

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

OBTENÇÃO DE FILTROS DE CELULOSE PARA AEROSSÓIS A PARTIR DE
DIFERENTES PROCESSOS

Rean Toniazzo

São Carlos - SP

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**OBTENÇÃO DE FILTROS DE CELULOSE PARA AEROSSÓIS A PARTIR DE
DIFERENTES PROCESSOS**

Rean Toniazzo

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Dra. Alessandra de Almeida Lucas

Agência Financiadora: CAPES/PANDEMIA – nº 88887.507815/2020-00

São Carlos - SP

2022

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2019).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rean Toniazzo realizada em 25/08/2022

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas (UFSCar)

Prof. Dr. Juliano Marini (UFSCar)

Prof. Dr. Hernane da Silva Barud (UNIARA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

À CAPES/PANDEMIA - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.507815/2020-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus pais e meu irmão por serem o motivo principal por eu ter chegado até aqui. Sempre presentes me dando o suporte e o amor necessário para conseguir superar qualquer obstáculo que se colocou em meu caminho. Pessoas que não escolhi ter na minha vida, mas se fosse necessário escolher, escolheria cada um deles sem hesitar.

Agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas pela orientação, disposição e apoio durante o mestrado.

A banca examinadora pela disponibilidade e aceito do convite de participação da banca.

Ao Prof. Hernane Barud por todo o apoio durante o projeto com ideias, questionamentos e disposição para ajudar em todos os momentos.

Aos amigos Guilherme Wolf, Elisa Wolf, Cristiane Ricci, Lívia do Prado, Veronica Jaffe, Ricardo Ribeiro, Anderson Giacomini e Daniel Silva responsáveis por todos os momentos de descontração, companhia e apoio que foram necessários durante esses dois anos.

Aos colegas de laboratório Gustavo Duarte, Franklin Andrade e Jéssica Pereira que foram extremamente solícitos e ótimas companhias durante toda a jornada de laboratório realizada.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais Poliméricos DEMa/UFSCar pelos treinamentos e apoio.

À universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela disponibilidade dos equipamento e laboratórios.

RESUMO

Vista a crise gerada pela pandemia do vírus SARS-CoV-2 e alta demanda de equipamentos de proteção individual (EPIs), neste projeto objetivou-se o desenvolvimento de um processo de produção de filtros biodegradáveis para máscaras faciais. A matéria prima proposta é a nanofibrila de celulose (NFC). Para isso, as rotas exploradas foram: secagem de celulose vegetal e celulose bacteriana na presença ou não de agente de expansão. Na primeira rota, foi feita a secagem de membranas de NFC vegetal e bacteriana puras, sob diferentes condições de temperatura e tempo de secagem, gerando um tecido não-tecido poroso isento de água. A segunda rota consistiu na adição do agente de expansão Azodicarbonamida (ADC) nas membranas de celulose antes de sua secagem para a expansão da estrutura fibrilar e aumento do tamanho dos poros para que a passagem de ar fosse facilitada, sem perder a eficiência de filtragem. Os filtros obtidos foram submetidos a caracterizações morfológicas por imagens em MEV e ensaios de eficiência de coleta de partículas e queda de pressão de ar para avaliar o seu uso como filtros para aerossóis. A primeira rota produziu amostras que se tornaram barreiras à passagem do ar, devido à pequena quantidade e dimensões nanométricas dos poros presentes na membrana. A segunda rota foi capaz de produzir peças filtrantes com sucesso. Filtros com eficiência de coleta de até 71% para partículas de 300 nm foram obtidos. Porém, a maioria dos filtros apresentaram uma queda de pressão maiores que 200 Pa/cm², acima do limite previsto pela norma de 40 Pa/cm². Além disso, o agente de expansão em questão gera uma quantidade muito grande de resíduos sólidos que podem comprometer a utilização desses filtros. Portanto, a produção de filtros de celulose através da utilização de agentes de expansão é possível, mas a utilização de ADC não é recomendada.

Palavras-chave: COVID-19; máscaras faciais; filtros para aerossóis; filtros biodegradáveis; nanofibrilas de celulose; agente de expansão; azodicarbonamida.

ABSTRACT

PRODUCTION OF CELLULOSE AEROSOL FILTERS THROUGH DIFFERENT PROCESSES

Given the crisis due to the SARS-CoV-2 virus pandemic and the high demand for personal protective equipment (PPE), this master's project aimed to develop a process for manufacturing biodegradable filters from a renewable source for facemasks. The proposed material is cellulose nanofiber (CNF). To achieve this, the routes explored were: drying of wood cellulose and bacterial cellulose in the presence or not of a blowing agent. The first route consisted on the drying of the membranes of pure wood and bacterial cellulose nanofibers under different conditions of temperature and drying time, generating a water-free porous non-woven fabric. The second route consisted of adding the blowing agent Azodicarbonamide (ADC) to the cellulose membranes before drying them for the expansion of the fibrillar structure, increasing the size of the pores to favor the passage of air, without losing filtering efficiency. The filters obtained were subjected to morphological characterizations by SEM images and particle collection efficiency tests and air pressure drop to evaluate their use as aerosol filters following the NBR 13698 standard. The first route produced samples that became barriers to the passage of air, due to the quantity and nanometric dimensions of the pores present in the membrane. The second route, on the other hand, was able to produce filters successfully. Filters with collection efficiencies of up to 71% for 300 nm particles were obtained. However, most filters showed a pressure drop greater than 200 Pa/cm², above the limit set by the standard of 40 Pa/cm². In addition, the blowing agent in question generates a very large amount of solid residue that can compromise the use of these filters. Therefore, the production of cellulose filters using blowing agents is possible, but the use of ADC is not ideal.

Keywords: COVID-19; facemasks; aerosol filters; biodegradable filters; cellulose nanofibers; blowing agent; azodicarbonamide.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. Celulose	5
2.1.1. Nanofibrilas de Celulose (NFCs)	9
2.1.2. Celulose Bacteriana (CB)	10
2.1.3. Capilaridade e Hornificação da celulose.....	12
2.2. Filtros por exclusão de tamanho	15
2.2.1. Filtros para aerossóis	17
2.2.2. Filtros de celulose.....	19
2.3. Agentes de expansão.....	23
2.3.1. Azodicarbonamida (ADC)	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1. Materiais.....	27
3.2. Métodos	27
3.2.1. Caracterização morfológica das nanofibrilas de celulose vegetal.....	27
3.2.2. Produção das membranas de celulose vegetal	28
3.2.3. Produção de membranas de celulose bacteriana.....	29
3.2.4. Troca de solvente	30
3.2.5. Processos de secagem	30
3.2.6. Resumo das variáveis envolvidas.....	32
3.2.7. Amostras	34
3.2.8. Caracterização dos filtros	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

4.1. Caracterização morfológica das nanofibrilas de celulose vegetal	39
4.2. Tabela de resumo	40
5. CONCLUSÃO	73
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Estrutura Química da Celulose. Adaptado de [19].	6
Figura 2: Estrutura das fibras de celulose. Adaptado de [21]–[23].	6
Figura 3: Esquema da estrutura das microfibrilas lignocelulósicas. Adaptado de [20].	7
Figura 4: Esquema de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose [20].	8
Figura 5: Micrografia de NFC obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [22].	9
Figura 6: Esquema da produção de fibras de celulose através do metabolismo da bactéria <i>K. xylinus</i> em um meio rico em glicose e/ou frutose [31].	11
Figura 7: Micrografia de Microscópio Eletrônico de Varredura da morfologia de uma película de celulose bacteriana seca à 100°C por 2h [26].	11
Figura 8: Desenho esquemático da aproximação das nanofibrilas de celulose por capilaridade devido à evaporação gradual da água. Fonte: autor.	13
Figura 9: Esquema ilustrativo do processo de hornificação da celulose mostrando as etapas de desidratação e reidratação da celulose, mostrando (a) segmentos hornificados e (b) segmentos reidratados. Adaptado de [40].	15
Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura de (a) tecido de camiseta; (b) tecido não-tecido de celulose bacteriana [28].	16
Figura 11: Imagens de MEV de um filtro "mille-feuille" de nanofibrilas de celulose de alga: (A) visão superior mostrando a morfologia de tecido não-tecido; (B) visão da seção transversal mostrando a estrutura de camadas [4].	20
Figura 12: Imagens de MEV de um filtro de nanofibrilas de celulose da alga <i>Cladophora</i> Algae retendo as seguintes partículas: (A) partículas de PS de 500nm; (B) partículas de PS de 100nm; (C) partículas de PS de 30nm; (D) vírus da gripe suína (SIV) [56].	21
Figura 13: Microestrutura típica de uma poliolefina expandida (a) com células fechadas e (b) com células abertas [63].	24
Figura 14: Estrutura química da Azodicarbonamida (ADC).	25

Figura 15: Modelo do molde metálico utilizado para a secagem das amostras de celulose. Fonte: autor.....	31
Figura 16: Esquema de funcionamento do sistema de testes de meios filtrantes do Laboratório de Controle Ambiental DEQ/UFSCar.	36
Figura 17: Micrografias da celulose vegetal microfibrilada da Suzano obtidas em MET em duas regiões diferentes da amostra.....	39
Figura 18: Gráfico de distribuição de diâmetros de nanofibrilas de celulose vegetal da polpa utilizada.	39
Figura 19: Imagens de MEV da superfície da amostra CV-S/ADC em duas ampliações (a) 1600x e (b) 6400x.	43
Figura 20: Imagens de MEV da superfície da amostra CB-S/ADC em duas ampliações (a) 1600x e (b) 6400x.	44
Figura 21: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-1.....	48
Figura 22: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-1..	49
Figura 23: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da amostra CV-C/ADC-1 em duas diferentes ampliações.	50
Figura 24: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-2.....	51
Figura 25: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-2..	52
Figura 26: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da CV-C/ADC-2 em duas ampliações diferentes.	53
Figura 27: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-3.....	54
Figura 28: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-3..	55
Figura 29: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da amostra CV-C/ADC-3 em duas ampliações diferentes.	56
Figura 30: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-4.....	57
Figura 31: Imagem de MEV da morfologia superficial da CV-C/ADC-4.	58

Figura 32: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da amostra CV-C/ADC-4 em duas ampliações diferentes.	59
Figura 33: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-5.....	60
Figura 34: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-5..	61
Figura 35: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da CV-C/ADC-5 em duas ampliações diferentes.	62
Figura 36: Mudança de coloração das amostras (a) antes e (b) depois da secagem em prensa aquecida a 200 °C.	63
Figura 37: Desenho esquemático da captura por difusão. Adaptado de [68].	64
Figura 38: Gráfico comparativo da eficiência de coleta e queda de pressão associadas às amostras CV-C/ADC-1 e CV-C/ADC-2.	65
Figura 39: Gráfico comparativo da eficiência de coleta e queda de pressão associadas às amostras CV-C/ADC-2 e CV-C/ADC-3.	66
Figura 40: Gráfico obtido através da análise de TGA do pó de ADC utilizado.	69
Figura 41: Imagens de MEV do pó de Azodicarbonamida utilizada.	71

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Classificação de peças semifaciais filtrantes (PFF) pela penetração máxima do aerossol de ensaio segundo a norma NBR 13698.....	18
Tabela 2: Classificação de peças semifaciais filtrantes (PFF) pela máxima resistência permitida (máxima queda de pressão) segundo a norma NBR 13698.	18
Tabela 3: Classificação das máscaras faciais para uso médico da norma EN 14683.	19
Tabela 4: Especificações das amostras sem o agente de expansão ADC.....	34
Tabela 5: Especificações da amostra de celulose bacteriana com o agente de expansão ADC.	34
Tabela 6: Especificações das amostras de celulose vegetal com o agente de expansão ADC.	35
Tabela 7: Tabela de resumo de resultados obtidos a partir dos materiais e processos testados.	40
Tabela 8: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-1.	48
Tabela 9: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-2.	51
Tabela 10: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-3.	54
Tabela 11: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-4.	57
Tabela 12: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-5.	60

1. INTRODUÇÃO

A COVID-19, causada pelo vírus SARS-CoV-2, é a segunda pandemia registrada no século XXI, seguindo a pandemia da influenza H1N1 em 2009. Devido à globalização e consequente facilidade do fluxo de pessoas pelo mundo, o avanço das doenças se tornou cada vez mais rápido e catastrófico. Uma das principais formas de reter esse rápido avanço é o uso dos equipamentos de proteção individual (EPI's) para profissionais da saúde e população geral. Entre esses equipamentos, a máscara facial, que segundo Cheng et al. (2020) foi capaz de causar uma diminuição de aproximadamente 96% no número de casos de COVID-19 por milhões de habitantes em Hong Kong quando comparado com a Espanha, que neste período ainda não havia o uso compulsório de máscaras [1]. Isso ocorre porque as máscaras faciais, ou peças semifaciais filtrantes (PFF), agem como uma barreira física com a capacidade de reter gotículas de aerossóis geradas pelas pessoas infectadas quando falam, tosem ou espirram, impedindo que o vírus se espalhe pelo ar e entre em contato com o organismo das pessoas não infectadas.

O avanço rápido inesperado da COVID-19 gerou uma demanda de máscaras maior que a capacidade de oferta do mercado de diversos países, como o Brasil, gerando uma escassez de PFFs no início da pandemia. Nesse contexto, máscaras faciais regulamentadas por norma, como as N95 e as PFF2, foram destinadas apenas aos profissionais da saúde, uma vez que são insumos produzidos em países como os EUA e a China [2]. Uma solução para evitar que isso ocorra novamente seria o desenvolvimento de uma PFF produzida com matéria prima nacional.

A grande disponibilidade de celulose no Brasil torna as nanofibrilas de celulose (NFC), também chamadas de nanocelulose, ótimas candidatas como matéria prima para a produção nacional de filtros para máscaras faciais. Esse material têm um grande potencial de aplicações tecnológicas por apresentarem uma de suas dimensões na escala nanométrica e ser de fácil acesso e obtenção. Basta submeter a polpa ou uma membrana de celulose comum a um processo de desfibrilação, um processo mecânico de separação de fibras que pode ser por atrito ou ultrassom, por

exemplo. Sob condições controladas de secagem, as nanofibrilas de celulose são capazes de formar uma rede interconectada por ligações de hidrogênio, dando origem a poros da ordem de nanômetros. Isso faz com que filtros de NFC sejam capazes de agir como filtros por exclusão de tamanho de vírus, bactérias e até metais pesados [3]–[5].

Dados divulgados pela Indústria Brasileira de Árvores (IBA) em 2019, mostram que o Brasil se posiciona em segundo lugar no ranking mundial de produção de celulose, ficando atrás apenas dos EUA. Associando a celulose a uma cadeia produtiva nacional, futuras crises por falta de EPI's devido a problemas de importação podem ser facilmente evitadas. Além disso, a celulose também traz inúmeros benefícios ambientais e econômicos, sendo uma matéria prima abundante de baixo custo (ótima relação custo-benefício), atóxica, boa resistência mecânica, renovável e biodegradável. Visto que no começo da pandemia houveram inúmeros artigos de jornais sobre a grande poluição que máscaras faciais estavam gerando no meio ambiente, essas propriedades se tornam necessárias para a diminuição do impacto ambiental [6].

Stadnytskyi et al. (2020), reporta que as gotículas de saliva emitidas pelos humanos durante a respiração, fala, tosses ou espirros, têm diâmetros entre 1 e 500 μm , mas estão sujeitas a rápida desidratação devido à evaporação da água diminuindo seu diâmetro em até 34% [7]. Assim, em um caso extremo, uma gotícula de 1 μm desidratada adquire o diâmetro de aproximadamente 0,66 μm . Para garantir que os filtros serão eficientes para reter essas gotículas com margem de segurança, as normas para máscaras faciais, como a NBR 13698, exigem que os ensaios de eficiência de coleta sejam feitos com partículas de 300 nm. Devido às dimensões nanométricas das NFC, essas dimensões de poro são facilmente obtidas a partir de processos como a eletrofiação e a liofilização [8]–[12]. Porém, esses processos têm alto custo agregado e são de difícil adaptação à escala industrial.

Diante do exposto, estudos para o desenvolvimento de filtros de NFC para máscaras faciais podem trazer inúmeros benefícios à economia, à saúde pública

brasileira e ao meio ambiente diante de possíveis crises como a pandemia do COVID-19. Entretanto, os processos de produção de filtros com essa matéria prima ainda não são escaláveis. Portanto, o desenvolvimento de um processo industrialmente viável se torna uma contribuição de grande importância nesse contexto.

Objetivos

Objetivo principal

O objetivo principal deste projeto foi o desenvolvimento de um processo para a produção de tecidos não-tecidos (TNT) porosos capazes de filtrar partículas como gotículas que carregam o vírus da COVID-19 em meio gasoso utilizando celulose como matéria prima.

Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste projeto foram:

- I. Desenvolver um processo para a produção de filtros de nanofibrilas de celulose a partir da celulose vegetal dispersa em água e membranas de celulose bacteriana úmidas.
- II. Estudar os efeitos do método de secagem, da temperatura de secagem e tempo de secagem no desempenho da filtração e queda de pressão dos filtros de celulose bacteriana;
- III. Estudar os efeitos de aditivos como agentes de expansão e sua concentração associados ao método de secagem para a obtenção de filtros com celulose vegetal e bacteriana.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Celulose

Com a crescente conscientização sobre os impactos ambientais, a celulose se tornou o foco de inúmeras pesquisas por todo o mundo por ser um material renovável, biodegradável, atóxico e de baixa densidade [4], [13]. Outro atrativo é que a celulose é o polímero natural mais abundante do planeta e pode ser encontrada em diversos sistemas biológicos como vegetais, bactérias e algas garantindo uma grande variedade de formas de extração não nocivas ao meio ambiente [14]–[16]. Além das vantagens ambientais, a celulose também apresenta ótima resistência mecânica, baixo custo e alta versatilidade, já que pode ser facilmente modificada quimicamente para diversos propósitos [17], [18].

A estrutura química da celulose consiste em meros β -D-glicopiranosose, também chamados de unidades anidroglicose, conectadas por ligações β -1,4 glicosídicas, como mostrado na Figura 1 [17], [19]. Essas cadeias se alinham de forma orientada e se associam através de uma grande densidade de ligações de hidrogênio formando fibrilas elementares. Estas são estruturas fibrilares com fases cristalinas e amorfas intercaladas que tem comprimento, largura, formato e grau de cristalinidade variáveis dependendo do sistema biológico do qual participa [20]. As fibrilas elementares se unem em estruturas maiores chamadas de microfibras, as quais compõem as fibras celulósicas. A Figura 2 esquematiza essa estrutura hierárquica da celulose. Para manter uma estrutura fibrilar coesa e garantir as propriedades mecânicas desejadas, as microfibrilas vegetais, além das fibrilas elementares de celulose, também são compostas por hemicelulose e lignina, como mostrada na Figura 2 [17], [19]–[23].

