas a – g são:

- a: troca do solvente água por álcool;
- b: processo de secagem supercrítica;
- c: adiciona-se 1 mL de MTMS dentro do recipiente. Coloca-se uma tela sobre o recipiente e o aerogel sobre a tela;
- d: coloca-se o conjunto obtido em c dentro de um recipiente maior e mantém-se fechado;
- e: após manutenção em estufa durante 48 horas a 70°C, na sequência inverte-se a posição do aerogel e adiciona-se mais 1 mL de MTMS;
- f: em seguida manutenção em estufa durante 48 horas a 70°C;
- g: após, o aerogel é colocado em uma estufa a vácuo durante 3 horas com pressão de 0,03 mbar.

[0024] A figura 2 ilustra os aerogéis obtidos das três suspensões de CNFs: a) espécie *Eucalyptus sp.* branqueada, b) espécie *Eucalyptus sp.* não branqueada; c) espécie *Pinus elliotti* (não branqueada).

[0025] A figura 3 mostra as micrografias do aerogel de celulose fibra curta branqueada: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 50000 vezes.

[0026] A figura 4 revela as micrografias do aerogel de celulose fibra curta não branqueada: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 50000 vezes.

[0027] A figura 5 mostra as micrografias do aerogel de celulose fibra longa não branqueada: a) ampliação original de 150 vezes; b) ampliação original de 50000 vezes.

[0028] A figura 6 mostra os espectros de FTIR da celulose de fibra curta branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico e o silano utilizado.

[0029] A figura 7 mostra os espectros de FTIR da celulose de fibra curta não branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico e o silano utilizado.

[0030] A figura 8 mostra os espectros de FTIR da celulose de fibra longa não branqueada, aerogéis com e sem tratamento químico e o silano utilizado.

[0031] A figura 9 mostra as fotografias do teste de sorção com os aerogéis obtidos, em função do tempo, em meio heterogêneo.

[0032] A figura 10 mostra os ângulos de contato de água com o aerogéis após o tratamento químico.

[0033] A figura 11 apresenta a imagem fotográfica e o desenho, da adaptação do vaso do equipamento de secagem supercrítica.

[0034] A figura 12 ilustra as imagens fotográficas e a vista lateral e superior da peça 1, da adaptação do vaso do equipamento de secagem supercrítica.

[0035] A figura 13 mostra as imagens fotográficas e a vista lateral e superior da peça 2, da adaptação do vaso do equipamento de secagem supercrítica.

[0036] A figura 14 ilustra as imagens fotográficas e a vista lateral e superior da peça 3, da adaptação do vaso do equipamento de secagem supercrítica.

Descrição Detalhada da Invenção

[0037] Aerogéis são materiais sólidos altamente porosos, que podem ser provenientes de fontes naturais e renováveis tais como fibras de celulose. Uma aplicação para este material após tratamento adequado é como sorvente oleofílico e hidrofóbico. A presente invenção revela a obtenção de aerogéis provenientes de suspensões de nanofibras de celulose, sem adição de solventes químicos, obtidos pelo processo de secagem supercrítica e posterior tratamento químico com deposição a vapor com metiltrimetoxissilano (MTMS).

[0038] Para a obtenção dos aerogéis, as amostras de celulose com adição de água destilada foram fibriladas em um moinho de pedras, formando uma suspensão contendo fibras com dimensões nanométricas. Em seguida, foi realizada a troca do solvente (água) por álcool e a secagem pelo processo supercrítico. Após a secagem, os aerogéis obtidos passaram por um tratamento químico por deposição a vapor com organossilano, visando à produção de aerogéis hidrofóbicos e oleofílicos. Foram desenvolvidos aerogéis provenientes de três suspensões de nanofibras de celulose: celulose da espécie *Eucalyptus* sp. branqueada (FCB) e não branqueada (FCNB), e de celulose da espécie *Pinus elliottii* não branqueada (FLNB).

[0039] Em um primeiro objeto, a presente invenção apresenta um processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico, compreendendo as etapas de:

- a) preparo de suspensão através da adição de água destilada em fibras de celulose;
- b) fibrilação mecânica e obtenção da suspensão de nanofibras de celulose do produto obtido em a;
- c) troca da água do produto obtido na etapa b por álcool etílico P.A.;

d) repetição da etapa c por 4 vezes;
e) secagem supercrítica por CO₂; e
f) tratamento químico por deposição a vapor com metiltrimetoxissilano (MTMS).

[0040] Em uma concretização, a concentração inicial de nanofibras de celulose é de 0,5% a 3% (m/v).

[0041] Em uma concretização, as nanofibras de celulose são selecionadas do grupo que consiste em:

- celulose fibra curta branqueada da espécie *Eucalyptus sp*;
- celulose fibra curta não branqueada da espécie *Eucalyptus sp*; e
- celulose fibra longa não-branqueada da espécie *Pinus elliotti*.

[0042] Em uma concretização, a etapa de secagem supercrítica por CO₂ compreende as etapas de:

- i) transferir o produto obtido depois da troca do solvente da água por álcool etílico P.A, para um vaso de pressão adaptado;
- ii) ajustar temperatura a uma faixa de 43°C a 45°C, e pressão de 83 a 90 bar;
- iii) deixar as amostras em contato com o fluido supercrítico por 2 a 3 horas, faixa de temperatura de 43°C a 45°C;
- iv) expor as amostras a um fluxo contínuo de CO₂ durante 5 a 6 horas, faixa de temperatura de 43°C a 45°C.
- v) despressurizar a uma taxa de 0,3 a 0,5 bar/min; e
- vi) esfriar em temperatura ambiente,

[0043] Em uma concretização, a etapa de tratamento químico por deposição a vapor compreende as etapas de:

- I) transferir o produto obtido depois da secagem supercrítica por CO₂ para uma tela em cima de um recipiente contendo MTMS, estando ambos dentro de um recipiente maior;
- II) manter o recipiente maior fechado por 48 horas a 70°C em uma estufa;

- III) repetir a etapa II modificando a posição dos aerogéis sobre a tela; e
- IV) manter os aerogéis durante 3 a 6 horas em uma estufa a vácuo.

[0044] Em uma concretização, a concentração de metiltrimetoxissilano (MTMS) é na faixa de 0,5 a 2%.

[0045] Em um segundo objeto, a presente invenção apresenta um aerogel oleofílico e hidrofóbico, obtido conforme processo descrito na presente invenção.

[0046] Em um terceiro objeto, a presente invenção apresenta um vaso de pressão para obtenção de aerogel compreendendo três peças:

- peça 1 (Figura 12): cilindro que compreende dois furos concêntricos e interligados, um com diâmetro menor (1a), e um com diâmetro maior (1b), onde é alocada a peça 2, e dois furos (1c) e duas projeções (1d) na parte superior do cilindro, onde se encaixam as peças 2 e 3;

- peça 2 (Figura 13): cilindro com furos dispostos na base (2e) e nas laterais (2f), onde a parte superior apresenta dois diâmetros, o diâmetro menor 2a que é encaixado no furo com diâmetro maior (1b) da peça 1, onde é colocada a suspensão de CNFs para o processo de obtenção de aerogel oleofílico, o diâmetro maior 2b, e o espaço entre os dois diâmetros é apoiado na peça 1 e recebe a peça 3, e apresenta 4 furos, dois menores (2c) e dois maiores (2d) para encaixe das peças 1 e 3;

- peça 3 (Figura 14): peça que tem um furo com diâmetro 3a, menor, que encaixa na peça 2, e um diâmetro maior, 3b, onde o espaço entre os dois diâmetros apresenta 4 furos para encaixe das peças 1 e 2.