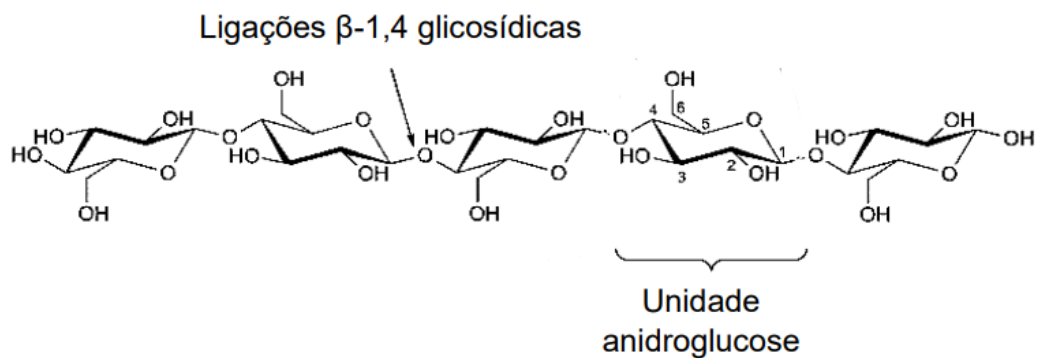


Figura 1: Estrutura Química da Celulose. Adaptado de [19].

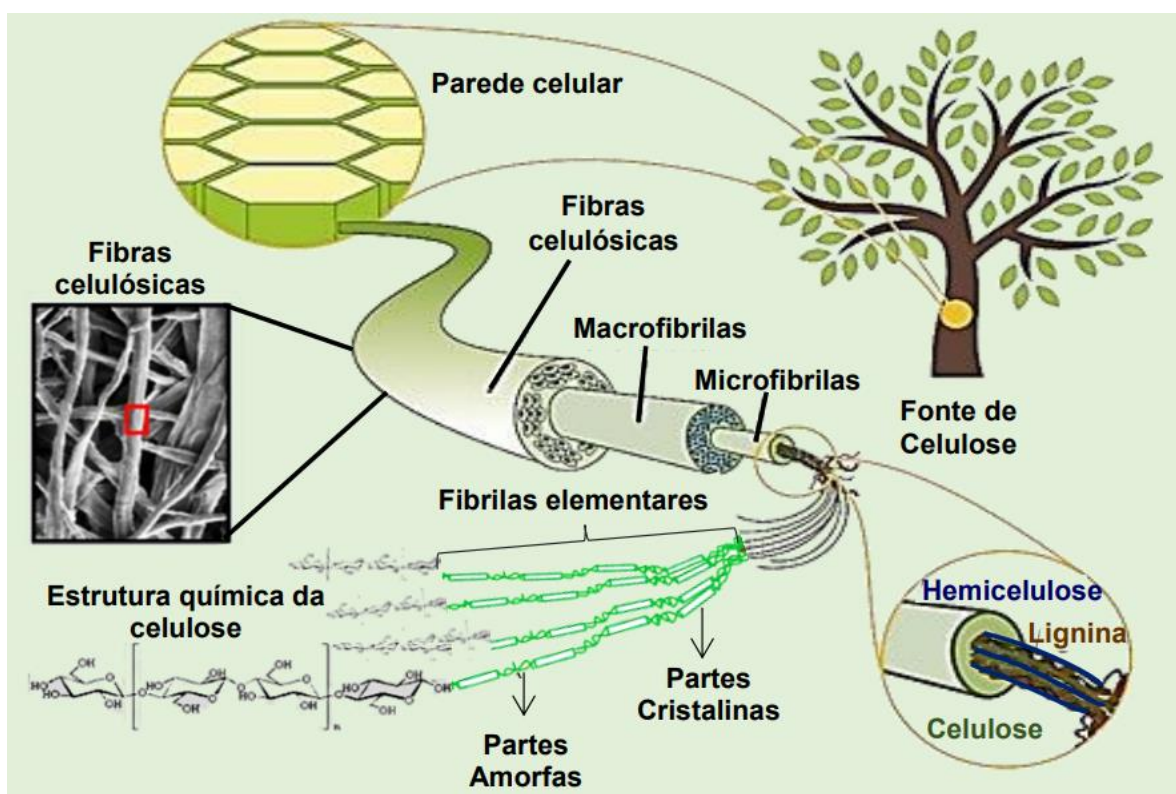


Figura 2: Estrutura das fibras de celulose. Adaptado de [21]–[23].

A extração da celulose pode ser feita de duas formas: *top-down* ou *bottom-up*. Os processos de *top-down* consistem na retirada da celulose de alguma estrutura

biológica já existente, como árvores e algas. Os processos *bottom-up* consistem na produção induzida de celulose a partir de um organismo, como a produção da celulose bacteriana [18], [22].

A extração da celulose vegetal se dá a partir da destruição da estrutura hierárquica da fibra lignocelulósica (Figura 3). Um exemplo de um processo extensamente usado para a extração de celulose da madeira, por exemplo, é a de extração alcalina e branqueamento. Esse processo consiste na adição da madeira em uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) aquecida a 80°C. Posteriormente é lavada com água e submetida ao processo de branqueamento, em uma solução tampão de cloreto de sódio (NaClO₂). Ambas as etapas têm como objetivo eliminar de forma eficaz as substâncias que não sejam a celulose, isso inclui a hemicelulose, a lignina, a pectina e as ceras presentes na estrutura celular do vegetal. O resultado é a polpa vegetal, uma suspensão de celulose em meio aquoso [22].

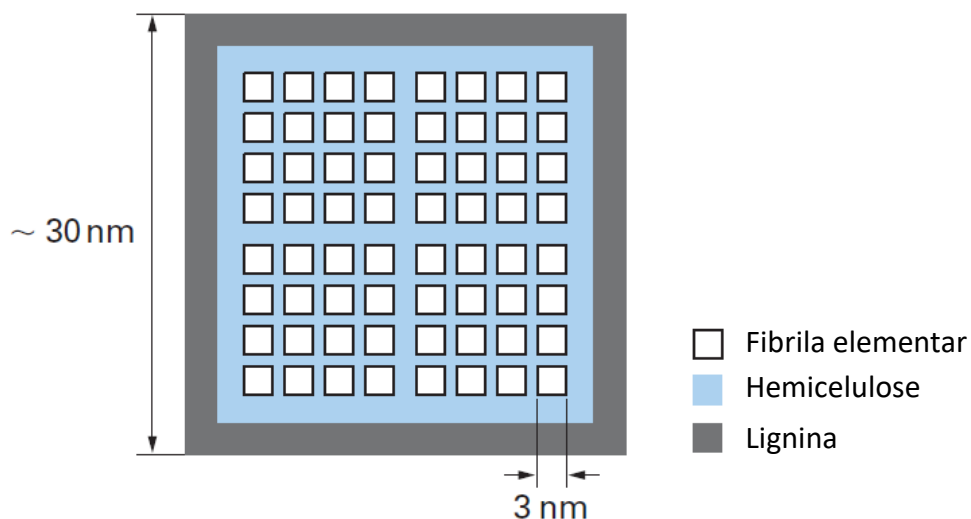


Figura 3: Esquema da estrutura das microfibrilas lignocelulósicas. Adaptado de [20].

Apesar da fonte de celulose mais comum ser a vegetal, a celulose pode também ser extraída de algas ou excretadas por bactérias [24]–[27]. Como a estrutura da celulose muda com a fonte biológica, cada uma apresenta propriedades

únicas que podem ser exploradas para diferentes aplicações. A celulose bacteriana, por exemplo, tem alta pureza, alta cristalinidade e é obtida em forma de tecido não-tecido, o que a faz uma ótima candidata para aplicações médicas, como curativos que incentivam a recuperação de tecido epitelial [27], [28]. Mais detalhes sobre a celulose bacteriana e tecidos não-tecidos serão comentados posteriormente nesta proposta de trabalho.

A grande quantidade de grupos -OH presentes na estrutura permitem que uma densidade grande de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares se formem, garantindo alta coesão entre as moléculas (Figura 4). As cadeias intimamente ligadas geram um alto empacotamento da estrutura, o que favorece a formação de estruturas cristalinas e desempenho mecânico notável. Entre esses grupos hidroxilas, um é álcool primário (ligado ao carbono C6) e dois são secundários (ligados aos carbonos C2 e C3). O grupo hidroxila do álcool primário é bastante reativo, sendo, de forma geral, o foco principal para a funcionalização da celulose. Mas as outras duas hidroxilas também são susceptíveis a reações químicas para a modificação química desejada [18]. Essa grande quantidade de grupos hidroxilas também justificam a intensa hidrofiliabilidade da celulose.

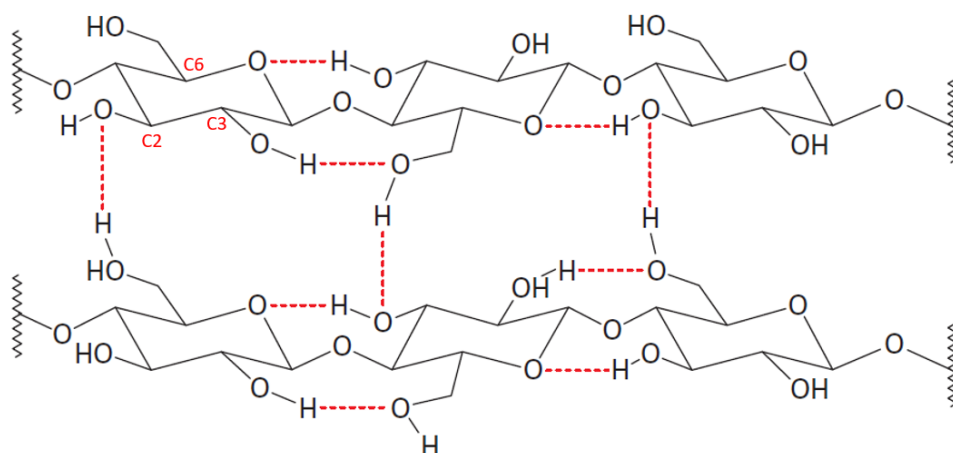


Figura 4: Esquema de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares da celulose [20].

2.1.1. Nanofibrilas de Celulose (NFCs)

As nanofibrilas de celulose têm um grande potencial de aplicações tecnológicas por apresentarem uma de suas dimensões na escala nanométrica e ser de fácil acesso e obtenção.

A celulose vegetal, como obtida a partir das polpas, é um material mais grosseiro e ainda não apresenta essas dimensões. Para atingi-las é necessário submeter a polpa a processos de desestruturação. Esses processos, conhecidos como fibrilação ou desfibrilação, têm como objetivo quebrar as ligações de hidrogênio intermoleculares de celulose para que as fibras micrométricas se desassociem em fibras nanométricas. A *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI) propôs em um documento de padronização de definições técnicas de fibras de celulose (TAPPI WI3021) que diz que o material é considerado microfibrila de celulose (MFC) quando as dimensões individuais devem ser de larguras entre 10 e 100 nm e comprimento entre 0,5 e 50 μm , e nanofibrila de celulose (NFC) quando as dimensões são de larguras entre 5 e 30 nm e razão de aspecto $L/D > 50$ [13]. A Figura 5 mostra um exemplo da estrutura das NFCs.



Figura 5: Micrografia de NFC obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [22].

Alguns dos processos de fibrilação mais usados são a homogeneização sob alta pressão (microfluidizadores), fibrilação por cisalhamento mecânico (discos de moagem, TURRAX) e ultrassom de alta intensidade [13], [18], [20]. Esses processos são geralmente feitos com a celulose em meio aquoso para que as estruturas nanofibrilares formadas sejam envoltas por água e não voltem a se conectar com facilidade novamente.

A hidrofiliabilidade da celulose associada à alta área superficial das MFCs e NFCs, garantem que esses materiais sejam intensamente higroscópicos. Essa propriedade permite a produção de materiais notáveis como os hidrogéis, que são capazes de conter até mil vezes seu peso seco de água sem se desintegrar [29].

2.1.2. Celulose Bacteriana (CB)

Como comentado anteriormente, a celulose pode ser obtida também através da produção por bactérias, configurando um processo *bottom-up*. Bactérias não patogênicas como as do gênero *Komagataeibacter* da família *Acetobacteraceae*, como a espécie *K. xylinus*, são extensivamente usadas para a síntese e excreção da celulose [26]–[28], [30].

Para a produção da CB, a cultura de bactérias deve ser feita na presença de oxigênio e compostos que sejam fonte de carbono, como glicose e frutose, e fontes de nitrogênio, como o cloreto de amônio ou peptona [31]. A presença dessas substâncias é essencial, mas fatores como a concentração desses compostos, temperatura e pH do meio alteram a eficiência da produção de celulose pelas bactérias [31]–[34]. A Figura 6 esquematiza a biossíntese da CB a partir do metabolismo da glicose e da frutose [31].

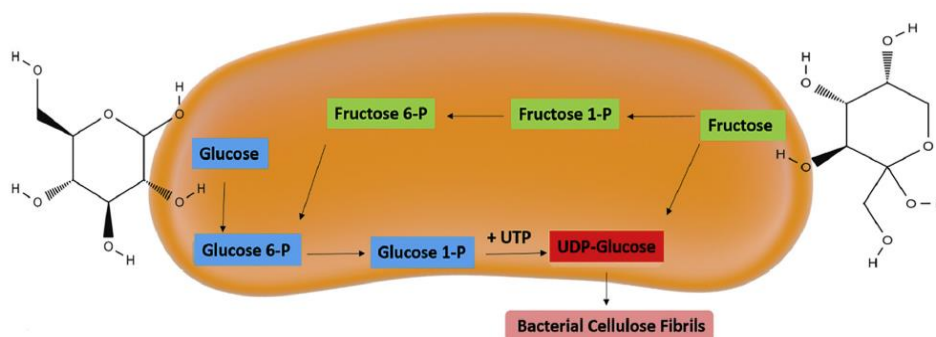


Figura 6: Esquema da produção de fibras de celulose através do metabolismo da bactéria *K. xylinus* em um meio rico em glicose e/ou frutose [31].

O objetivo dessas bactérias é a produção de uma película protetora na superfície do meio líquido onde a colônia é formada para garantir proteção contra radiação, organismos externos e evaporação precoce [28]. Porém, para garantir a oxigenação do meio, essa película precisa ser porosa. Sendo assim, a película celulósica produzida é um tecido não-tecido poroso formado por nanofibrilas de celulose com uma distribuição de diâmetros homogênea. A Figura 7 mostra a morfologia de um filme de celulose bacteriana como obtida a partir de uma colônia de *K. xylinus* [26].

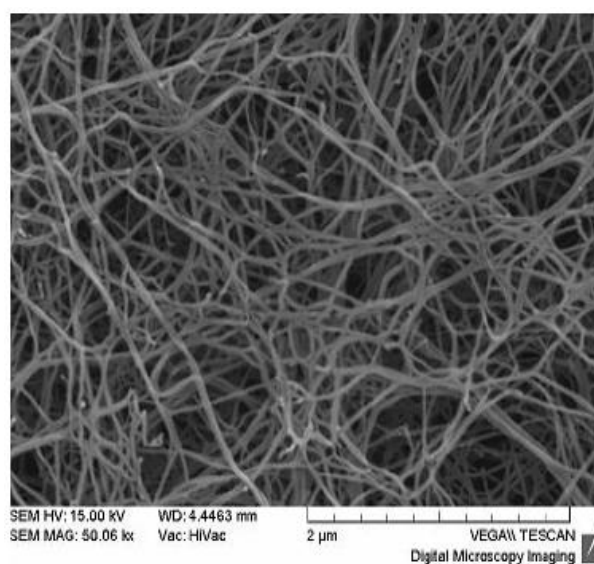


Figura 7: Micrografia de Microscópio Eletrônico de Varredura da morfologia de uma película de celulose bacteriana seca à 100°C por 2h [26].

A celulose bacteriana apresenta a mesma estrutura química que a celulose de fonte vegetal, mas morfologia distinta e ausência de lignina, hemicelulose e pectina em sua estrutura. Isso faz com que os únicos resíduos de produção da CB sejam microrganismos, nutrientes e resíduos metabólicos, que podem ser retirados do filme com facilidade com um banho de solução diluída de hidróxido de sódio (0,5%v NaOH) e água destilada [26]. Portanto, a alta pureza da CB é atingida com facilidade e é um dos seus aspectos mais interessantes, principalmente para aplicações médicas como curativos e implantes aprovadas por diversos órgãos de saúde pública como FDA e ANVISA [27], [28], [31].

2.1.3. Capilaridade e Hornificação da celulose

Como já comentado anteriormente, a celulose apresenta uma estrutura química polar que tem alta afinidade com a água, formando com ela ligações de hidrogênio. Tanto os processos de *bottom-up* quanto *top-down* tem como produto imediato a nanocelulose em meio aquoso devido à facilidade de dispersão das fibras de celulose nesse meio. Porém, para a obtenção de um filme de nanocelulose seco poroso, isso pode ser um obstáculo.

A alta afinidade da celulose com a água gera uma alta tensão superficial, fazendo com que a água tenha sempre a tendência de molhar a superfície das fibras de celulose. Sendo assim, a evaporação gradual da água da dispersão faz com que seu volume diminua, porém mantenha sempre a superfície das fibras molhadas. Isso faz com que a água gere uma força de aproximação intensa entre as fibras (estruturas de elevada área superficial) e permaneça como uma interface entre elas, o fenômeno da capilaridade. Portanto, quando a água é completamente evaporada, as fibras tendem a entrar em contato e se conectar por ligações de hidrogênio. Isso gera um empacotamento das fibras diminuindo a porosidade da peça seca. Um exemplo de produto com essas características é a folha de papel sulfite comum, sendo um filme maciço de celulose seca. Parâmetros como a temperatura de secagem, concentração de celulose e propriedades físico-químicas das fibras de

celulose afetam diretamente o comportamento das fibras durante a secagem dando origem a diferentes morfologias.

A Figura 8 mostra um desenho esquemático desse fenômeno de aproximação das nanofibrilas de celulose com a evaporação gradual da água devido à capilaridade.

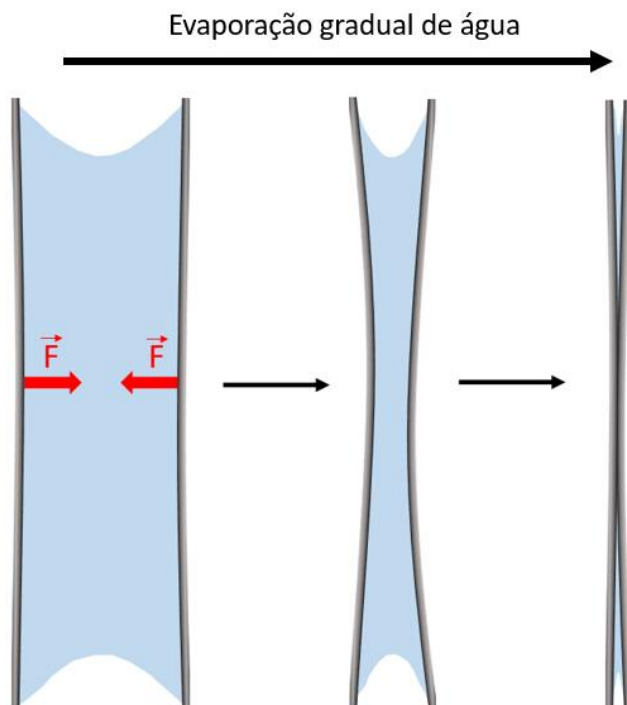


Figura 8: Desenho esquemático da aproximação das nanofibrilas de celulose por capilaridade devido à evaporação gradual da água. Fonte: autor.

A hornificação é um fenômeno de formação de uma alta densidade de ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose em alguns pontos de contato entre as fibras quando a interface aquosa é perdida durante a secagem. Essas ligações garantem alta coesão entre as fibras e impede que, em um novo contato com a água, as moléculas do solvente consigam penetrar nessa estrutura e afastar as fibras nesses pontos novamente [35]–[39]. Isso tem efeito direto na capacidade de retenção de água (*water retention value* – WRV), propriedade que indica a capacidade da celulose de reter água em sua estrutura com a eliminação de

excesso por centrifugação. Essa propriedade é frequentemente usada para determinar o grau de hornificação de uma membrana de celulose a partir da WRV da celulose (Equação 1) antes e depois da secagem, e posterior cálculo do grau de hornificação comparando os valores de WRV obtidos (Equação 2) [36], [37].

$$WRV [\%] = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100$$

Equação 1: Cálculo da capacidade de retenção de água a partir da massa de celulose úmida centrifugada (m_1) e a massa da celulose seca [37].

$$Hornificação [\%] = \frac{WRV_0 - WRV_1}{WRV_0} * 100$$

Equação 2: Cálculo da hornificação de uma peça a partir da capacidade de retenção de água antes da secagem (WRV_0) e depois da secagem (WRV_1) [36].

A Figura 9 ilustra esse fenômeno mostrando que quando a celulose seca entra novamente em contato com a água, alguns segmentos das cadeias de celulose são capazes de formar novamente a interface de água, enquanto outros segmentos permanecem com as ligações de hidrogênio [40].

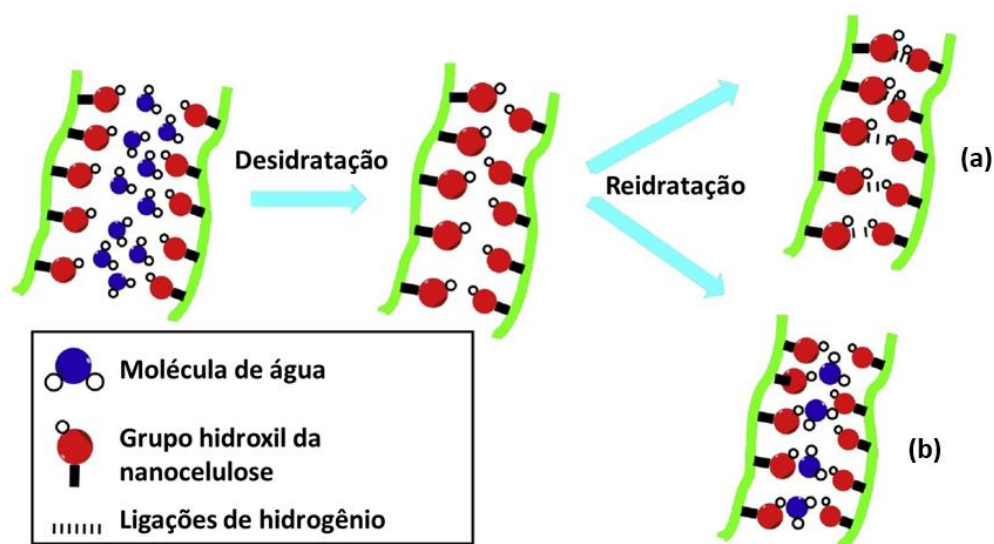


Figura 9: Esquema ilustrativo do processo de hornificação da celulose mostrando as etapas de desidratação e reidratação da celulose, mostrando (a) segmentos hornificados e (b) segmentos reidratados. Adaptado de [40].

Esse fenômeno pode ser prejudicial na recuperação das fibras nanométricas individuais, mas pode ser muito benéfico, por exemplo, na produção de filtros para meios aquosos. Quando o filme de celulose já foi seco e, portanto, sofreu hornificação, esse filme pode ser inserido em meio aquoso novamente e manter sua estrutura coesa, sem ocorrer a dissolução, fazendo com que seja possível sua utilização como filtro nesse meio [3]–[5], [41]–[43].

2.2. Filtros por exclusão de tamanho

Segundo Sutherland e Purchas [44] “meio filtrante é qualquer material que, sob condições de uso, é permeável por um ou mais compostos de uma mistura, solução ou suspensão, e é impermeável aos demais componentes”. Filtros por exclusão de tamanho, por sua vez, fazem esse papel agindo como uma barreira física composta por uma estrutura com poros menores que as partículas dos componentes a serem retidos.

Filtros como esses podem ser feitos de diversos materiais com diferentes morfologias. Filtros cerâmicos, por exemplo, são extensivamente utilizados desde aparatos laboratoriais de pequena escala até em sistemas de tratamento de água. Esses filtros usufruem da facilidade de obter materiais cerâmicos de alta porosidade a partir do controle sobre a sinterização do material. Os polímeros, por sua vez, são frequentemente utilizados para a produção de meios filtrantes tecidos e tecidos não-tecidos (TNT), devido a facilidade de produção de fibras de diâmetros reduzidos.

A distinção entre tecidos e tecidos não-tecidos se dá a partir da forma na qual as fibras estão dispostas no material em questão. Tecidos apresentam uma disposição organizada e homogênea das fibras por toda sua extensão, geralmente pelo entrelaçamento perpendicular dos fios, sendo o fio um conjunto de fibras poliméricas.

Hutten [45] no “*Handbook of Nonwoven Filter Media*” define filtros de tecidos não-tecidos como sendo um tecido poroso composto por um arranjo aleatório de fibras ou filamentos cuja função específica é a de filtração e/ou separação de fases e componentes de um fluido sendo transportado através deste meio. Essa disposição aleatória das fibras faz com que seja possível a produção de filtros com poros de dimensões muito reduzidas.

A Figura 10 mostra um exemplo de micrografia de um material tecido e um não-tecido.

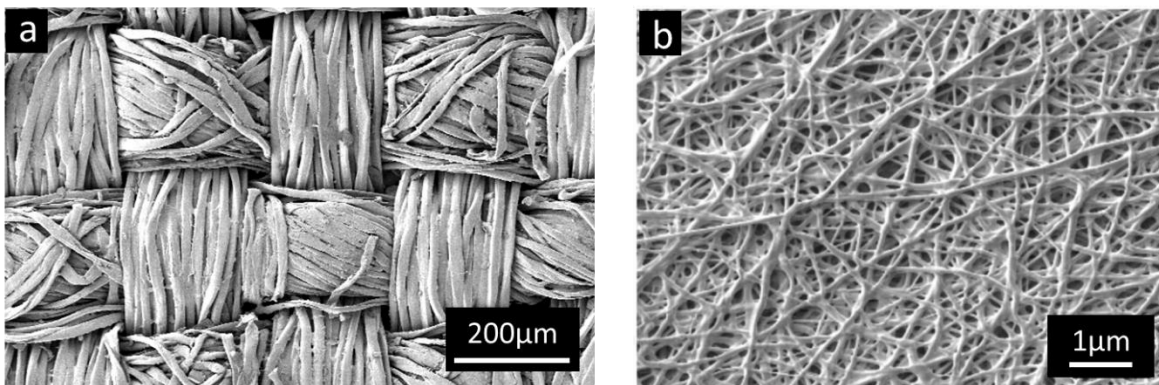


Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura de (a) tecido de camiseta; (b) tecido não-tecido de celulose bacteriana [28].

2.2.1. Filtros para aerossóis

Os filtros por exclusão de tamanho podem agir em diferentes fluidos tanto líquidos quanto gasosos. Os filtros para aerossóis, ou seja, peças para filtragem de partículas dispersas em meio gasoso, como o ar, tem diversas normas e regulamentações. Uma das mais difundidas mundialmente é a *Part 84 of title 42 of the Code of Federal Regulations* (42 CFR 84) da *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) dos EUA, a qual classifica filtros para aerossóis em três grupos distintos por uma letra, sendo ela N (não resistente a óleos), R (resistente a óleos) ou P (a prova de óleos), seguida pela eficiência mínima de filtragem para partículas de 300 nm de diâmetro. Por exemplo, a máscara facial classificada como N95 é composta por um filtro não resistente a óleo capaz de reter no mínimo 95% das partículas de 300 nm de diâmetro.

Outra classificação extensivamente utilizada é a da norma NBR 13698 que classifica peças semifaciais filtrantes (PFF), também conhecidas como máscaras faciais, em três categorias: PFF1, PFF2 e PFF3. Cada categoria exige uma penetração máxima de partículas e uma resistência máxima à respiração permitida, ou seja, uma queda de pressão máxima entre os dois ambientes separados pelo filtro durante o fluxo do fluido. Para equipamentos de leitura por espalhamento de luz, o tamanho de partículas utilizado nesta norma é a mesma da citada anteriormente sendo de um diâmetro médio de 300nm. As tabelas a seguir mostram os valores necessários para a classificação das PFFs.

Tabela 1: Classificação de peças semifaciais filtrantes (PFF) pela penetração máxima do aerossol de ensaio segundo a norma NBR 13698.

Classe do filtro	Penetração máxima do aerossol de ensaio [%]	
	Ensaio com cloreto de sódio com fluxo contínuo de ar de 95 L/min	Ensaio com óleo de parafina ou DOP com fluxo contínuo de ar de 95 L/min
PFF1	20	20
PFF2	6	6
PFF3	1	1

Tabela 2: Classificação de peças semifaciais filtrantes (PFF) pela máxima resistência permitida (máxima queda de pressão) segundo a norma NBR 13698.

Classe do filtro	Máxima resistência ou queda de pressão permitida [Pa]		
	Inalação		Exalação
	Fluxo de ar contínuo de 30 L/min	Fluxo de ar contínuo de 95 L/min	Fluxo de ar contínuo de 160 L/min
PFF1	60	210	300
PFF2	70	240	300
PFF3	100	300	300

Outra norma bastante utilizada para a classificação de filtros é a norma EN 14683, referente às máscaras faciais para uso médico na Europa. Esta, diferente da norma NBR 13698, estipula uma normalização da queda de pressão dos filtros pela área exposta na análise. Assim, independente das dimensões do porta amostras do equipamento utilizado, os valores podem ser comparados devido à normalização. Portanto, esta será a norma utilizada neste projeto para a análise da queda de pressão, enquanto as outras duas serão utilizadas para a categorização dos filtros em relação à eficiência de coleta de partículas.

Tabela 3: Classificação das máscaras faciais para uso médico da norma EN 14683.

Teste	Tipo I	Tipo II	Tipo IIR
Eficiência de filtração de bactérias [%]	≥ 95	≥ 98	≥ 98
Queda de pressão [Pa/cm ²]	< 40	< 40	< 60
Resistência à respingos [kPa]	-	-	$\geq 16,0$

Os filtros comerciais mais utilizados para essa aplicação, como N95 e PFF2, são filtros de TNT feitos a partir de algodão, polipropileno, poliéster, PVDF ou uma mistura entre eles. Enquanto o algodão já é obtido em uma estrutura fibrilar, o polipropileno e o poliéster precisam ser submetidos a um processo de *melt spinning* (fiação no estado fundido) para a manufatura de filamentos de diâmetros reduzidos para a produção dessas peças [46]–[51]. O *electrospinning* (eletrofiação) também é um processo muito usado para a produção de tecidos não tecidos com materiais que apresentam maior dificuldade de serem processados por *melt spinning*, como o PVDF [52]–[55].

2.2.2. Filtros de celulose

Filtros de celulose já são produtos frequentemente utilizados para filtragem em meio aquoso [3]–[5], [41]–[43]. O filtro de café, por exemplo, inventado por Mellita Bentz em 1908, é um produto utilizado diariamente em todo mundo. Porém, esses filtros comerciais apresentam distribuição de tamanho de poros grosseira, o que incentivou diversos pesquisadores pelo mundo a desenvolverem filtros de celulose capazes de reter partículas nanométricas.

Tanto para os meios gasosos quanto líquidos, a morfologia dos filtros de nanofibrilas de celulose é típica, sendo um tecido não-tecido disposto em camadas. Essas características estruturais são convenientes para o uso desse material como

filtro uma vez que é possível a obtenção de poros na escala nanométrica e as diversas camadas obtidas agem sinergicamente como barreiras entre as superfícies. Em outras palavras, por haver uma distribuição de tamanhos de poros, uma partícula pode penetrar um poro superficial, porém será retida em um poro de menor tamanho nas camadas internas do filtro. A Figura 11 mostra um exemplo da morfologia comentada em uma amostra obtida por Gustafsson (2018), denominada “*mille-feuille*” que se traduz do francês para “mil folhas”, devido às suas diversas camadas. A Figura 12 algumas micrografias de partículas de diversos tamanhos retidas em um filtro de nanofibrilas de celulose num processo de filtração em meio aquoso.

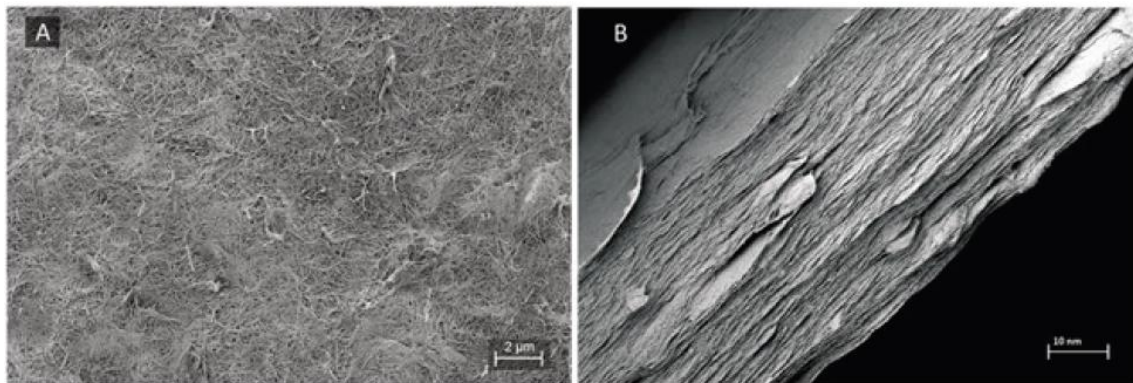


Figura 11: Imagens de MEV de um filtro "*mille-feuille*" de nanofibrilas de celulose de alga: (A) visão superior mostrando a morfologia de tecido não-tecido; (B) visão da seção transversal mostrando a estrutura de camadas [4].

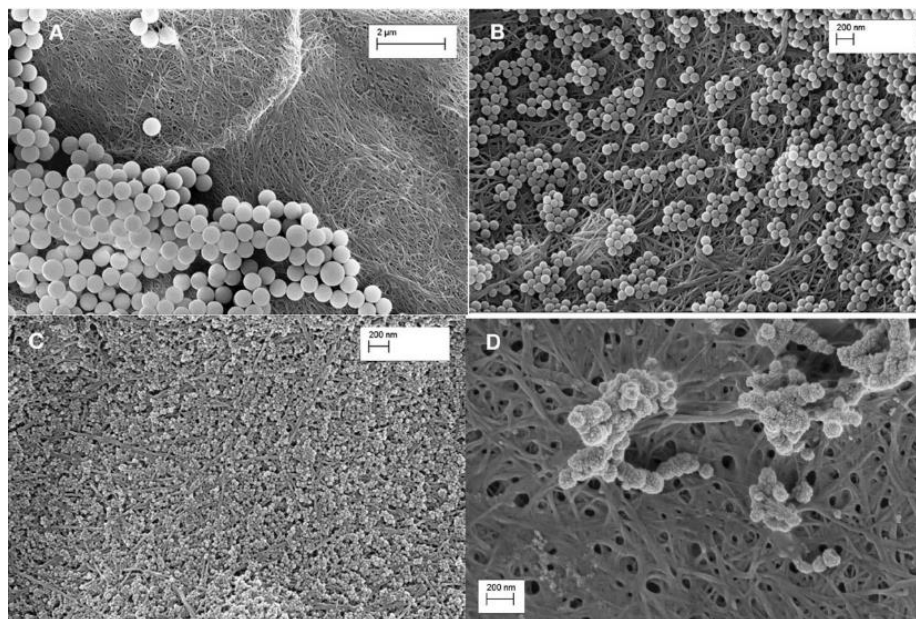


Figura 12: Imagens de MEV de um filtro de nanofibrilas de celulose da alga *Cladophora Algae* retendo as seguintes partículas: (A) partículas de PS de 500nm; (B) partículas de PS de 100nm; (C) partículas de PS de 30nm; (D) vírus da gripe suína (SIV) [56].

O filtro “*mille-feuille*” foi feito utilizando a celulose da alga *Cladophora Algae* e foi produzido com o intuito de ser utilizado na manufatura de medicamentos para impedir a contaminação por microrganismos e vírus. Para isso, produziu uma dispersão diluída de celulose em água deionizada, desfibrilou em ultrassom (750W; 20 kHz) a 70% de amplitude por 20 minutos e filtrou a dispersão em uma membrana (Durapore; 0,65 μm DVPP). Após um curto tempo de secagem em temperatura ambiente para eliminar o excesso de água, o filtro foi retirado da membrana filtrante e seco em prensa a 80 °C por 60 minutos. O filtro produzido tinha tamanho de poro entre 10 e 25nm e conseguiu reter de forma eficaz vírus com tamanhos tão pequenos quanto 18-20nm. Apesar de apresentar resultados extraordinários, só foi reportado o uso deste filtro em contato com solvente polar, preferencialmente água [4].

Outro ponto importante notado por Gustafsson é que na produção do “*mille-feuille*” a temperatura e o tempo de secagem que as membranas são submetidas tem influência direta no tamanho e distribuição dos poros pelo filtro [57]. Por este

motivo, quando a celulose está sendo utilizada para a produção de um filtro, é importante praticar uma pequena varredura de temperaturas e tempos de secagem para verificar o seu comportamento. Isso se deve ao fato de que cada celulose apresenta um comportamento diferente, já que propriedades como a cristalinidade e dimensões das fibrilas dependem diretamente da sua fonte e do processo de extração utilizado.

Para a aplicação de filtros de celulose para meio gasoso a capilaridade e a hornificação, consequências da retirada da água da celulose, precisam ser mitigadas. Além da funcionalização e modificação química da celulose, processos como a liofilização e o *electrospinning* (eletrofiação) são frequentemente usados para evitar a hornificação da celulose na secagem e obtenção de filtros que geram menores quedas de pressão [8]–[12][58][59]. Balgis et al. (2017) reportou um filtro feito por um compósito de PVP e celulose a partir de *electrospinning* que apresentou uma queda de pressão tão baixa quanto 17 Pa e eficiência de coleta de partículas de 300-500nm de 86,4%. Lu et al. (2018) produziu um filtro de nanofibrilas de celulose na presença de terc-butil acrilato (TBA) utilizando um liofilizador que apresentou queda de pressão de aproximadamente 100 Pa com uma eficiência de retenção de partículas de 300nm de 99%. Apesar dos resultados serem promissores, é importante ressaltar que esses processos têm alto custo agregado e são de difícil adaptação para produção em escala industrial.