[0047] Em uma concretização, o processo de obtenção de aerogéis utiliza o vaso de pressão aqui descrito.

[0048] Em um quarto objeto, a presente invenção apresenta o uso de aerogel oleofílico e hidrofóbico para a coleta de materiais hidrofóbicos em meio aquoso.

[0049] Em uma concretização, os materiais hidrofóbicos são o petróleo, óleos lubrificantes e afins.

[0050] Dessa forma, a presente invenção apresenta como vantagem em relação ao estado da técnica, um produto que apresenta menor impacto ambiental devido ao fato de utilizar materiais de fontes renováveis, como a celulose, e não ocorrer a geração de resíduos químicos perigosos durante a obtenção do material.

[0051] A presente invenção é uma alternativa rápida e eficaz para a limpeza de derramamentos de óleos devido à simplicidade e ao baixo custo do processo.

Exemplos - Concretizações

[0052] Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Preparação das suspensões de CNFs

[0053] Foram preparadas três amostras de suspensões de CNFs, sendo uma proveniente de FCB, a segunda amostra proveniente de FCNB e a terceira amostra proveniente de FLNB. Inicialmente as suspensões foram obtidas com adição de água destilada, na concentração inicial de 3% (m/v) de celulose.

[0054] As suspensões foram submetidas a um processo mecânico, com utilização do moinho de atrito marca Masuko Sangyo, modelo MKCA6-2J. As suspensões foram recirculadas com auxílio de uma bomba centrífuga de rotor aberto durante 5 horas. As pedras de moagem foram mantidas a uma rotação de 2500 rpm e espaçamento quase zero entre as mesmas, em modo de contato, durante todo o processo.

Processo de secagem supercrítica

[0055] Antes do processo de secagem supercrítica por CO₂ foi necessário realizar a troca do solvente (água) por álcool devido à baixa afinidade do gás com a mesma. As amostras foram filtradas em sistema a vácuo, substituindo o volume de permeado por álcool.

[0056] Para o processo de secagem foi utilizado o sistema de extração de fluidos supercríticos SFT-150 da empresa Supercritical Fluid Technologies.

[0057] Após a troca do solvente, cada amostra foi colocada no vaso de pressão adaptado do extrator com volume de 60 mL. O vaso foi fechado e a pressão e temperatura foram ajustadas de acordo com as condições supercríticas do CO₂ e etanol: 83 bar e 43 °C, respectivamente. O processo foi realizado em duas etapas, sendo a primeira etapa o processo estático, no qual as amostras permaneceram durante duas horas em contato com o fluido supercrítico, e a segunda etapa o processo dinâmico, com fluxo contínuo de CO₂ durante cinco horas. Após foi realizada a despressurização a uma taxa de 0,5 bar/min. Quando a pressão ambiente foi atingida o recipiente foi esfriado a temperatura ambiente e em seguida aberto. Os aerogéis obtidos foram armazenados em um dessecador para posterior tratamento químico.

Tratamento químico por deposição a vapor

[0058] Os aerogéis foram colocados em frascos de vidro contendo um becker com 1 mL de MTMS em cada recipiente. Uma tela foi posicionada sobre o becker para dar suporte ao aerogel. Após, os recipientes foram fechados e permaneceram durante 48 horas a 70°C em uma estufa. Esse processo foi repetido modificando a posição dos aerogéis sobre a tela. No final desse período, para retirada de excesso de MTMS, os aerogéis permaneceram durante 3 horas em uma estufa a vácuo, marca Quimis, modelo Q819V2, com pressão de 0,03 mbar.

[0059] Para caracterização dos aerogéis obtidos foram realizadas análises de densidade aparente, porosidade, ensaio de compressão, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG-MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medida de ângulo de contato com a água e ensaios de sorção.

[0060] O processo de fibrilação das suspensões de celulose proporcionou a obtenção de suspensões homogêneas, sem alteração de coloração, o que pode ser vantajoso do ponto de vista ambiental, visando ao menor impacto causado, especialmente quando comparado a processos

químicos de obtenção de CNFs. Os teores finais de celulose das suspensões foram calculados por um balanço de massa e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Percentual de massa seca de celulose nas suspensões

Amostras	Massa de celulose (%m)
Suspensão FCB	2,852 ± 0,03
Suspensão FCNB	2,449 ± 0,02
Suspensão FLNB	2,304 ± 0,05

[0061] Os valores encontrados foram menores que os iniciais (3% em massa) em virtude de perdas durante o processo de moagem.

[0062] As amostras após a secagem supercrítica apresentaram encolhimento em relação ao volume inicial das suspensões de CNFs de 12,18 ± 1,31%, adquirindo o formato do molde cilíndrico utilizado.

Caracterização dos aerogéis

Densidade aparente e porosidade

[0063] Na Tabela 2 são apresentados os valores da densidade aparente das amostras iniciais de celulose e dos aerogéis, e porosidade dos aerogéis.

Tabela 2. Densidade aparente das amostras iniciais de celulose e dos aerogéis, e porosidade dos aerogéis.

Amostra	Densidade da celulose (g.cm⁻³)	Densidade dos aerogéis (g.cm⁻³)	Porosidade dos aerogéis (%)
FCB	0,699 ± 0,012	0,0428 ± 0,0032	91,8%± 0,4
FCNB	0,198 ± 0,010	0,0343 ± 0,0013	81,7%± 0,8
FLNB	0,414 ± 0,011	0,0362 ± 0,0034	90,3%± 0,5

[0064] O processo de fibrilação mecânica e a secagem supercrítica proporcionaram a diminuição da densidade aparente, quando comparado às densidades dos aerogéis com a celulose de origem. A porosidade relaciona a densidade do aerogel e da celulose, sendo que os aerogéis obtidos apresentaram valores acima de 81%.

[0065] O valor da densidade aparente do aerogel de FCB foi maior, em virtude do maior percentual de fibras dessa amostra. A porosidade do aerogel

de FCB foi superior, devido ao fato de possuir a maior diferença entre os valores de densidade aparente do aerogel quando comparado à celulose de origem.

[0066] A menor porosidade encontrada foi para o aerogel de FCNB, pois essa celulose possui a menor densidade aparente entre as três amostras de celulose, ou seja, menor compactação da estrutura quando comparada a FCB e a FLNB, resultando na menor diferença entre a FCNB e o aerogel obtido.

[0067] Os valores obtidos nas densidades e porosidades dos aerogéis são promissores para a aplicação como sorventes, pois segundo Hüsing e Schubert (1998) e Zhang et al. (2014), o aerogel se torna interessante como sorvente quando a densidade é baixa, com valores de 0,004 a 0,5 g.cm⁻³ e porosidade acima de 80%.

Ensaio de resistência à compressão

[0068] Em relação aos resultados da análise da resistência à compressão com deformação de 50%, o aerogel de FLNB apresentou a maior resistência à compressão entre as três amostras, com valor de 34,942 ± 0,003 kPa. O aerogel de FB apresentou valor de 26,360 ± 0,002 kPa, e a menor resistência à compressão foi para o aerogel de FCB, com valor de 23,865 ± 0,004 kPa.