Os jornais digitais Interesting Engineering e QUT News publicaram notícias em 2020 sobre filtros capazes de filtrar partículas entre 100 e 300 nm, utilizando a celulose como matéria prima e com preço competitivo para o mercado [60], [61]. Um dos filtros sendo produzido pelo Dr. Thomas Rainey da Queensland University of Technology, e outro sendo produzido por pesquisadores da EPFL e Empa na Suíça. Este segundo, de acordo com a notícia, foi produzido através do processo de eletrofiação e, além de boa eficiência de coleta, apresenta propriedades óticas que tornam o filtro entre translúcido e transparente. Algo inédito na área. Porém, nenhuma outra notícia ou artigo foi publicado desde então sobre esses produtos e, portanto, não serão comentados a fundo neste documento.

Sabendo da influência negativa dos fenômenos da capilaridade associada à hornificação da celulose, existe a necessidade de explorar processos diferentes como o *eletrospinning* e a liofilização para a obtenção de filtros de celulose funcionais. Mas, como esses processos não são adequados para a produção em escala industrial, houve a necessidade de encontrar processos alternativos para atingir resultados similares. Como uma alternativa foi eleita a utilização de agentes de expansão, com o intuito de evitar a contração da estrutura e colapso dos poros durante a secagem com a liberação simultânea de gases que tendem a expandir a estrutura.

2.3. Agentes de expansão

Agentes de expansão são substâncias capazes de produzir estruturas celulares em materiais que passam por um processo de endurecimento ou de transição de fase, como polímeros e metais. De forma geral, a partir da temperatura de decomposição do agente de expansão em questão, esta substância gera gases que tendem a ocupar um maior volume, expandindo a estrutura do material de forma localizada [62].

Eles são extensivamente usados para a produção de espumas, materiais tecnologicamente muito explorados devido a algumas propriedades características como baixa densidade, baixa condutividade térmica e elétrica, e ótima relação resistência mecânica/peso. Essas propriedades estão diretamente ligadas à microestrutura da espuma, ou seja, o tamanho e a distribuição dos poros, e se são poros de células abertas ou fechadas. A primeira denomina células que se conectam entre si ao longo da estrutura, enquanto a segunda denomina células que não se conectam [63].

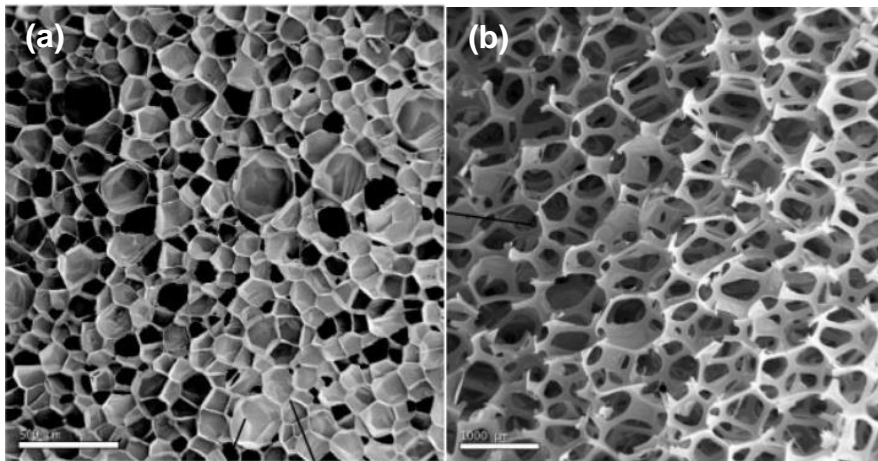


Figura 13: Microestrutura típica de uma poliolefina expandida (a) com células fechadas e (b) com células abertas [63].

Espumas de células abertas podem gerar materiais que permitem a passagem de fluidos de uma superfície do material até a outra. Por isso, agentes de expansão podem ser usados para a produção de peças filtrantes também, o que os torna uma boa ferramenta para este projeto.

2.3.1. Azodicarbonamida (ADC)

A Azodicarbonamida (Figura 14) é um agente de expansão muito usado para a produção de espumas em termoplásticos e borrachas, e na indústria alimentícia para a produção de pães e bolos [64]. Isso ocorre porque ela gera uma alta produção de gases em sua decomposição térmica e, ao mesmo tempo, tem baixo custo e alta oferta no mercado [65]. Em sua estrutura original é um pó amarelo e, após a decomposição térmica, os resíduos sólidos formam um pó branco.

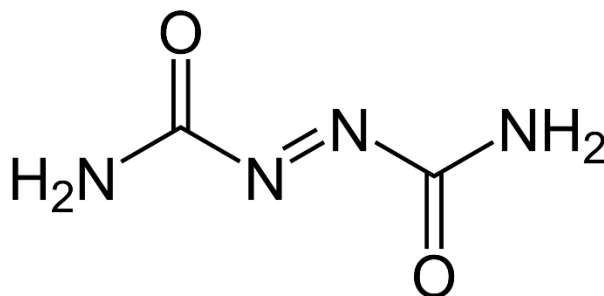


Figura 14: Estrutura química da Azodicarbonamida (ADC).

A decomposição térmica da ADC ocorre em aproximadamente 200°C e tem produtos gasosos (nitrogênio, monóxido de carbono), sólidos (biureia, semicarbazida e urazole) e sublimados (ácido isocianúrico e ciamelida) [62], [64], [65].

Foi reportado na literatura que a quantidade de resíduos sólidos que a ADC pode gerar após seu processo de degradação térmica pode chegar até a 41 %m. É um valor bastante elevado dependendo da massa da matriz que será utilizada. Pode gerar uma contaminação indesejada no material [65].

A solubilidade da ADC em água é de 35 mg/L. Este valor é muito baixo e leva à conclusão de que este agente de expansão em água gera uma suspensão. Isso torna o processo de filtração uma rota possível para a separação da água e da ADC [62].

No contexto do impacto ambiental gerado pelas máscaras faciais e necessidade de uma linha de produção nacional desses EPI's observados durante a pandemia da COVID-19, o desenvolvimento de filtros biodegradáveis de celulose se mostra uma excelente solução. A capacidade da celulose de produzir tecidos não-tecidos junto ao auxílio de aditivos, como surfactantes e agentes de expansão, tem grande potencial para atingir o objetivo evitando a utilização de processos de difícil escalação para o ambiente industrial e custos acessíveis.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para a produção de filtros a partir da celulose bacteriana foram produzidas membranas de CB em meio aquoso na UNIARA, localizada em Araraquara, com o auxílio do Prof. Dr. Hernane Barud.

Para a obtenção dos filtros a partir de celulose vegetal, será utilizada Celulose Microfibrilada, uma suspensão aquosa de celulose com concentração de 3,7 %m (~39 g/L) gentilmente doada pela Suzano S.A.

Com o intuito de diminuir o efeito da hornificação, o surfactante utilizado foi o Tween-80 (Polissorbato) PS (CAS 9005-65-5) da marca Êxodo.

A Azodicarbonamida, utilizada como agente de expansão, foi obtida da HPL Additives (CAS 123-77-3, lote 2021/CBA/109/623, temperatura de decomposição 200 ± 3 °C).

3.2. Métodos

3.2.1. Caracterização morfológica das nanofibrilas de celulose vegetal

A caracterização morfológica das nanofibrilas de celulose vegetal e foi feita através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um equipamento Tecnai G²F20 FEI-TEM a 200 kV do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

A nanocelulose foi dispersa em água deionizada até a concentração de 0,025 g/L, misturada com o auxílio de um agitador magnético por 40 minutos e desfibrilada em ultrassom (potência de 1000W e frequência de 20 kHz) em 70% de amplitude por 10 minutos. Uma gota dessa dispersão foi depositada em uma grade de cobre de 200 mesh recoberta por carbono, molhada com uma gota de acetato de uranila para contraste e seca em temperatura ambiente por 48 horas. Foram obtidas 10

imagens de MET de cada amostra e foram feitas 10 medidas de diâmetros das nanofibrilas em cada imagem com o software ImageJ.

3.2.2. Produção das membranas de celulose vegetal

3.2.2.1. Produção de membranas de celulose vegetal sem agente de expansão

Uma suspensão de celulose de 2L com concentração de 0,5 %m foi produzida utilizando a polpa de celulose da Suzano. Foi adicionado 1ml de Tween-80 e, em seguida, a suspensão foi agitada em um Ultra-Turrax IKA T18 basic por 20 minutos a aproximadamente 7000 rpm. A suspensão foi mantida em agitação magnética por mais 24 horas para garantir a adsorção do surfactante e manter a celulose em suspensão.

Após o processo de adsorção do surfactante, o volume desejado de suspensão foi separado em um becker e submetido a um processo de filtração a vácuo em um sistema de filtração de bancada com um filtro de PVDF de poros de 220 nm. Após a filtração, a membrana de celulose úmida obtida foi separada do filtro de PVDF e levada diretamente para o processo de secagem desejado.

3.2.2.2. Produção de membranas de celulose vegetal com agente de expansão

A mesma suspensão comentada no item anterior foi produzida para a produção dessas amostras.

Após o processo de adsorção do surfactante, o volume desejado da suspensão foi separado em um becker e, posteriormente, a quantidade designada de ADC foi adicionada junto à suspensão. A mistura foi previamente misturada com uma espátula e submetida a cisalhamento intenso em Ultra-Turrax a aproximadamente 7000 rpm por 2 minutos para garantir uma boa mistura. A

suspensão pronta foi submetida ao mesmo processo de filtração comentado anteriormente e levada diretamente para o processo de secagem.

3.2.3. Produção de membranas de celulose bacteriana

O meio de cultura utilizado foi o meio HS, que consiste em uma solução de glicose, $MgSO_4$, KH_2POH , levedura, etanol e água. O meio de cultura e todas as ferramentas utilizadas foram esterilizadas em autoclave antes da inoculação.

A inoculação foi feita em uma câmara de fluxo devidamente higienizada adicionando as bactérias no meio de cultura com uma espátula. O meio inoculado foi distribuído de forma homogênea entre erlenmeyers e adicionados a uma incubadora BOD (*Biochemical Oxygen Demand*) à 28°C. Depois de aproximadamente 72 horas, os frascos foram retirados da incubadora BOD e colocados na geladeira até o processo de purificação.

As purificações das membranas foram feitas em banho aquecido com solução básica de 1 mol/L de NaOH por 40 minutos. Em seguida, foram lavadas com água destilada até que o pH retornasse para o neutro.

As membranas purificadas foram inseridas em um pote com etanol 99,8% para armazenamento até os processos de secagem.

3.2.3.1. Adição do agente de expansão na membrana de celulose bacteriana

Para introduzir o agente de expansão na celulose bacteriana, o processo mais simples é através da difusão.

Uma suspensão de água destilada com a concentração desejada de ADC foi preparada utilizando o Ultra-Turrax antes da adição da membrana, e, posteriormente, mantida sob agitação magnética constantemente. A membrana de celulose foi acomodada na suspensão de forma com que toda a superfície da membrana estivesse em contato com o fluido para facilitar a difusão. Após 48h, a

membrana foi retirada da suspensão, enxaguada com água destilada para tirar os excessos de ADC da superfície e levada para o processo de secagem em prensa aquecida.

3.2.4. Troca de solvente

O solvente padrão utilizado para a preparação das membranas foi água. Porém, para observar o comportamento de secagem da celulose em outros solventes, algumas membranas passaram por um processo de troca de solvente para etanol ou acetona.

Esse processo foi feito adicionando a membrana, sendo vegetal ou bacteriana, em um recipiente com o solvente desejado puro. As membranas foram mantidas nestes recipientes por aproximadamente 72h para garantir que houve a troca de solvente por todo o volume da membrana. Após isso, se necessário, o excesso de solvente foi retirado utilizando um tecido de algodão, e estavam prontas para o respectivo processo de secagem.

3.2.5. Processos de secagem

Tanto as membranas de celulose vegetal quanto as de celulose bacteriana foram submetidas a diversos processos de secagem para avaliar qual teria o melhor potencial para obter os filtros desejados. A seguir estão os processos utilizados.

3.2.5.1. Secagem em prensa aquecida

A prensa hidráulica aquecida foi utilizada para a realização dos processos de secagem. A diferença entre os processos foi principalmente a temperatura e o substrato utilizado para fazer a interface entre a amostra e a placa metálica da prensa. Os substratos utilizados foram:

- Tecido de algodão: um tecido de algodão grosso foi posicionado em cima e embaixo da membrana com o intuito de absorver o excesso de

solvente presente nas membranas durante o processo de secagem e permitir a saída de vapor;

- Kapton: dois filmes de kapton foram posicionados, um embaixo e um em cima da membrana;
- Molde metálico vazado: a membrana é posicionada no meio de dois moldes metálicos com uma abertura, o que permite a livre evaporação da água ou solvente e ao mesmo tempo mantém presa as membranas em sua periferia.

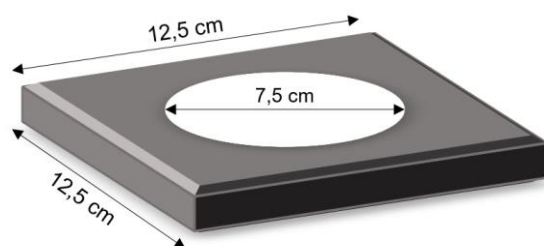


Figura 15: Modelo do molde metálico utilizado para a secagem das amostras de celulose.
Fonte: autor.

Todas as amostras contendo ADC foram secas nesse processo utilizando Kapton como substrato. Isso porque a temperatura necessária para que haja a decomposição do agente de expansão é de 200°C, temperatura acima do limite de operação de estufa. O Kapton foi utilizado como substrato por ser uma menor barreira contra o escape dos gases que se desprendem da ADC, e por ser um filme fino, que permite que o calor seja transmitido com facilidade para a amostra.

Também é importante pontuar que as amostras com o agente de expansão não têm um tempo de secagem definido. Quando há a decomposição térmica, um gás branco se desprende da amostra. Portanto, quando este evento acontecia durante a secagem, a amostra era rapidamente retirada da prensa aquecida porque o agente de expansão já havia agido. Além disso, a amostra estava seca, já que quando todo o volume entrou em equilíbrio térmico a 200°C para decompor a ADC, a água presente já foi evaporada.

3.2.5.2. Secagem em estufa

Uma estufa TECNAL TE-394/2 com circulação e renovação de ar foi utilizada, e as secagens foram sempre feitas a 100°C, tanto para evitar se aproximar da temperatura máxima de operação, quanto por não ser necessário, uma vez que essa temperatura é suficiente para evaporar a água. As secagens foram feitas sempre tentando manter a amostra tensionada para evitar ao máximo o empenamento devido à hornificação. Isso foi feito utilizando os moldes metálicos mencionados ou com as membranas apoiadas na parte de cima de um becker com um elástico mantendo seu perímetro tencionado nas bordas. Durante esse processo de secagem as membranas foram monitoradas visualmente e retiradas da estufa apenas quando estavam completamente secas. O que é possível uma vez que as membranas apresentam um aspecto translúcido quando úmidas e opacas quando secas.

3.2.5.3. Liofilização

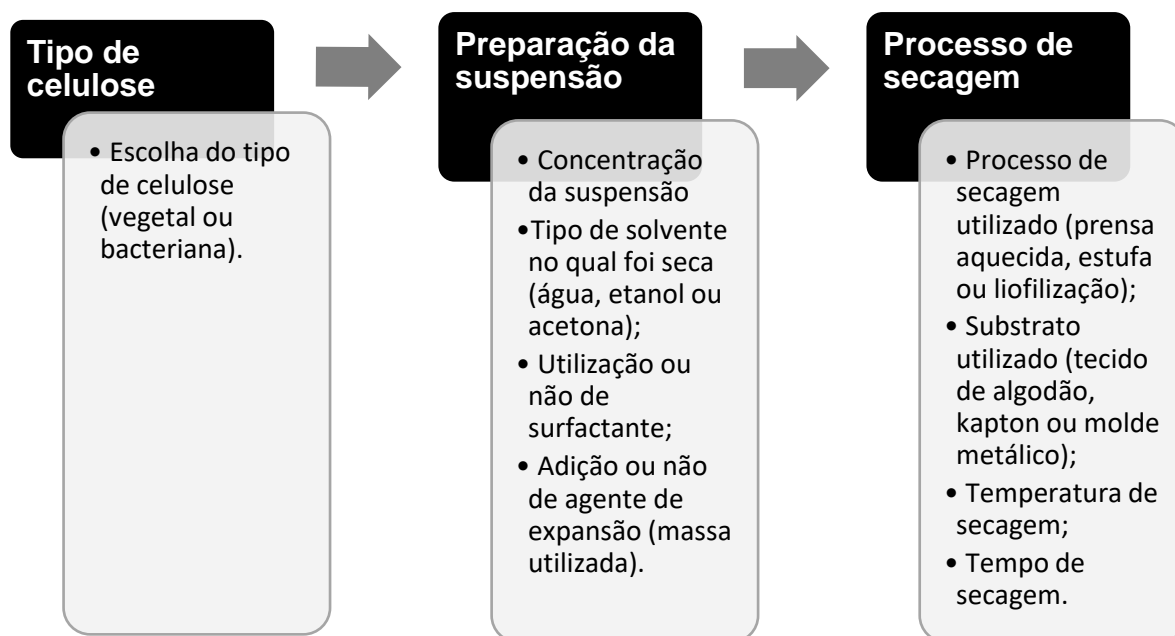
Esse processo foi feito utilizando o liofilizador presente no laboratório do Grupo de Pesquisa em Biopolímeros e Biomateriais (BioPolMat) situado na UNIARA em Araraquara.

Para o congelamento das amostras, estas foram inseridas em um congelador a -40°C por 24 horas. Congeladas, foram rapidamente transferidas para o liofilizador e mantidas sob o processo de secagem por 48 horas.

Quando finalizadas, foram posicionadas dentro de um dessecador até as posteriores análises.

3.2.6. Resumo das variáveis envolvidas

Observando todas as variáveis listadas, a seguir está um esquema que resume como elas estão dispostas na ordem em que são empregadas no processo.



A primeira etapa foi decidir qual tipo de celulose seria utilizado. A partir daí a suspensão pôde ser preparada. Para isso existem algumas variáveis como a massa de celulose e o tipo de solvente que será empregado. Além disso, aditivos que podem ser ou não adicionados como surfactante e agente de expansão em diferentes concentrações. Com essas variáveis definidas, a membrana pode ser preparada.