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

[0069] As Figuras 3, 4 e 5 mostram as micrografias obtidas dos aerogéis de FCB, FCNB e FLNB, com ampliações de 150 vezes, nas quais é possível visualizar a estrutura macroscópica dos aerogéis obtidos, e ampliações de 50.000 vezes, nas quais é possível visualizar a existência de CNFs em todas as amostras.

[0070] Pelas micrografias dos aerogéis obtidos pelo processo de secagem supercrítica observa-se uma microestrutura tridimensional porosa, formada por nanofibras orientadas aleatoriamente, com formação de espaços vazios. É possível observar fibrilas na escala nanométrica com diâmetros compreendidos entre 38 nm e 75 nm, portanto encontrando-se na escala

nanométrica.

Ângulo de contato

[0071] O caráter hidrofóbico dos aerogéis foi determinado pela medida do ângulo de contato da sua superfície com a água. No ensaio dos aerogéis sem tratamento químico não foram possíveis realizar medições, visto que a água foi sorvida imediatamente após sua adição à superfície.

[0072] O ângulo de contato obtido em todas as amostras foi acima de 134°, e não houve diferença na medida do ângulo de contato em virtude da origem da celulose. Assim, de acordo com os resultados obtidos, todas as amostras tratadas apresentaram caráter hidrofóbico, pois os ângulos encontrados foram maiores do que 90°. A Figura 10 mostra os resultados obtidos nos testes realizados.

Análise por FTIR dos aerogéis

[0073] As Figuras 6, 7 e 8 mostram os espectros obtidos dos aerogéis após o tratamento químico por deposição a vapor, em comparação com as amostras de celulose, os aerogéis não tratados e o silano MTMS utilizado.

[0074] Após o tratamento químico com MTMS na superfície dos aerogéis, as bandas características do silano foram identificadas e são apresentadas na Tabela 3, evidenciando a eficácia do tratamento.

Tabela 3. Atribuição das bandas de FTIR das amostras dos aerogéis de FCB, FCNB e FLNB após o tratamento químico.

Número da onda (cm⁻¹)	Atribuições correspondentes
1276	Deformação da ligação C-H do grupo metil
900	Estiramento da ligação Si-OH
840	Estiramento da ligação Si-OH
780	Estiramento da ligação Si-C e/ou estiramento da ligação Si-O
775	Estiramento da ligação Si-C e/ou estiramento da ligação Si-O

Ensaio de sorção em meio homogêneo (água)

[0075] Os resultados obtidos no ensaio de sorção com meio homogêneo água são apresentados na Tabela 4. Foram realizados com os aerogéis sem e com tratamento químico.

Tabela 4. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio homogêneo (água)

Aerogel	Sorção (g.g⁻¹) sem tratamento químico	Sorção (g.g⁻¹) com tratamento químico
Aerogel de FCB	26,452 ± 0,474	0,2921 ± 0,0028
Aerogel de FCNB	27,146 ± 0,280	0,2410 ± 0,0042
Aerogel de FLNB	27,518 ± 0,472	0,3254 ± 0,0023

[0076] Os aerogéis sem tratamento químico apresentaram valores de sorção com água acima de 26 g.g⁻¹. Já para os aerogéis com tratamento químico foram obtidos valores inferiores a 0,33 g.g⁻¹. Os valores obtidos evidenciam a eficácia do tratamento químico por deposição a vapor o MTMS, proporcionando a baixa afinidade do material com a água.

Ensaio de sorção em meio homogêneo (óleo)

[0077] Os resultados obtidos no ensaio de sorção em meio homogêneo (óleo) dos aerogéis sem e com tratamento químico são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio homogêneo (óleo)

Aerogel	Sorção (g.g⁻¹) sem tratamento químico	Sorção (g.g⁻¹) com tratamento químico
Aerogel de FCB	15,897 ± 1,814	16,395 ± 1,295
Aerogel de FCNB	19,072 ± 1,387	22,336 ± 1,084
Aerogel de FLNB	17,401 ± 1,512	20,947 ± 1,530

[0078] Os aerogéis de FCNB e FLNB apresentaram valores de sorção superiores a FCB. A presença da lignina nos aerogéis de celulose não branqueada favoreceu a maior capacidade de sorção.

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

[0079] Os valores de sorção em meio heterogêneo realizado com os aerogéis com tratamento químico são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Capacidade de sorção dos aerogéis em meio heterogêneo (água e óleo)

Aerogel	Sorção (g.g⁻¹)	Eficiência
Aerogel FCB	15,318±0,603	93,43%
Aerogel FCNB	20,167± 0,415	90,28%
Aerogel FLNB	19,188 ± 0,595	91,60%

Conclusão dos resultados

[0080] Os aerogéis obtidos nessa pesquisa apresentaram percentual de eficiência no processo de sorção do óleo em meio heterogêneo superior a 90%. A Figura 9 mostra de forma ilustrativa o ensaio de sorção em meio heterogêneo realizado.

[0081] O processo de fibrilação mecânica foi eficiente para obtenção das suspensões de CNFs nas três amostras de celulose utilizadas. Em comparação com processos químicos, não ocorre a geração de resíduos químicos perigosos, sendo um processo de menor impacto ambiental, com obtenção de uma suspensão homogênea e presença de CNFs.

[0082] No processo de obtenção dos aerogéis tanto a característica da fibra (branqueada e não branqueada) quanto a origem das fibras de celulose (*Pinus elliotti* ou *Eucalyptus* sp.) influenciaram na resistência a compressão.

[0083] Os aerogéis provenientes das suspensões de nanofibras de celulose não branqueadas apresentaram maiores capacidades de sorção de óleo quando comparados aos aerogéis obtidos pela suspensão de nanofibras de celulose branqueada, o que possibilita a utilização de uma matéria-prima de menor custo para a produção de aerogéis.

[0084] O processo de secagem supercrítica foi eficiente para a obtenção de aerogéis com a presença de CNFs. O processo de tratamento químico por deposição a vapor realizado nos aerogéis foi eficiente, o que possibilitou maior afinidade do material com óleo, em meio heterogêneo.

[0085] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico, **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) preparo de suspensão inicial através da adição de água destilada em fibras de celulose;

b) fibrilação mecânica para e obtenção da suspensão de nanofibras de celulose do produto obtido em a;

c) troca da água do produto obtido na etapa b por álcool etílico P.A.;

d) repetição da etapa c por 4 vezes;

e) secagem supercrítica por CO₂; e

f) tratamento químico por deposição a vapor com metiltrimetoxissilano (MTMS).

2. Processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** por a concentração inicial de nanofibras de celulose ser de 0,5% a 3% (m/v).

3. Processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico de acordo com reivindicação 1, **caracterizado** por as nanofibras de celulose serem selecionadas do grupo que consiste em:

- celulose fibra curta branqueada da espécie *Eucalyptus sp*;

- celulose fibra curta não branqueada da espécie *Eucalyptus sp*; e

- celulose fibra longa não-branqueada da espécie *Pinus elliotti*.

4. Processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico, **caracterizado** por a etapa de secagem supercrítica por CO₂ compreender as etapas de:

i) transferir o produto obtido de acordo com a reivindicação 1, etapa d, para um vaso de pressão;

ii) ajustar a temperatura do equipamento a uma faixa de 43 °C a 45 °C, e pressão de 83 a 90 bar;

iii) deixar as amostras em contato com o fluido supercrítico por 2 a 3 horas, faixa de temperatura de 43 °C a 45 °C;

iv) expor amostras a um fluxo contínuo de CO₂ durante 5 a 6 horas, faixa de temperatura de 43 °C a 45 °C;

v) despressurizar a uma taxa de 0,3 a 0,5 bar/min; e

vi) esfriar em temperatura ambiente.

5. Processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico, **caracterizado** por a etapa de tratamento químico por deposição a vapor compreender as etapas de:

I) transferir o produto obtido de acordo com a reivindicação 1, etapa e, para uma tela em cima de um recipiente contendo MTMS, estando ambos dentro de um recipiente maior;

II) manter o recipiente maior fechado por 48 horas a 70 °C em uma estufa;

III) repetir a etapa II invertendo a posição dos aerogéis sobre a tela e adicionando mais 1 mL de MTMS;

IV) manter o recipiente maior fechado por 48 horas a 70 °C em uma estufa;

V) manter os aerogéis durante 3 a 6 horas, pressão entre 0,03 mbar em uma estufa a vácuo.

6. Processo de obtenção de aerogel oleofílico e hidrofóbico de acordo com a reivindicação 5 **caracterizado** por a concentração de metiltrimetoxissilano (MTMS) ser na faixa de 0,5% a 2%.

7. Vaso de pressão para obtenção de aerogel **caracterizado** por compreender três peças:

- peça 1: cilindro que compreende dois furos concêntricos e interligados, um com diâmetro menor (1a), e um com diâmetro maior (1b), onde é alocada a peça 2, e dois furos (1c) e duas projeções (1d) na parte superior do cilindro, onde se encaixam as peças 2 e 3;

- peça 2: cilindro com furos dispostos na base (2e) e nas laterais (2f), onde a parte superior apresenta dois diâmetros, o diâmetro menor (2a) que é encaixado no furo com diâmetro maior (1b) da peça 1, onde é colocada a

suspensão de CNFs para o processo de obtenção de aerogel oleofílico conforme definido na reivindicação 4, o diâmetro maior (2b), e o espaço entre os dois diâmetros é apoiado na peça 1 e recebe a peça 3, e apresenta 4 furos, dois menores (2c) e dois maiores (2d) para encaixe das peças 1 e 3;

- peça 3: peça que tem um furo com diâmetro (3a), menor, que encaixa na peça 2, e um diâmetro maior (3b), onde o espaço entre os dois diâmetros apresenta 4 furos para encaixe das peças 1 e 2.

8. Aerogel oleofílico e hidrofóbico, obtido por um processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** por ser compreender nanofibras de celulose com diâmetros entre 38 nm e 75 nm, em que as nanofibras são tratadas com organosilano.

9. Uso de aerogel oleofílico e hidrofóbico conforme descrito na reivindicação 8, **caracterizado** por ser para a coleta de materiais hidrofóbicos em meio aquoso.

10. Uso de aerogel oleofílico e hidrofóbico de acordo com reivindicação 9, **caracterizado** por os materiais hidrofóbicos serem o petróleo, óleos lubrificantes e afins.