Com a membrana em mãos, o processo de secagem e os parâmetros devem ser decididos. Nesta etapa inclui decidir em que equipamento será feita a secagem, em qual substrato, qual a temperatura que será utilizada e quanto tempo será submetida à secagem. Depois de ajustar todos os parâmetros e submeter a amostra ao processo, o filtro produzido está pronto para ser caracterizado.

Devido à quantidade de variáveis envolvidas, a nomenclatura das amostras foi complexa e longa. Com o intuito de simplificar essa nomenclatura, a seguir estão os nomes e os processos envolvidos na produção de todas as amostras que serão discutidas com profundidade neste documento.

3.2.7. Amostras

Para as amostras obtidas pelas rotas de secagem sem agente de expansão, serão discutidas apenas duas amostras como exemplo geral da morfologia obtida, uma vez que os resultados foram homogêneos entre todas as amostras para a aplicação como filtros para aerossóis. Os nomes dessas amostras consistem no tipo de celulose e se a ADC foi adicionada ou não.

Tabela 4: Especificações das amostras sem o agente de expansão ADC.

Amostra	Tipo de celulose	Solvente	Processo de secagem	Substrato de secagem	Temperatura de secagem	Tempo de secagem
CV-S/ADC	Vegetal (100 ml de suspensão 0,5 %m com surfactante)	Água	Prensa aquecida	Kapton	100 °C	5 minutos
CB-S/ADC	Bacteriana (membrana)	Água	Prensa aquecida	Tecido de algodão	100 °C	5 minutos

As amostras secas com agente de expansão foram separadas em duas categorias, a amostra de celulose bacteriana e as amostras de celulose vegetal. A nomenclatura foi similar à mostrada anteriormente, focando no tipo de celulose e se há ou não agente de expansão nela.

Tabela 5: Especificações da amostra de celulose bacteriana com o agente de expansão ADC.

Amostra	Tipo de celulose	Solvente	Processo de secagem	Substrato de secagem	Temperatura de secagem	Tempo de secagem
CB-C/ADC	Bacteriana	Água	Prensa aquecida	Tecido de algodão	200 °C	~2 minutos

As amostras de celulose vegetal secas com agente de expansão foram as que obtiveram resultados mais importantes e, por isso, foram separadas cinco amostras para uma discussão mais detalhada dos resultados. Todas essas amostras foram obtidas a partir dos seguintes parâmetros:

- Tipo de celulose: celulose vegetal;
- Suspensão em água com surfactante em uma concentração de 0,5 %m;
- Processo de secagem: prensa aquecida;
- Substrato de secagem: Kapton;
- Temperatura de secagem: 200 °C;
- Tempo de secagem: suficiente para a degradação térmica da ADC.

Mantendo todas essas variáveis constantes, a diferença entre elas é o volume da suspensão de celulose utilizado e a massa de ADC utilizada em cada amostra.

Tabela 6: Especificações das amostras de celulose vegetal com o agente de expansão ADC.

Amostra	Volume de suspensão de celulose vegetal	Massa de ADC
CV-C/ADC-1	50 ml	1,5 g
CV-C/ADC-2	50 ml	2 g
CV-C/ADC-3	100 ml	2 g
CV-C/ADC-4	100 ml	3 g
CV-C/ADC-5	100 ml	4 g

3.2.8. Caracterização dos filtros

3.2.8.1. Eficiência de coleta de partículas e queda de pressão de ar

Para a análise de eficiência de coleta de partículas e queda de pressão de ar foi utilizado um sistema de testes de meios filtrantes presente no Laboratório de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar.

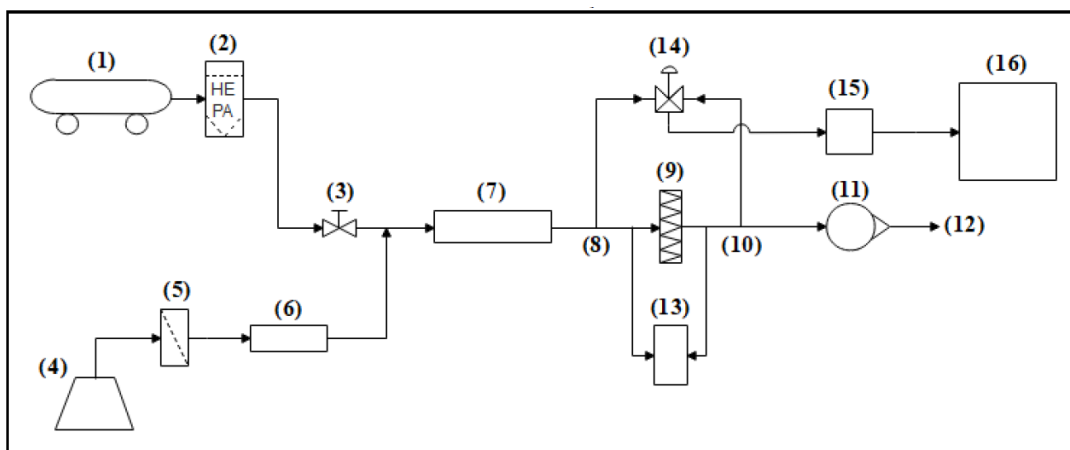


Figura 16: Esquema de funcionamento do sistema de testes de meios filtrantes do Laboratório de Controle Ambiental DEQ/UFSCar.

O compressor (1) fornece ar que é limpo por um filtro HEPA (2). A vazão de ar é controlada manualmente pela válvula (3) e medida pelo rotâmetro (11). As partículas de aerossol são geradas pelo gerador de aerossol (4), passam por um filtro de ar (5) e um secador (6) para eliminar partículas muito grandes e excesso de umidade. O ar com as partículas de aerossol passa por um neutralizador radioativo de Kr-85 (7) e, em seguida, passa pelo meio filtrante sendo analisado (9), pelo rotâmetro (11) e é expelido em seguida (12). A queda de pressão gerada pelo meio filtrante é medida por um manômetro digital (13). Através da válvula de 3 vias (14) o analista pode escolher se a contagem das partículas é feita a montante (8) ou a jusante (10) do meio filtrante. Independente do ponto de coleta, a amostra passa por um neutralizador radioativo de Am-241 (15) e, por fim, passa pelo contador de partículas (16).

A permeabilidade dos filtros foi determinada conforme a norma EN 14683. A norma prevê uma vazão de ar de 8L/min e define a permeabilidade do meio filtrante como sendo a queda de pressão registrada pelo manômetro dividida pela área da amostra em análise.

O gerador de aerossol utiliza uma solução de 0,1%p de DEHS (sebacato de dietil-hexilo) em álcool isopropílico e gera partículas de 25 a 333 nm de diâmetro. O

contador de partículas utilizado faz a contagem global das partículas e é capaz de contar partículas de determinado tamanho para uma análise pontual. Sendo assim, os resultados obtidos foram de eficiência de coleta global (partículas de 25 a 333 nm), eficiência de coleta de partículas de 100nm e eficiência de coleta de partículas de 300nm (norma NBR 13698). As amostragens foram feitas durante 60 segundos a montante e a jusante do meio filtrante e a eficiência de coleta foi calculada a partir da equação a seguir.

$$E_i = \left[\frac{\frac{N_{down_i}}{\left(\frac{N_{up_i} + N_{up_{i+1}}}{2}\right)}}{\frac{N_{down}}{N_{up}}} \right]$$

Equação 3: Equação da determinação da eficiência de coleta E_i de um meio filtrante.

E_i é a eficiência de coleta no ciclo i , N_{down_i} o número total de partículas a jusante do filtro amostradas no ciclo i , N_{up_i} o número total de partículas a montante do filtro amostradas no ciclo i e $N_{up_{i+1}}$ o número total de partículas a montante do filtro amostradas no ciclo subsequente ao ciclo i , N_{down} o número total de partículas a jusante do filtro amostradas sem o material filtrante na posição e N_{up} o número total de partículas a montante do filtro amostradas sem o material filtrante na posição. No caso da triplicata, considera-se 3 ciclos.

Os fenômenos de capilaridade e hornificação foram avaliados indiretamente a partir da queda de pressão obtida no ensaio, uma vez que causa um empacotamento da estrutura e redução na formação de poros, gerando maior queda de pressão.

Este foi o primeiro teste a ser feito nas amostras produzidas, pois se o material não se mostrou capaz de agir como filtro, não havia o intuito de continuar a caracterização.

3.2.8.2. Caracterização morfológica

Para a análise morfológica dos filtros foram feitas imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV) da superfície e do interior através de fratura criogênica. O equipamento utilizado foi um Phillips XL-30 FEG disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

A fratura criogênica foi feita manualmente após banho de nitrogênio líquido e o material foi posicionado em um porta amostras (*stub*) com a superfície de fratura voltada para cima. No mesmo porta amostras foi posicionada uma pequena tira da amostra para a análise da superfície. Em seguida as amostras foram recobertas com ouro e seguiram para a análise. Como o objetivo é apenas a análise topográfica da amostra, o modo de análise utilizado foi o de elétrons secundários (SE) em voltagem de 5 kV.

O principal objetivo da análise foi observar a morfologia obtida, na superfície e internamente, analisar as dimensões dos poros e observar qualquer elemento morfológico não esperado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização morfológica das nanofibrilas de celulose vegetal

Como descrito no item 4.2.1., as nanofibrilas de celulose vegetal da polpa utilizada foram analisadas através de 10 imagens obtidas em MET. A Figura 17 mostra duas das imagens obtidas e a Figura 18 o gráfico de distribuição de diâmetros de nanofibrilas obtido.

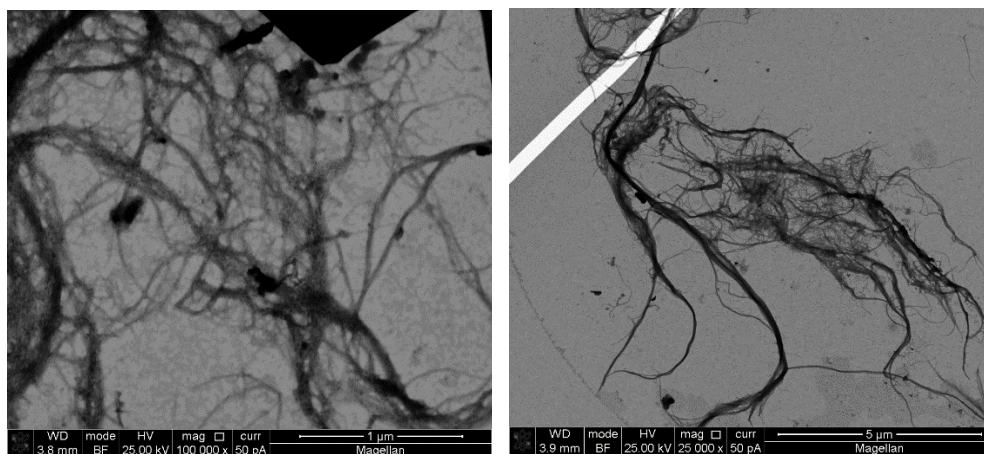


Figura 17: Micrografias da celulose vegetal microfibrilada da Suzano obtidas em MET em duas regiões diferentes da amostra.

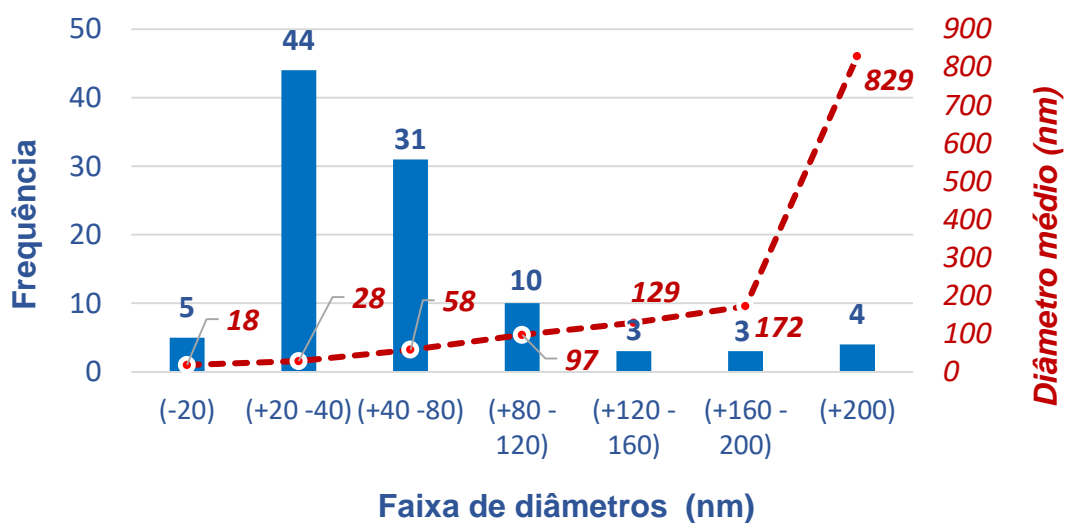


Figura 18: Gráfico de distribuição de diâmetros de nanofibrilas de celulose vegetal da polpa utilizada.

Por convenção, considera-se um elemento nanométrico aquele que tenha pelo menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm. A partir da análise feita, nota-se que a maioria das fibras presentes nesta polpa de celulose tem seus diâmetros contemplados nesta faixa de tamanho. Portanto, podemos considerar, de forma geral, que essa polpa é constituída por nanofibrilas de celulose.

4.2. Tabela de resumo

O atual projeto foi realizado com uma varredura extensa de processos com diferentes parâmetros para observar todas as possibilidades de produção de filtros a partir de celulose não modificada através da secagem.

Essa varredura consiste na combinação hierárquica das variáveis já comentadas anteriormente no item 4.2.6.

A primeira variável consiste em que tipo de celulose seria utilizada no teste. A seguir, as variáveis consideradas consistem em como a suspensão seria preparada e quais elementos seriam adicionados nela. Por fim, estão as variáveis relacionadas ao processo e os parâmetros utilizados na secagem.

Sendo assim, são muitos resultados para serem descritos um por um. A Tabela 4 foi feita com o intuito de resumir os resultados obtidos de forma sucinta para que possamos destacar apenas os resultados positivos.

Tabela 7: Tabela de resumo de resultados obtidos a partir de materiais e processos testados.

Tipo de celulose	Solvente utilizado	Processo de secagem	Kapton		Tecido de algodão						Kapton						Molde metálico								
			200°C		80°C		100°C		120°C		80°C		100°C		120°C		80°C		100°C		120°C				
			Aprox. 1 min	N/A	5 min	20 min	5 min	20 min	5 min	20 min	5 min	20 min	5 min	20 min	5 min	20 min	5 min	20 min	5 min	20 min	5 min	20 min			
Celulose Vegetal	Em água	Prensa aquecida Estufa	N/A																						
			N/A																						
	Em etanol	Prensa aquecida Estufa	N/A																						
			N/A																						
	Em acetona	Prensa aquecida Estufa	N/A																						
			N/A																						
	Liofilizador			N/A																					
				N/A																					
	Com ADC (Prensa aquecida à 200°C)																								
	Celulose Bacteriana	Em água	Prensa aquecida Estufa	N/A																					
				N/A																					
Em etanol		Prensa aquecida Estufa	N/A																						
			N/A																						
Em acetona		Prensa aquecida Estufa	N/A																						
			N/A																						
Liofilizador			N/A																						
			N/A																						
Com ADC (Prensa aquecida à 200°C)																									

Legenda:

- Resultados insatisfatórios
- Resultados promissores
- Resultados satisfatórios
- Teste não realizado (Não se Aplica)
- N/A

Os resultados dados como insatisfatórios significam que os filmes produzidos não permitiram uma vazão de ar mínima através de sua estrutura. Quando foram submetidas à análise de eficiência de coleta e queda de pressão, essas amostras apresentaram uma queda de pressão acima do limite de medição do manômetro do equipamento, que é de aproximadamente 500 Pa/cm². Como a queda de pressão recomendada pela norma é de 40 Pa/cm², podemos considerar que essas amostras agem como barreiras contra o fluxo de ar e não podem ser consideradas filtros. Isso se deve ao fato de que esses processos falharam em evitar ou diminuir o efeito da hornificação, resultando em uma estrutura com poros em potencial colapsados ou poros muito pequenos. Portanto, esses processos foram descartados como possíveis métodos de produção dos filtros desejados.

Sendo assim, apenas uma amostra de cada tipo de membrana avançou para a análise de imagens em MEV para ser tomada como exemplo da morfologia obtida para essas amostras. As micrografias a seguir são referentes às amostras CV-S/ADC e CB-S/ADC.

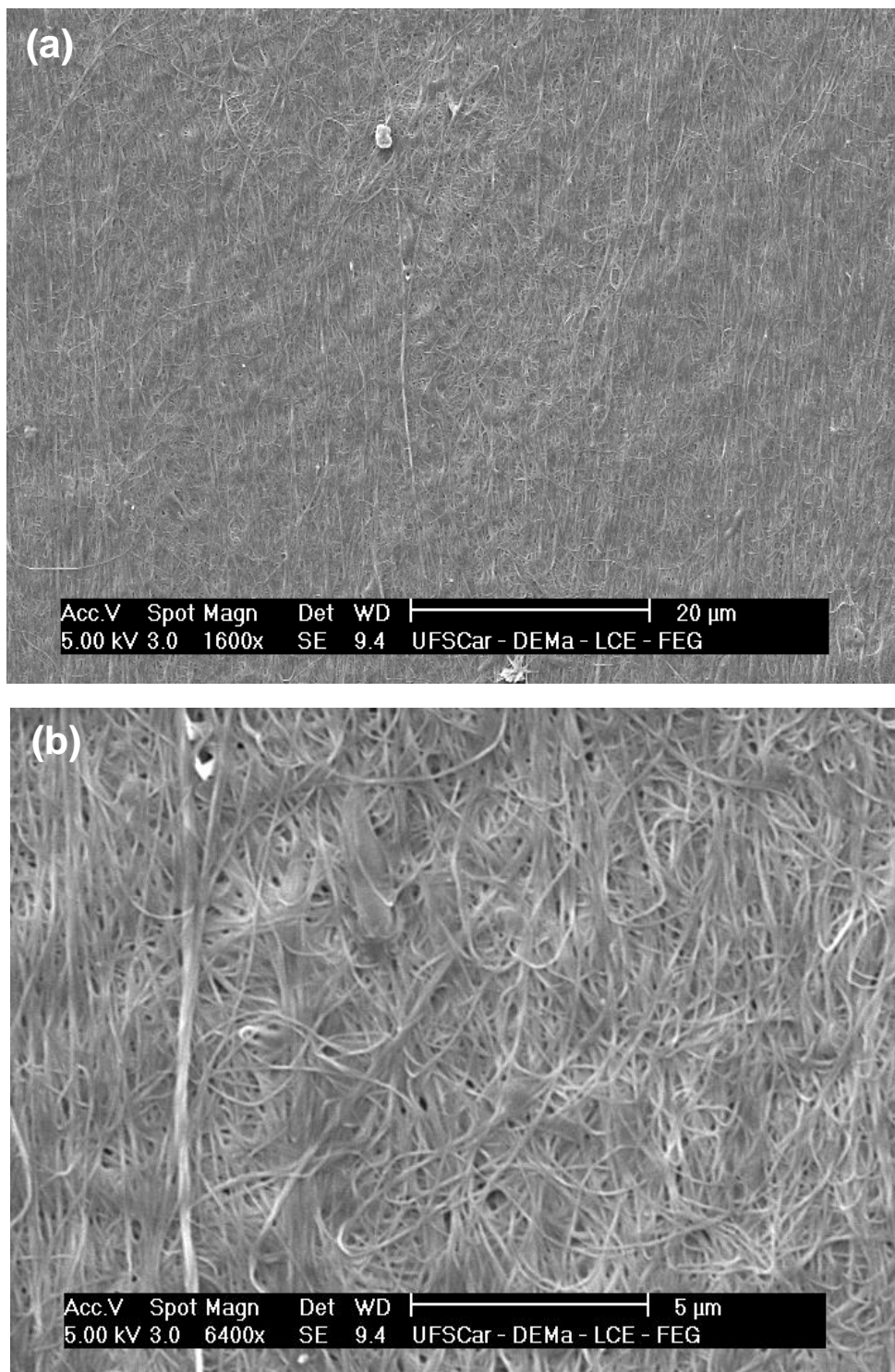


Figura 19: Imagens de MEV da superfície da amostra CV-S/ADC em duas magnificações (a) 1600x e (b) 6400x.

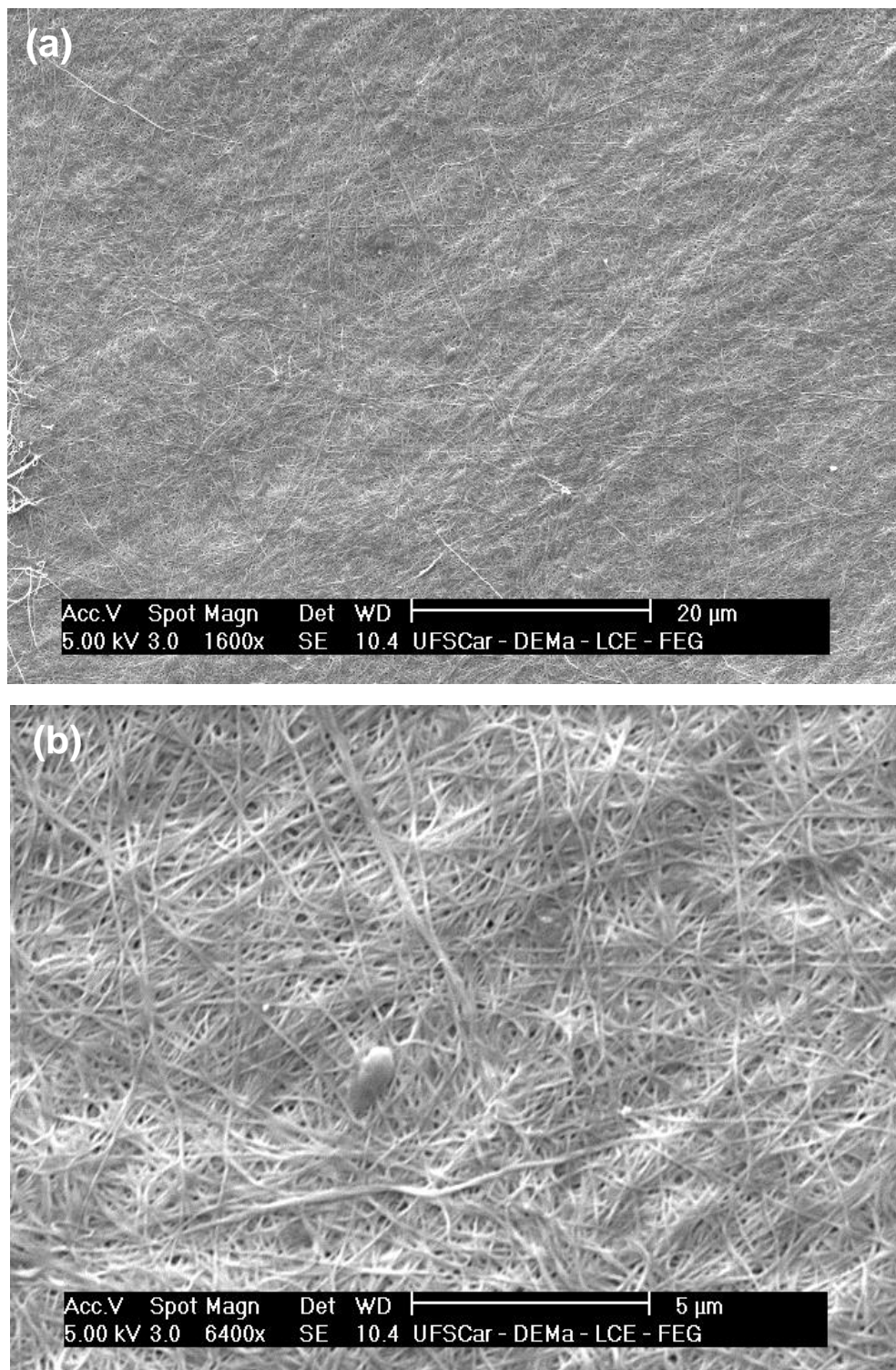


Figura 20: Imagens de MEV da superfície da amostra CB-S/ADC em duas magnificações (a) 1600x e (b) 6400x.

É importante ressaltar que a morfologia dessas amostras é similar à obtida pelo estudo feito por Gustafsson (2018) depois da secagem da celulose para as análises de imagem. Como o filtro apresentado por ele foi produzido para filtração de meio aquoso, conclui-se que a morfologia obtida não foi adequada para filtração de aerossóis, mas pode ser adequada para filtração em meio aquoso. Devido à afinidade da celulose com água, o meio aquoso expande a estrutura e faz com que as fibrilas se distanciem, uma vez que a água tem a tendência de molhar toda a superfície das fibrilas. Assim, há espaço para que a água flua através do filtro com facilidade e o material desempenhe bem seu papel. Portanto, a hornificação neste caso acaba não tendo influência negativa ao empregar esse material como filtro [4].

No caso deste projeto, o fluido que está em contato com o filtro, o ar, não gera o mesmo efeito de expansão da estrutura. Aqui a hornificação é pejorativa porque gera poros pequenos e escassos, ou seja, não tem dimensões que permitem o fluxo do ar, ainda mais se considerarmos a estratificação em camadas da morfologia, conforme já descrito sobre o filtro “*mille-feuille*” e mostrado na Figura 11. Sendo assim, mesmo apresentando uma morfologia similar ao reportado na literatura, o meio no qual o filtro está sendo empregado faz toda a diferença para o seu desempenho.

O processo de secagem em prensa da celulose bacteriana com ADC, a amostra CB-C/ADC, produziu uma membrana de celulose bacteriana bastante expandida. Esse comportamento leva a crer que a estrutura da membrana foi alterada devido à liberação de gases da ADC. Por isso, foi denominado como resultado promissor para a produção de filtros de celulose

A adição de ADC na membrana de celulose bacteriana é feita por difusão em solução, um processo demorado e que demanda a manipulação de diversas variáveis, como a concentração de ADC, tempo que a membrana é submetida à difusão, tamanho de partícula da ADC em suspensão e modo de preparo da membrana bacteriana. É um processo promissor, mas devido ao tempo escasso, a prioridade foi estabelecida para o processo utilizando a celulose vegetal que é um

processo mais simples e acessível, pois a celulose já se encontra dispersa. Além disso, membranas de celulose bacteriana têm um custo agregado muito maior e se tornam menos viáveis economicamente quando comparadas com a celulose vegetal.

Entretanto, é importante ressaltar que, se o processo for melhor estudado, ele tem o potencial para produzir um bom filtro e pode ser explorado por estudos futuros.

Yin et al. (2012) reportou outro processo possível para a obtenção de filtros através de uma membrana de celulose com ADC que também pode ser explorada futuramente. Esse processo consiste na adição de uma solução básica de NaOH na suspensão na qual a membrana de celulose ficou durante a difusão da ADC, sob a temperatura de 70 °C. Neste caso a base gera a decomposição química do agente de expansão que também gera os gases já comentados. Isso faz com que a membrana seja expandida ainda dentro da suspensão. Então seria necessário ainda submeter a membrana a um processo de secagem e os problemas de hornificação ainda podem ter bastante influência na performance do filtro. Mas é um processo que também pode ser explorado.

O processo de resultados satisfatórios foi o de secagem de celulose vegetal na presença de ADC, uma vez que foi o único capaz de produzir filtros funcionais. Dentro deste processo, as variáveis exploradas foram as massas de celulose e de ADC adicionadas à suspensão. A ADC exige que a temperatura de secagem seja de 200°C para que haja a decomposição térmica e consequente expansão da estrutura. Como essa temperatura já é bastante elevada e garante a evaporação da água residual presente depois da filtração, não houve necessidade de explorar outras temperaturas.

O substrato utilizado foi o filme de Kapton. Como o volume de gases que se desprende da amostra é muito alto, foi necessário utilizar um substrato que não gere muita resistência ao fluxo desses gases. No caso do molde metálico a barreira contra esse fluxo foi alta o suficiente para causar o rompimento das amostras

durante a decomposição térmica da ADC. Além disso, é importante que a transferência de calor seja eficiente para que o equilíbrio térmico por todo o volume da amostra seja atingido rapidamente e toda a ADC presente se decomponha simultaneamente. O tecido de algodão seria um substrato que, além de apresentar certa resistência ao fluxo dos gases, também atrapalha o fluxo de calor por condução térmica até a amostra. Isso gera um gradiente de temperatura pela amostra que faz com que uma porção de ADC se decomponha antes de outra fazendo com que parte se expanda antecipadamente empacotando a porção que a ADC ainda não se decompôs.

A seguir serão listadas as amostras de melhor desempenho junto aos parâmetros utilizados e suas principais características.

I. CV-C/ADC-1

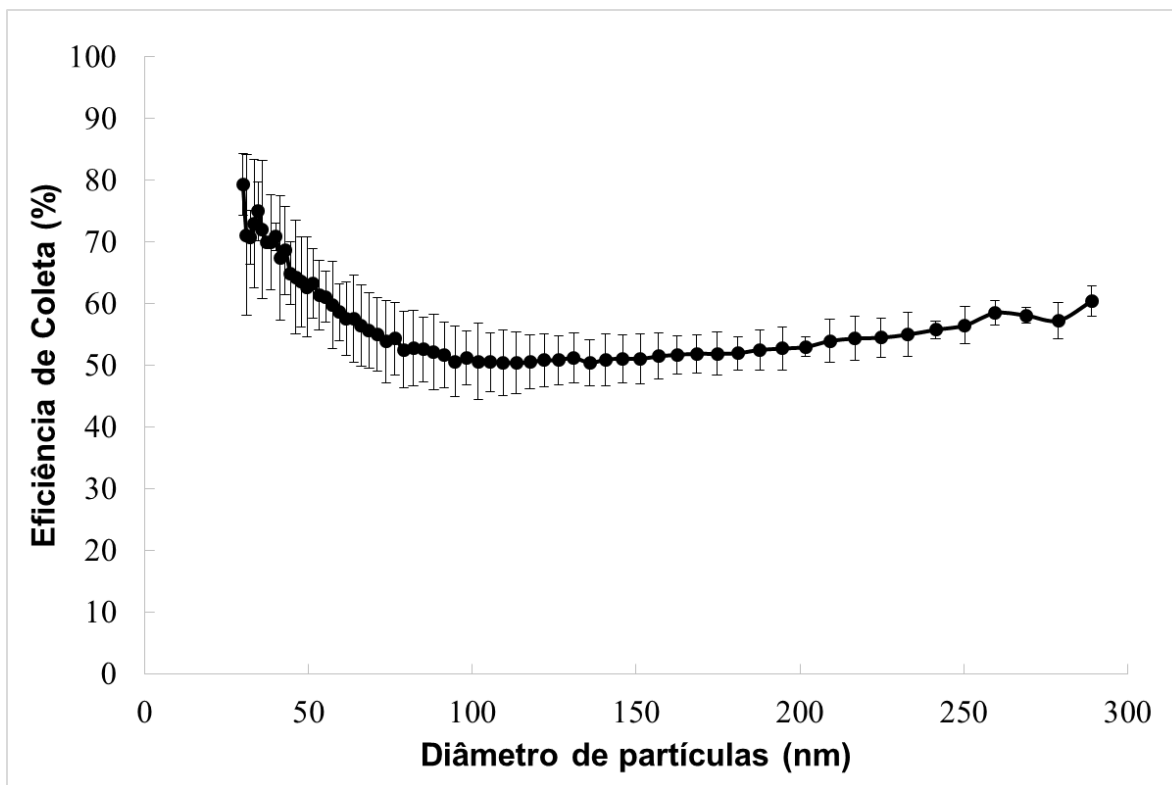


Figura 21: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-1.

Tabela 8: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-1.

Eficiência de coleta global [%]	Eficiência de coleta de partículas de 100 nm [%]	Eficiência de coleta de partículas de 300 nm [%]	Queda de pressão registrada [Pa]	Queda de pressão normalizada pela área [Pa/cm ²]
52,70 ± 4,32	50,59 ± 6,18	60,39 ± 2,39	1688	318

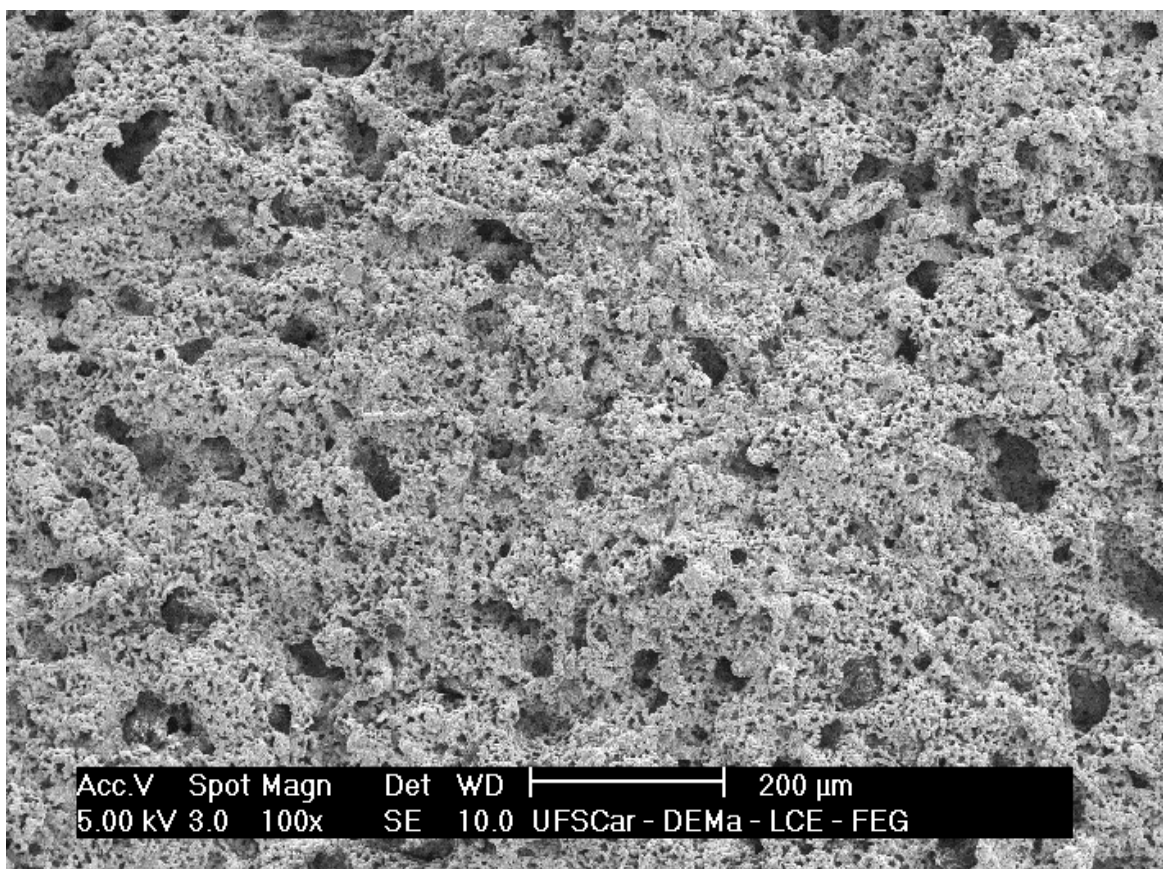


Figura 22: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-1.

A amostra CV-C/ADC-1 foi posicionada na prensa aquecida a 200°C logo após a filtração entre dois filmes de Kapton e foi retirada assim que o gás branco proveniente da degradação da ADC se despreendeu da amostra.

A amostra tinha coloração alaranjada devido à ADC úmida e, após a secagem, se tornou um disco rígido de coloração branca. Como esperado, uma vez que os resíduos sólidos deixados por este agente de expansão têm coloração branca.

Além disso, a amostra seca era bastante rígida e frágil. Com o contato com a umidade do ar por algumas horas, se tornou levemente mais flexível. Porém continuou com pouca capacidade de deformação e comportamento frágil, o que pode comprometer a sua utilização.