FIGURAS

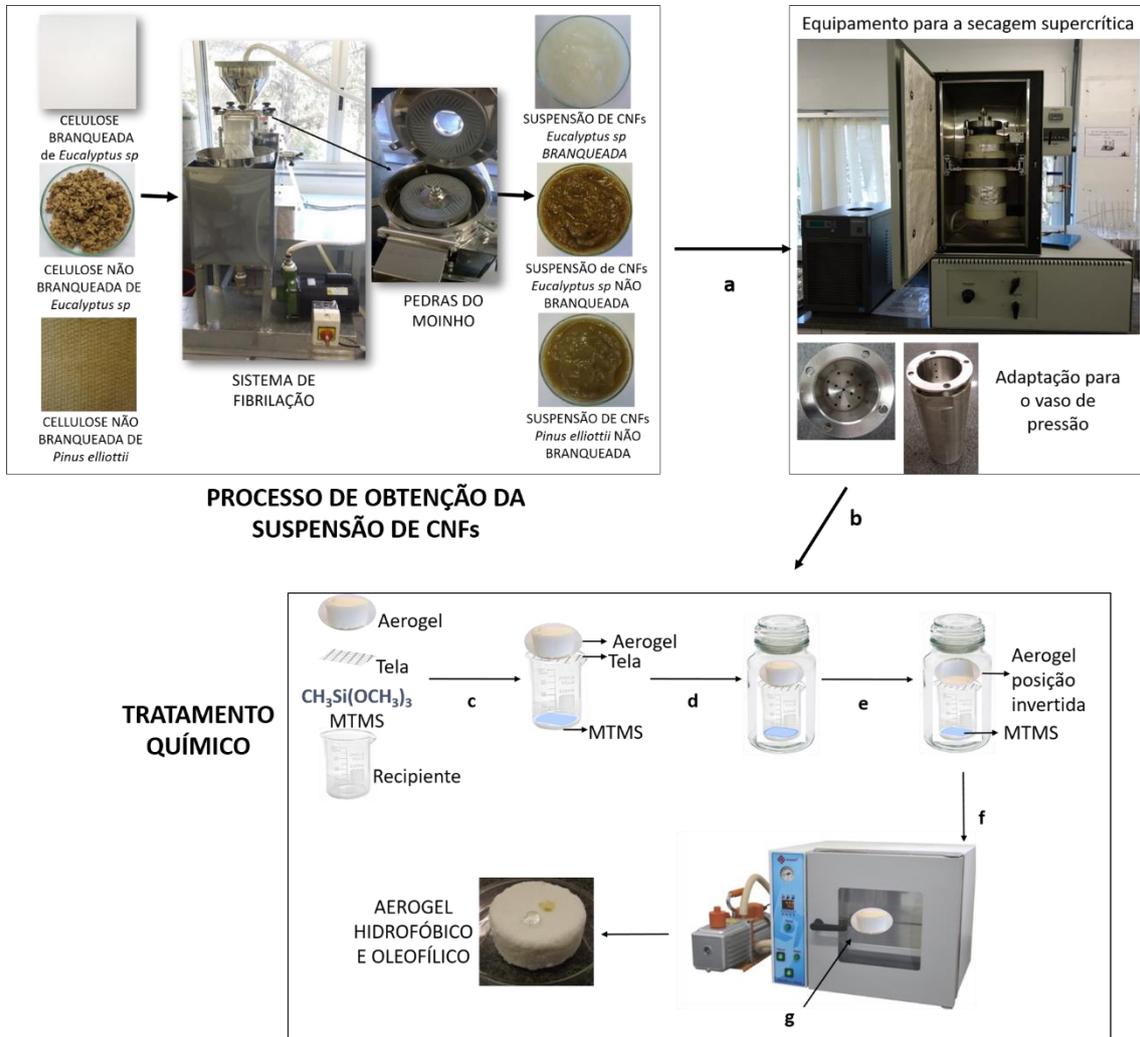


Figura 1

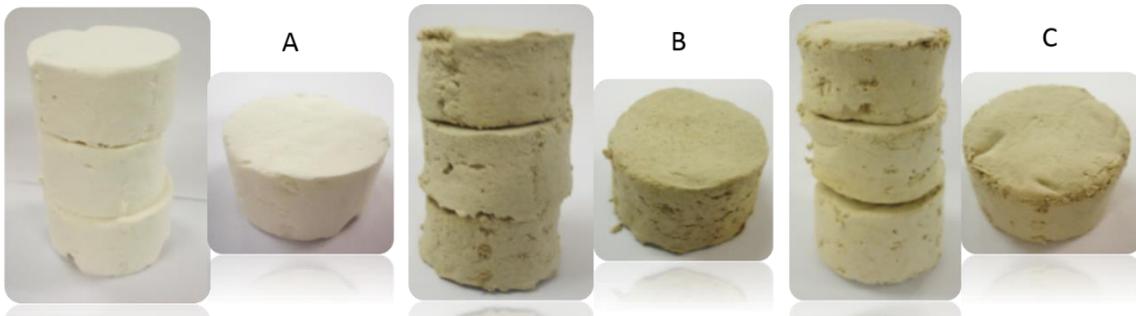


Figura 2

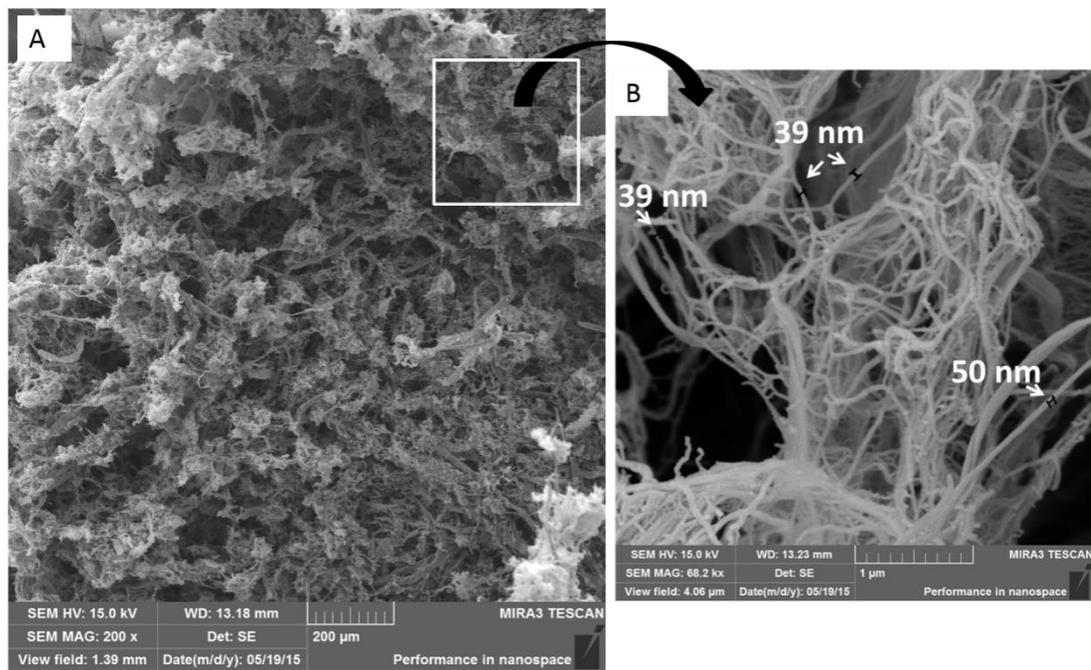


Figura 3

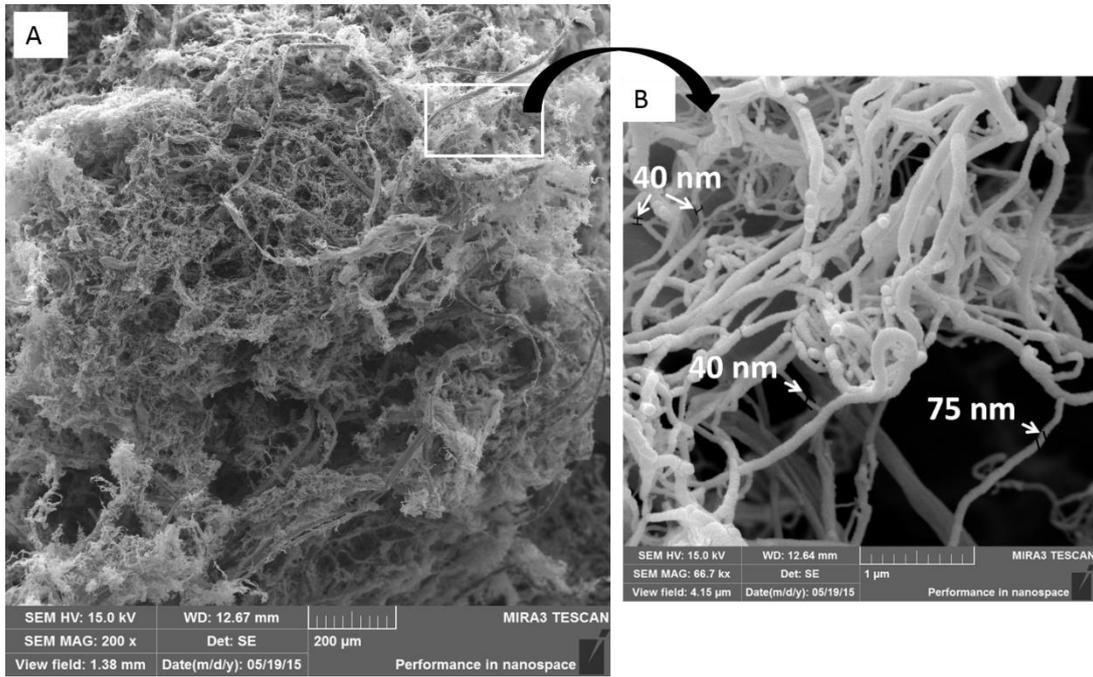


Figura 4

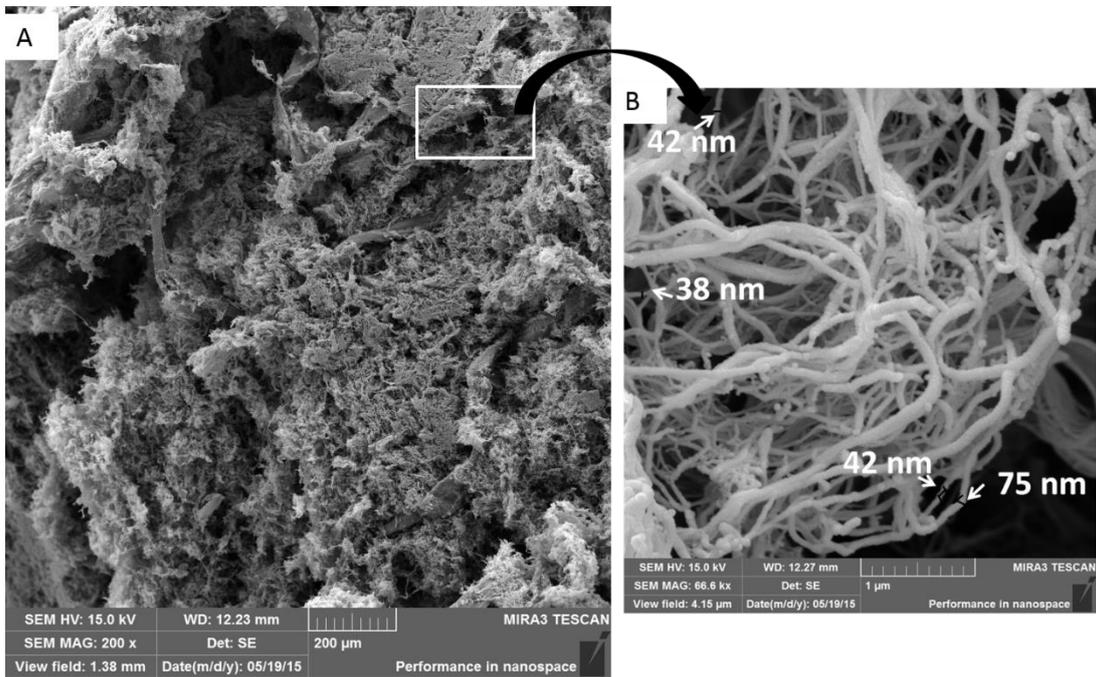


Figura 5

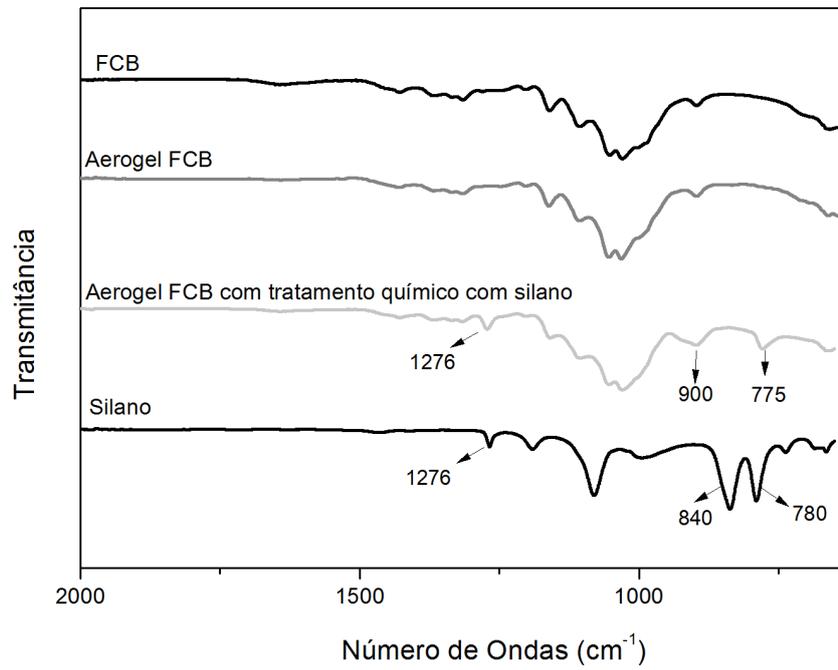


Figura 6

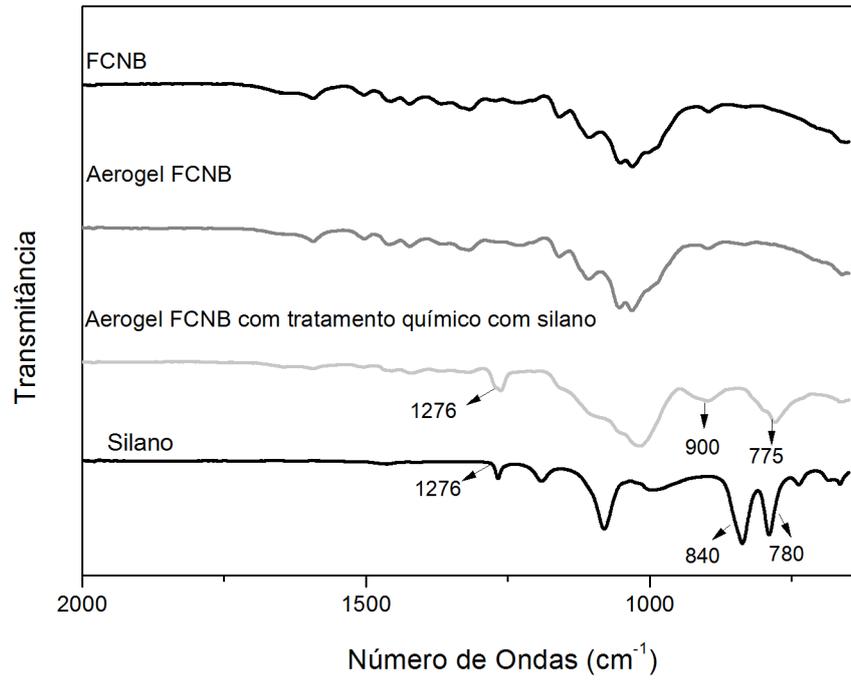


Figura 7

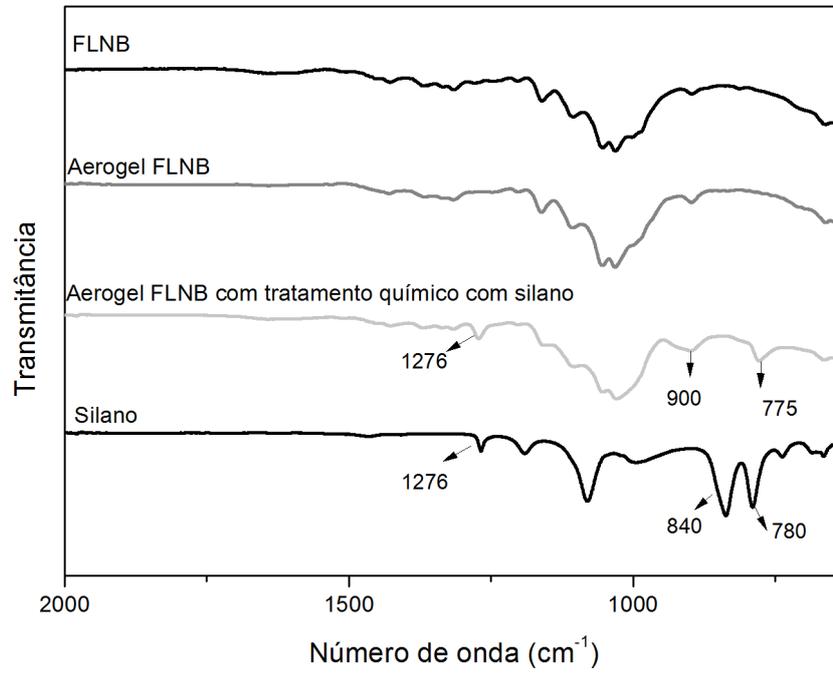


Figura 8

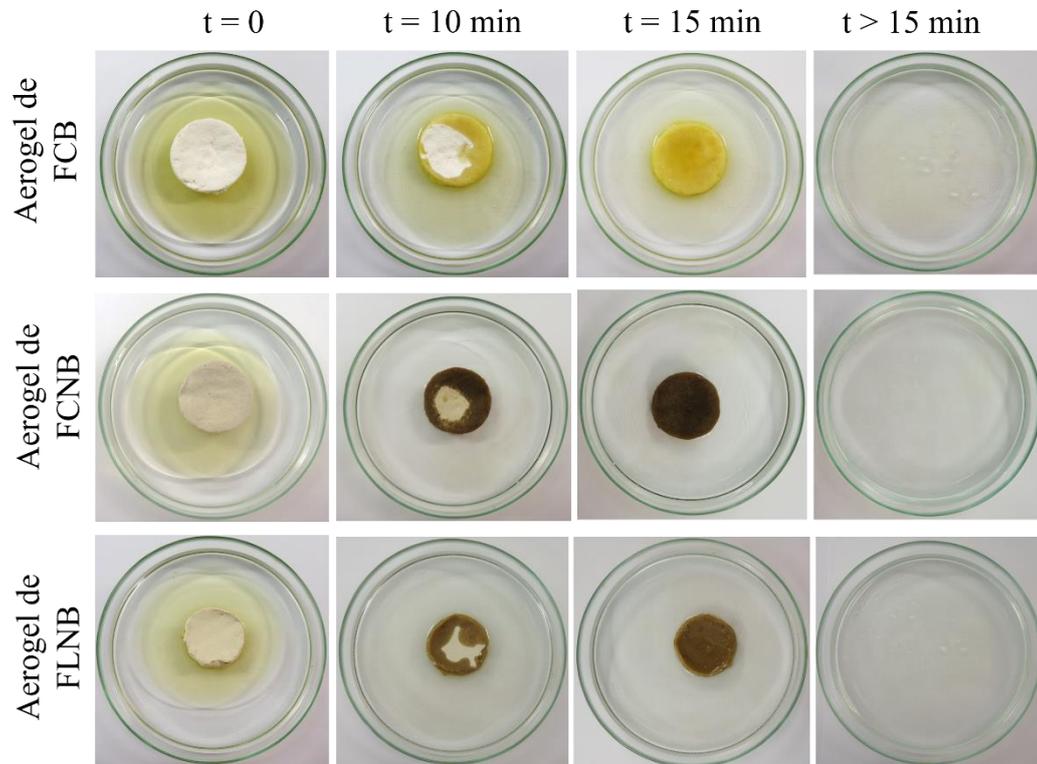


Figura 9

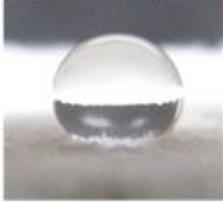
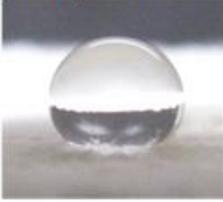
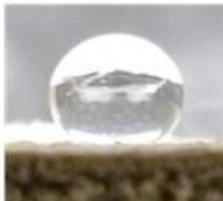
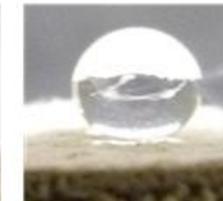
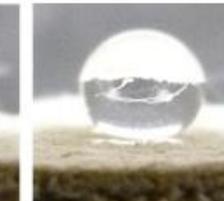
Amostra	Imagens fotográficas do ensaio			Resultado
Aerogel de FCB				$135,74^{\circ} \pm 2,41$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	
Aerogel de FCNB				$134,93^{\circ} \pm 2,30$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	
Aerogel de FLNB				$134,51^{\circ} \pm 1,49$
	t = 0	t = 15 min	t = 30 min	