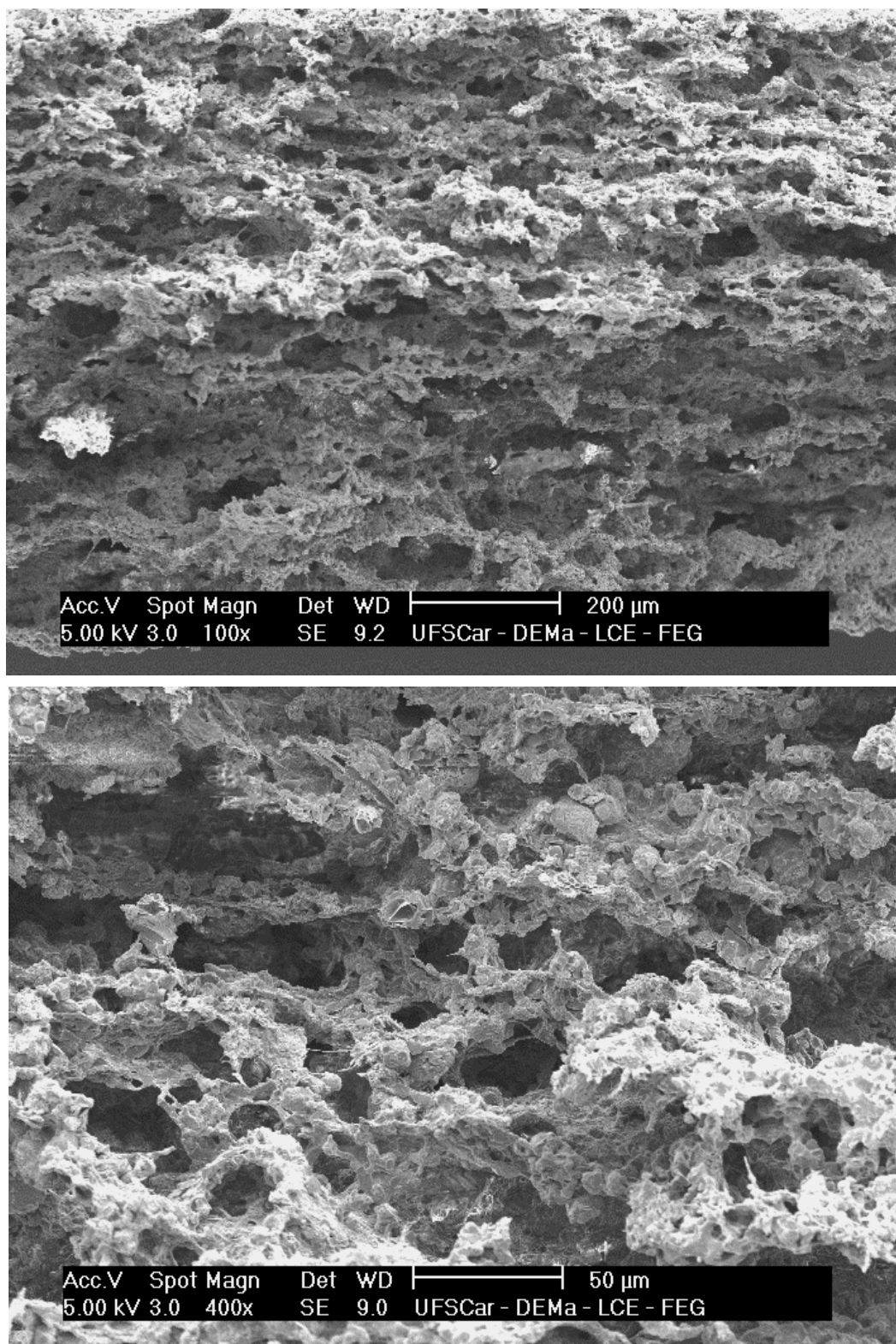


Figura 23: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da amostra CV-C/ADC-1 em duas diferentes magnificações.

II. CV-C/ADC-2

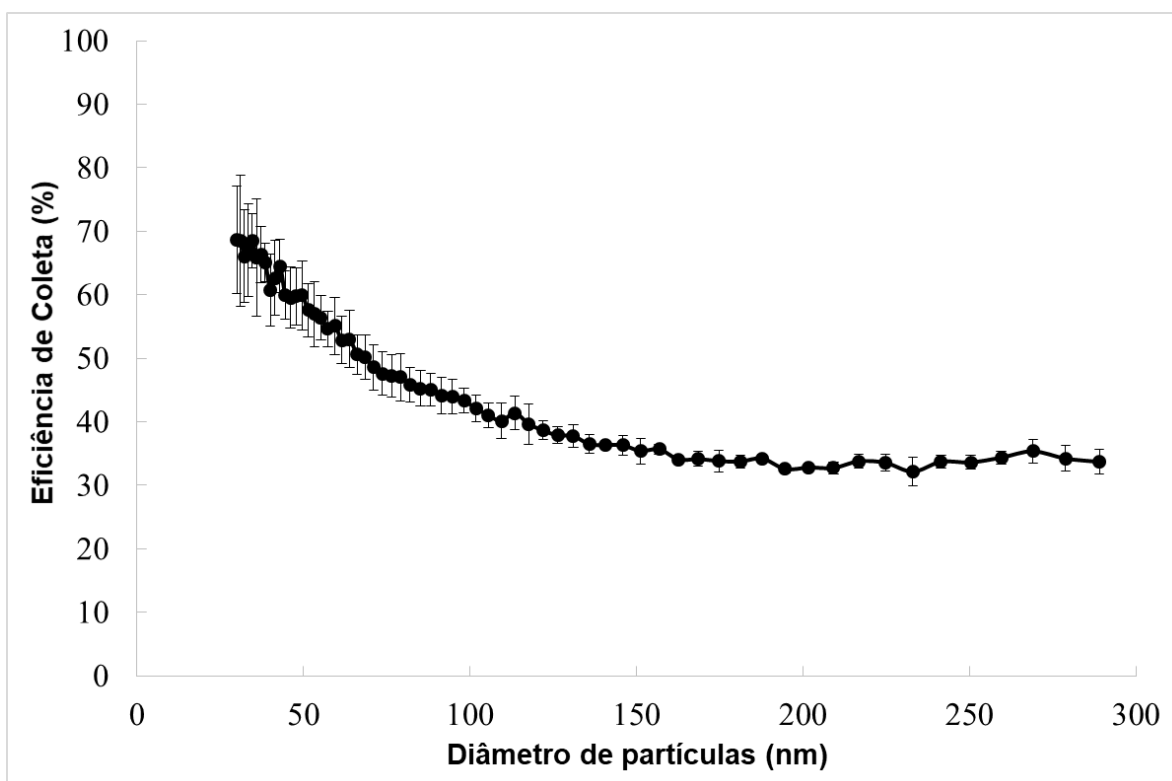


Figura 24: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-2.

Tabela 9: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-2.

Eficiência de coleta global [%]	Eficiência de coleta de partículas de 100 nm [%]	Eficiência de coleta de partículas de 300 nm [%]	Queda de pressão registrada [Pa]	Queda de pressão normalizada pela área [Pa/cm ²]
41,53 ± 2,21	43,35 ± 1,98	33,70 ± 1,90	1182,5	222,7

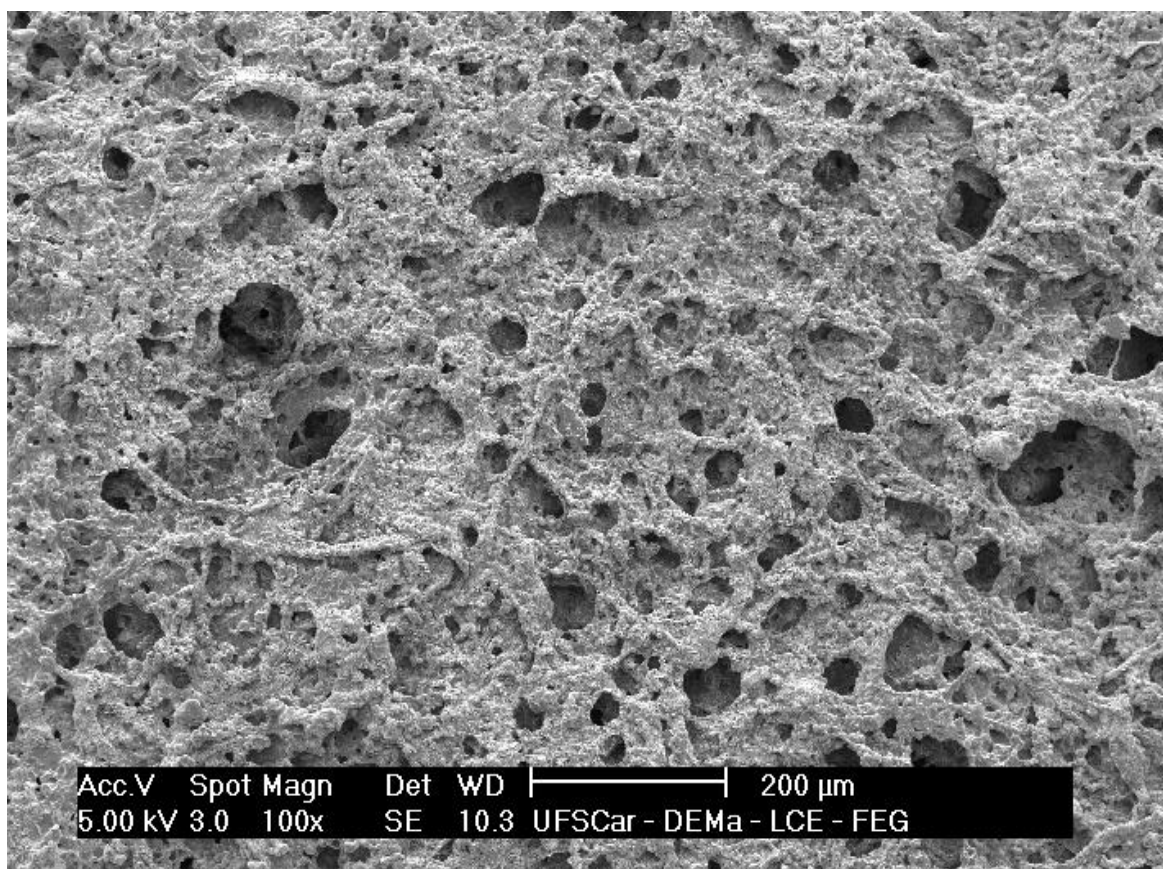


Figura 25: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-2.

A amostra CV-C/ADC-2 apresentou os mesmos aspectos de coloração da CV-C/ADC-1: alaranjada antes da secagem e branca após. Comportamento esperado devido à decomposição da ADC.

A manipulação da amostra e após retirada da prensa, demonstrou que era rígida e frágil, características similares às da amostra CV-C/ADC-1. Com o contato com a umidade do ar ambiente também se tornou um pouco mais flexível. Mas ainda rígida e frágil.

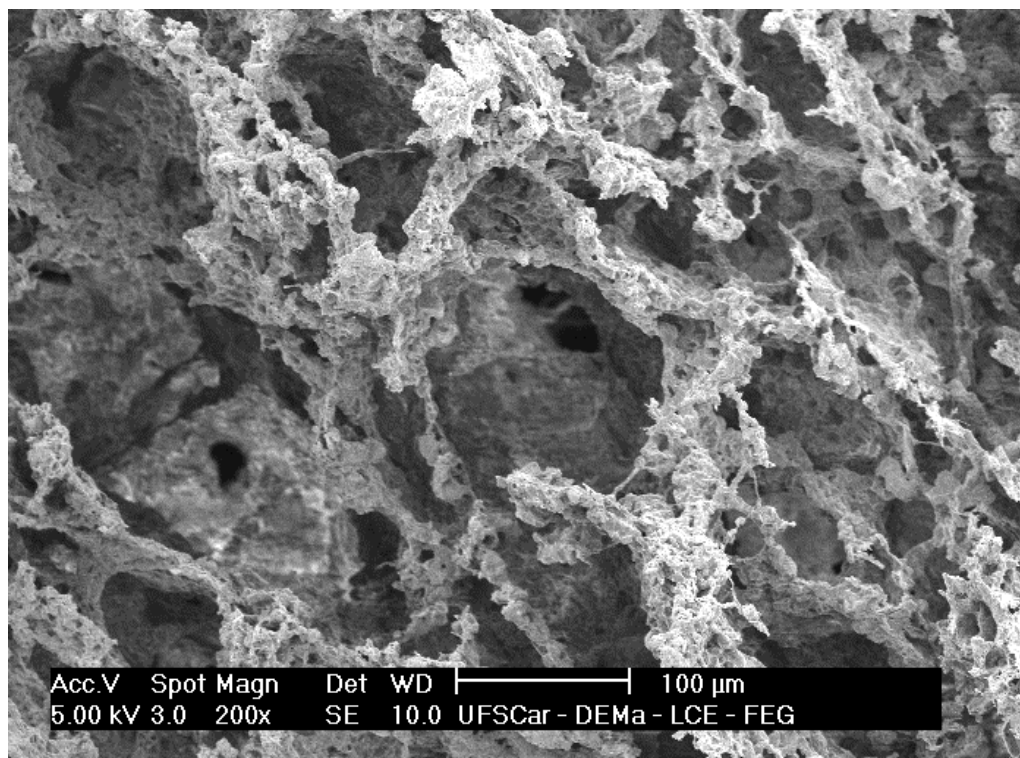
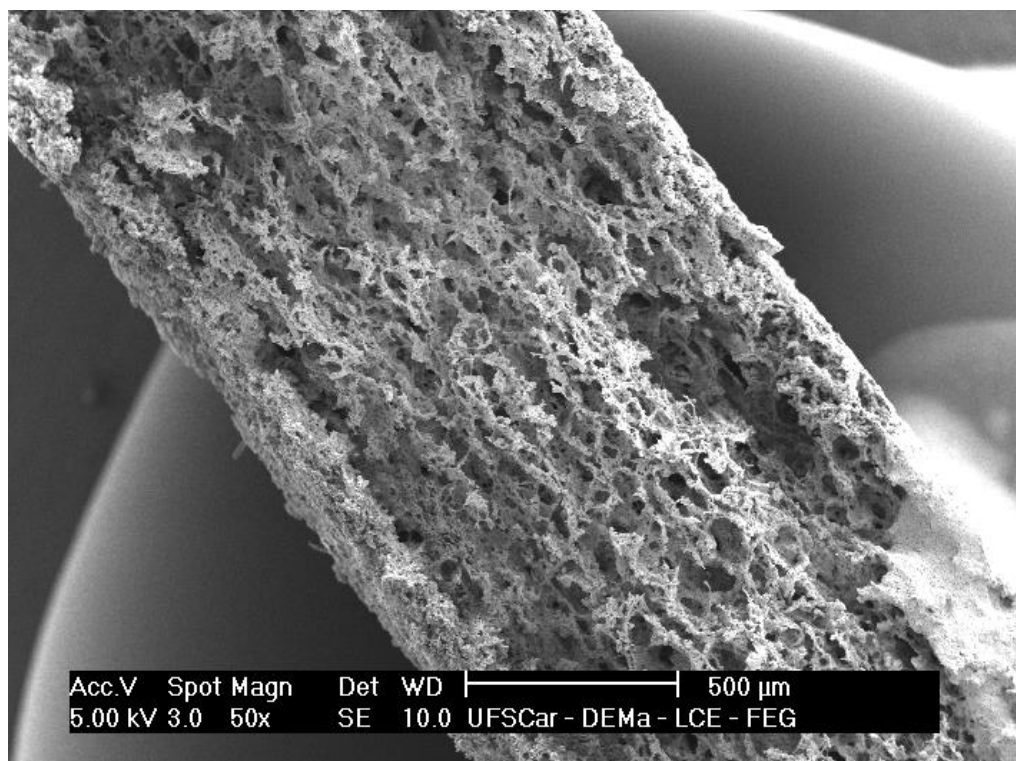


Figura 26: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da CV-C/ADC-2 em duas magnificações diferentes.

III. CV-C/ADC-3

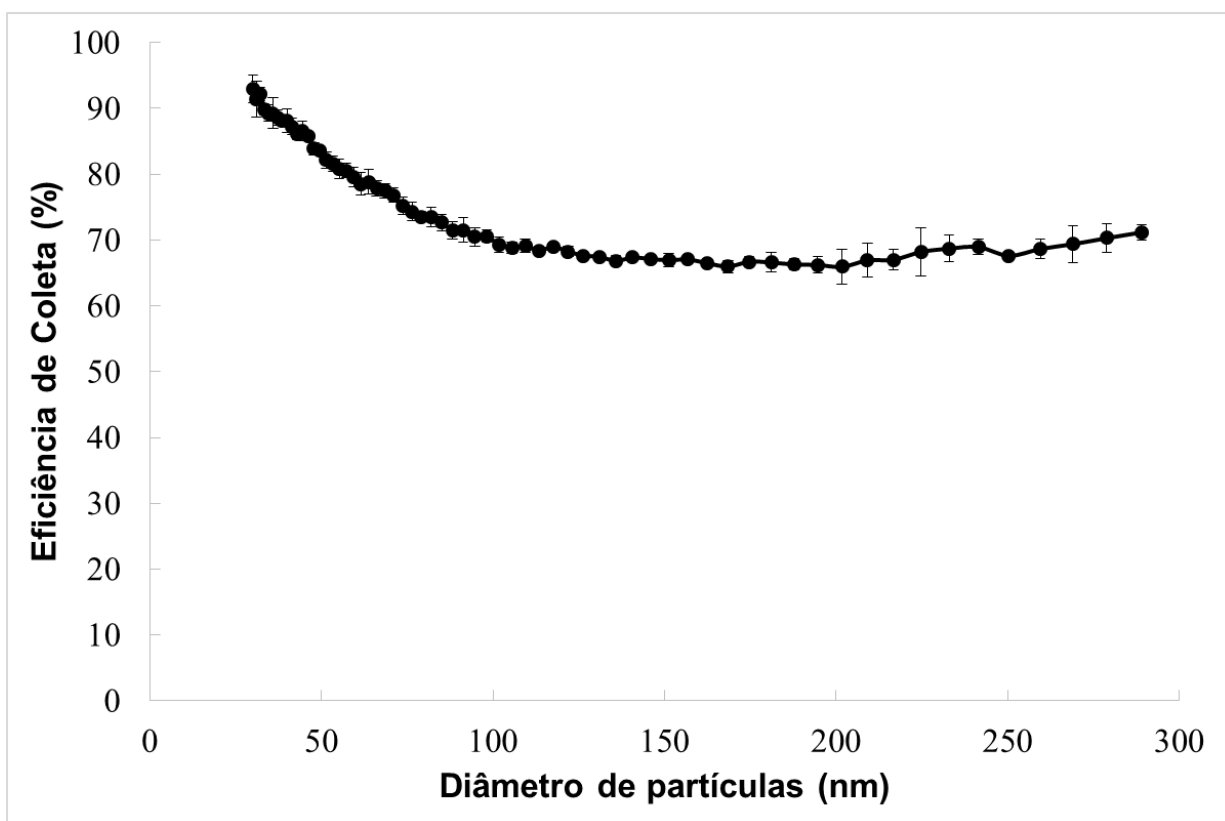


Figura 27: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-3.

Tabela 10: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-3.