Figura 10

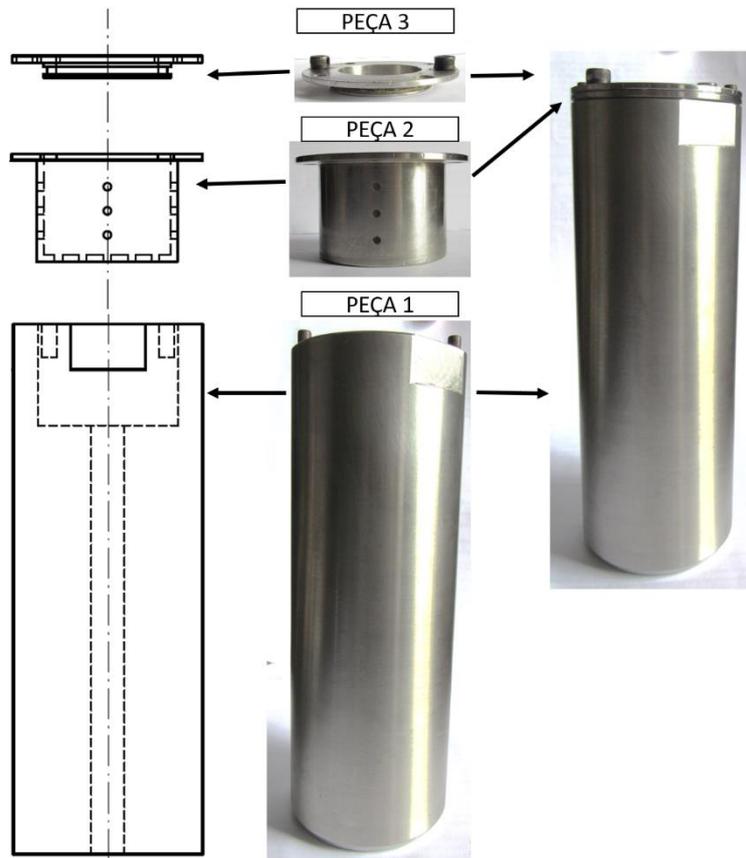


Figura 11

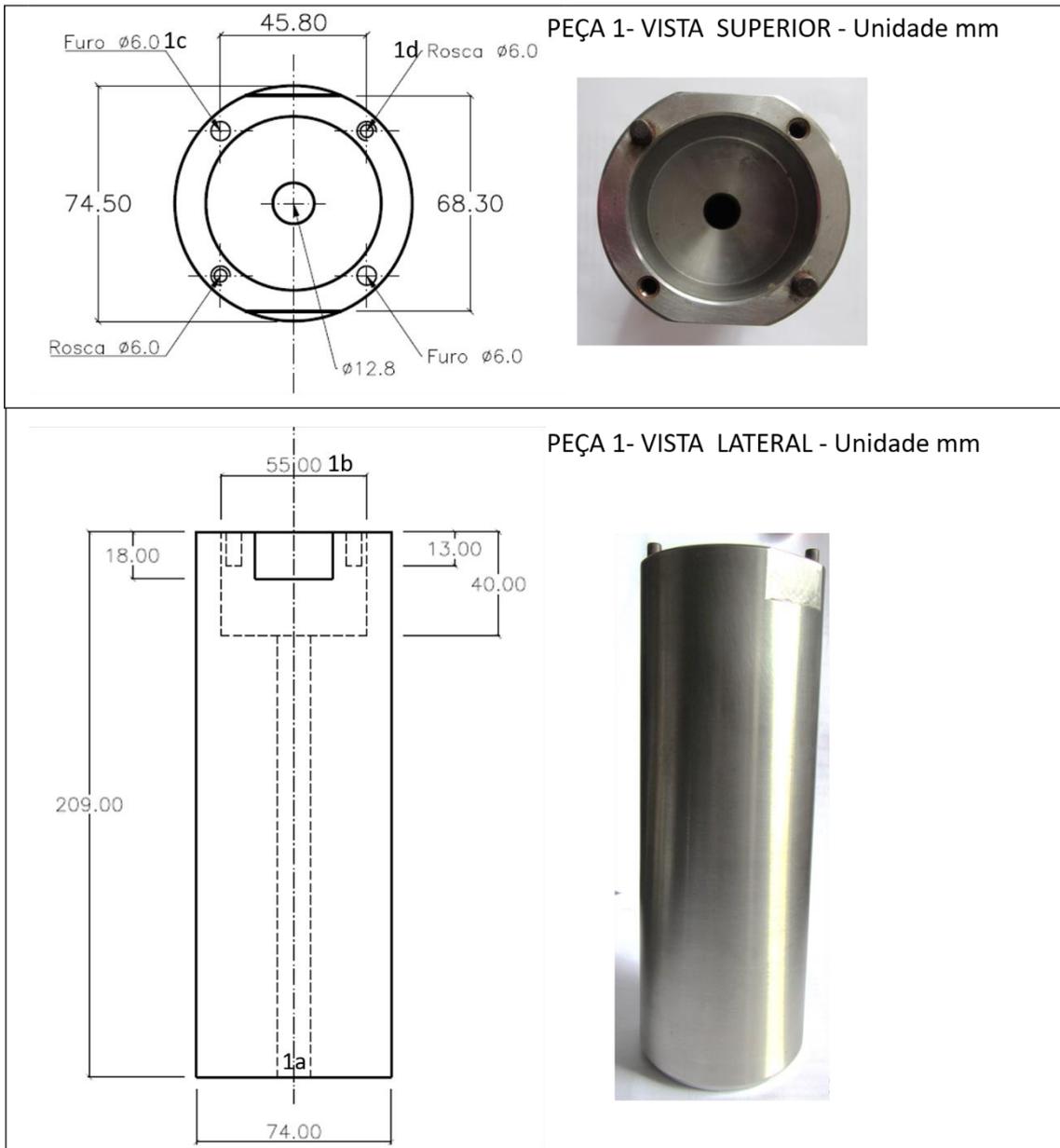


Figura 12

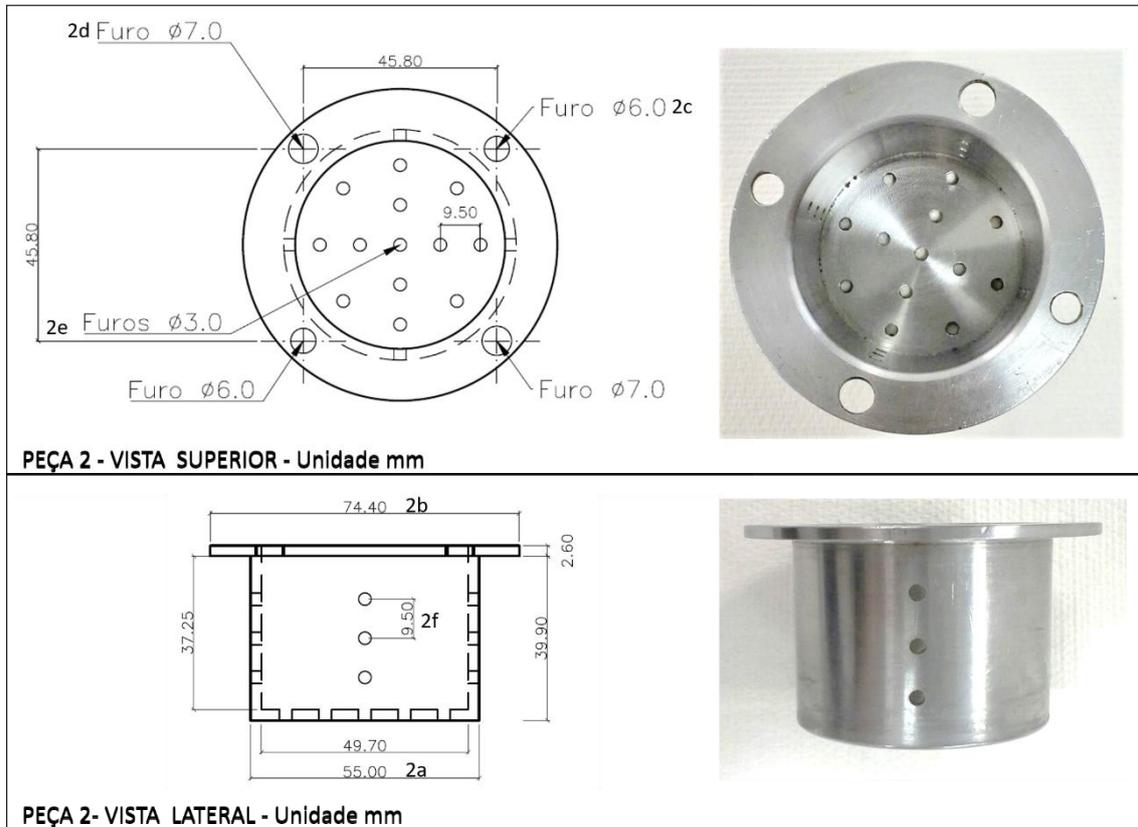


Figura 13

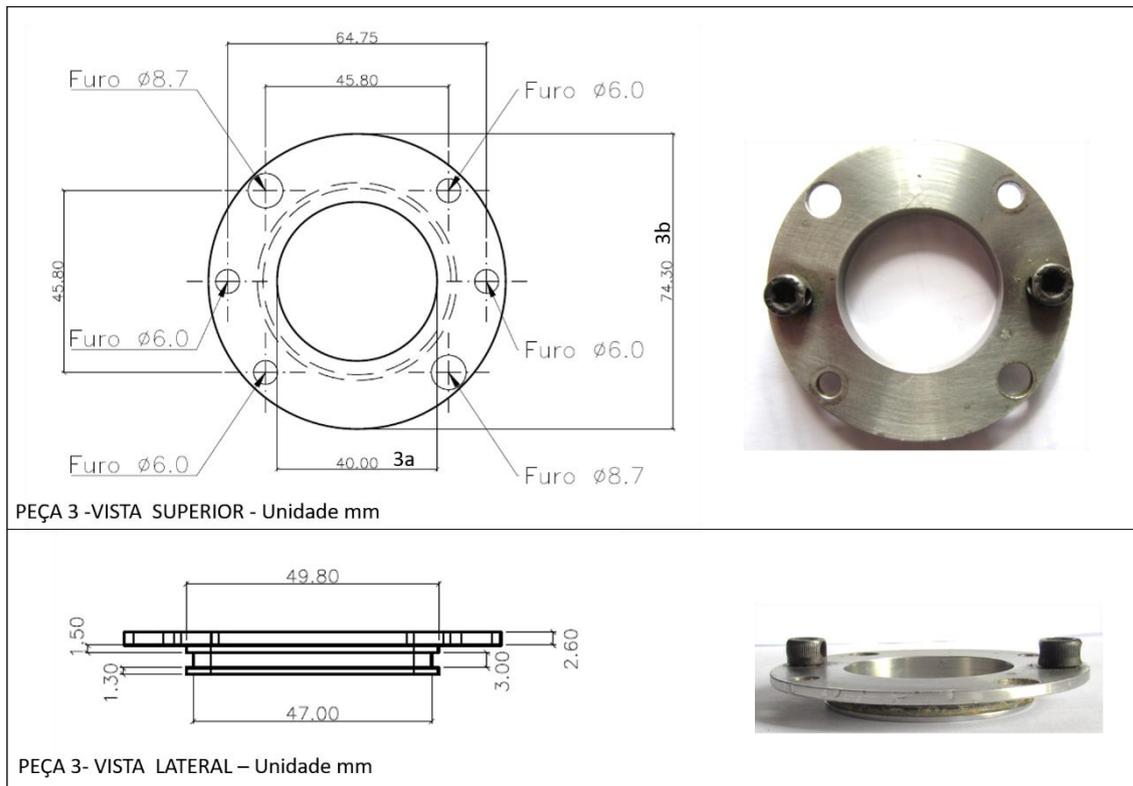


Figura 14