Eficiência de coleta global [%]	Eficiência de coleta de partículas de 100 nm [%]	Eficiência de coleta de partículas de 300 nm [%]	Queda de pressão registrada [Pa]	Queda de pressão normalizada pela área [Pa/cm ²]
71,14 ± 0,50	70,56 ± 0,91	71,18 ± 1,15	2437	459

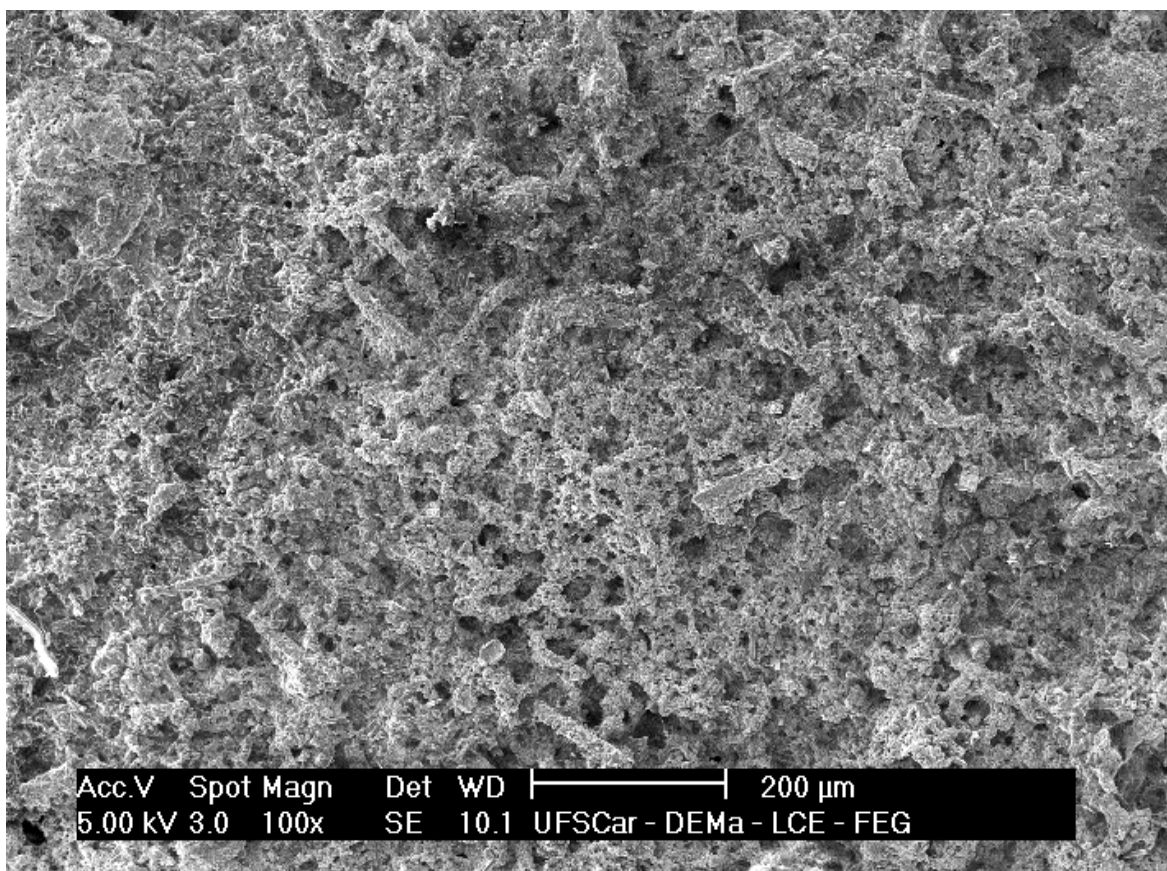


Figura 28: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-3.

A amostra CV-C/ADC-3 apresentou os mesmos aspectos de coloração que as outras: alaranjada antes da secagem e branca após. Comportamento esperado devido á decomposição da ADC.

Sua manipulação apresentou características similares às amostras anteriores. Ao ser retirada da prensa estava bastante rígida e frágil, se tornando mais flexível com o contato com a umidade do ar, mas apresentando-se ainda rígida e frágil.

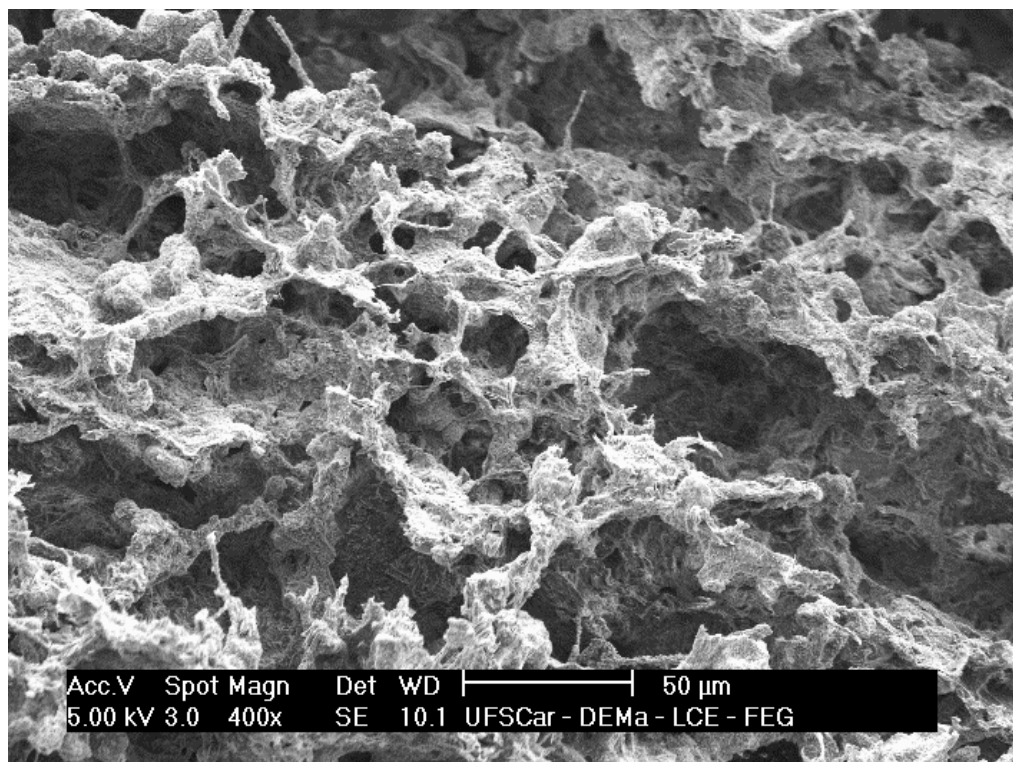
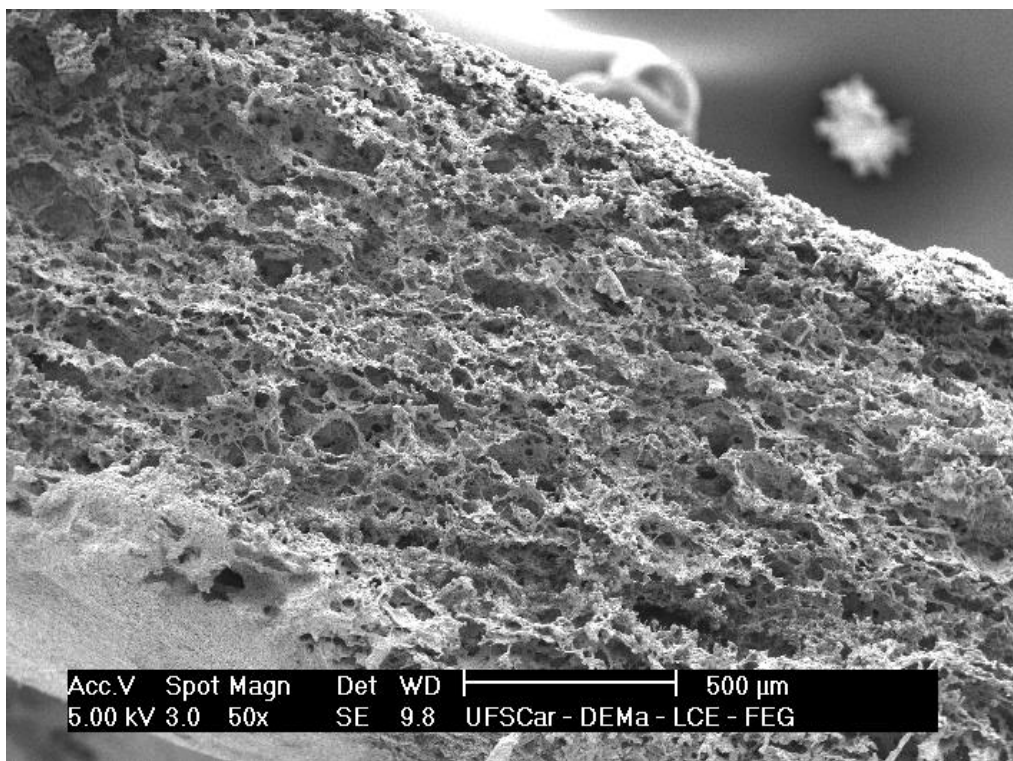


Figura 29: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da amostra CV-C/ADC-3 em duas magnificações diferentes.

IV. CV-C/ADC-4

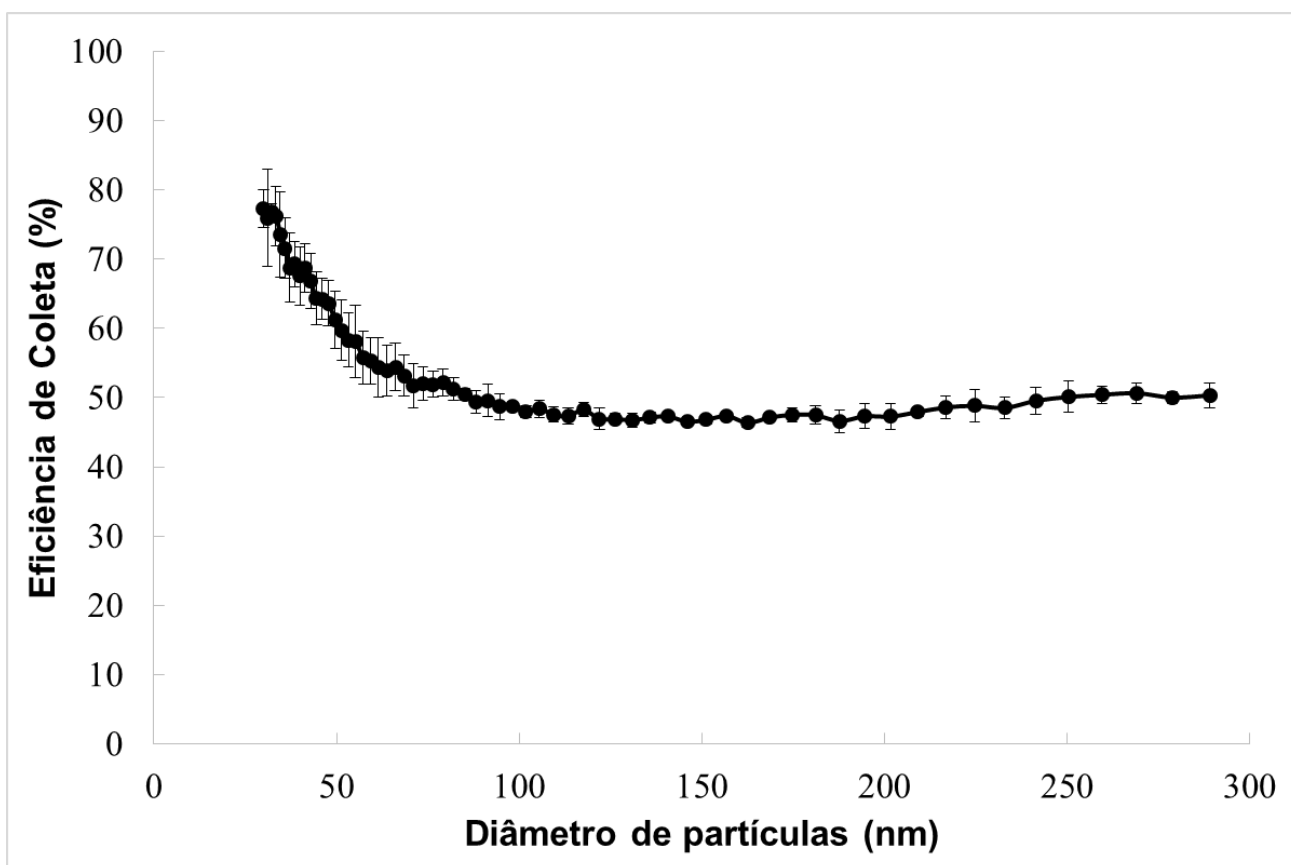


Figura 30: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-4.

Tabela 11: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-4.

Eficiência de coleta global [%]	Eficiência de coleta de partículas de 100 nm [%]	Eficiência de coleta de partículas de 300 nm [%]	Queda de pressão registrada [Pa]	Queda de pressão normalizada pela área [Pa/cm ²]
49,46 ± 0,87	48,76 ± 0,70	50,33 ± 1,79	1542,5	290,5

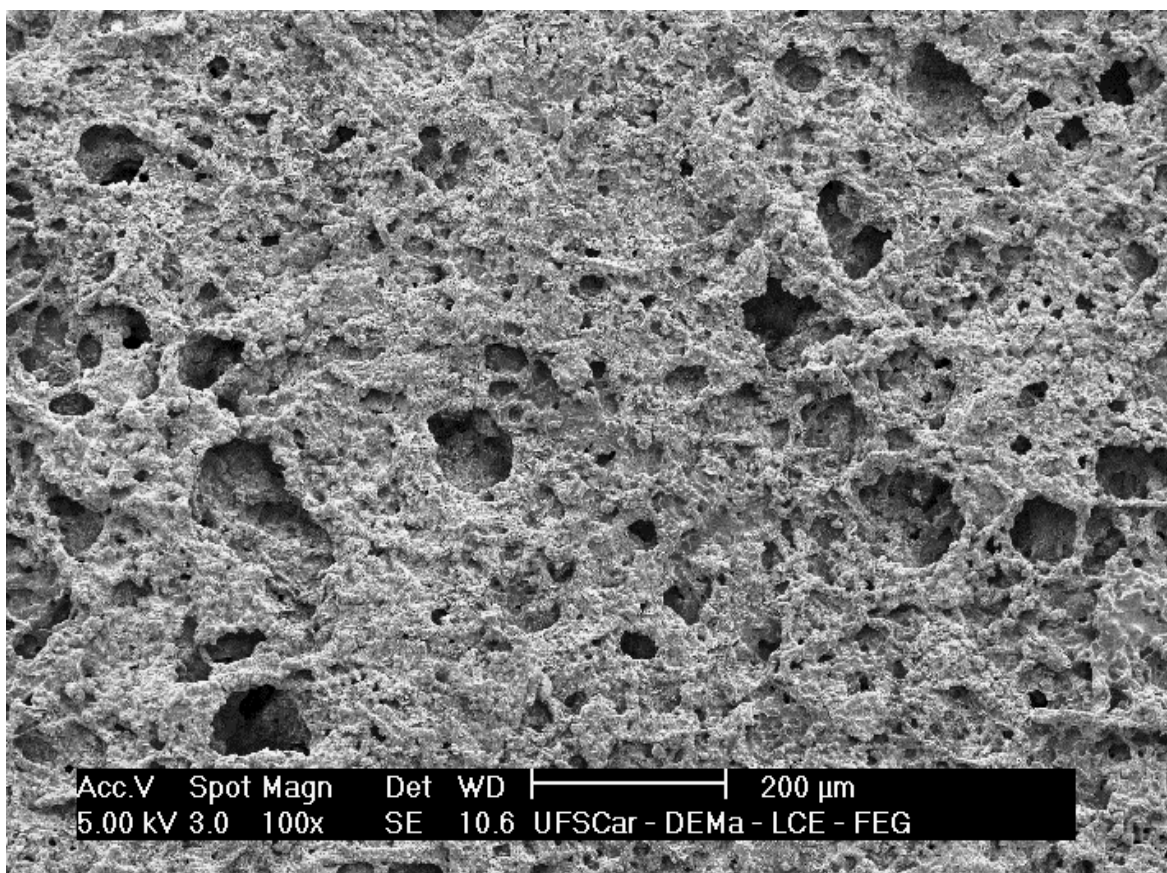


Figura 31: Imagem de MEV da morfologia superficial da CV-C/ADC-4.

Os aspectos de coloração e comportamento mecânico da amostra CV-C/ADC-4 foram bastante similares às três amostras anteriores.

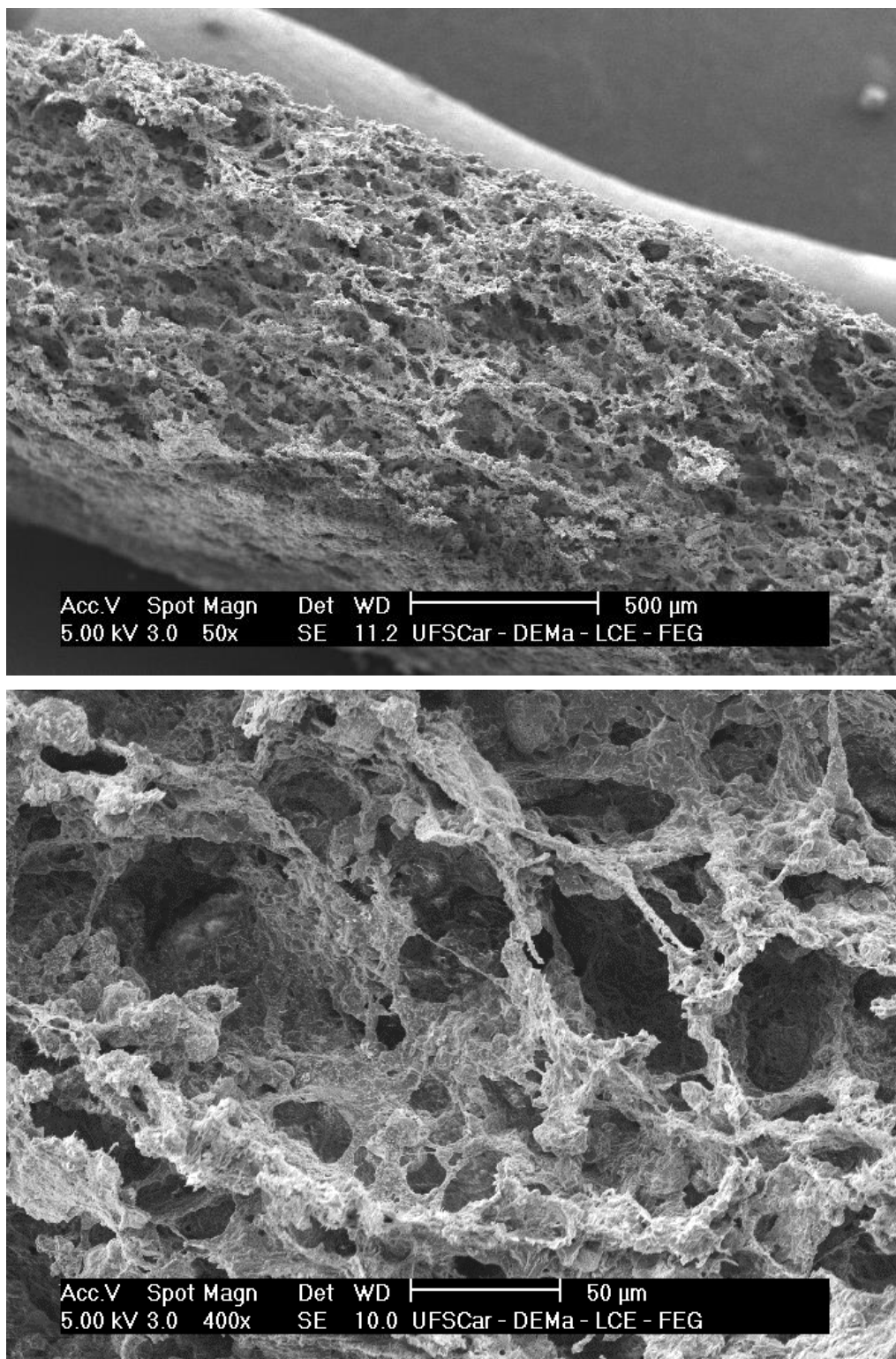


Figura 32: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da amostra CV-C/ADC-4 em duas ampliações diferentes.

V. CV-C/ADC-5

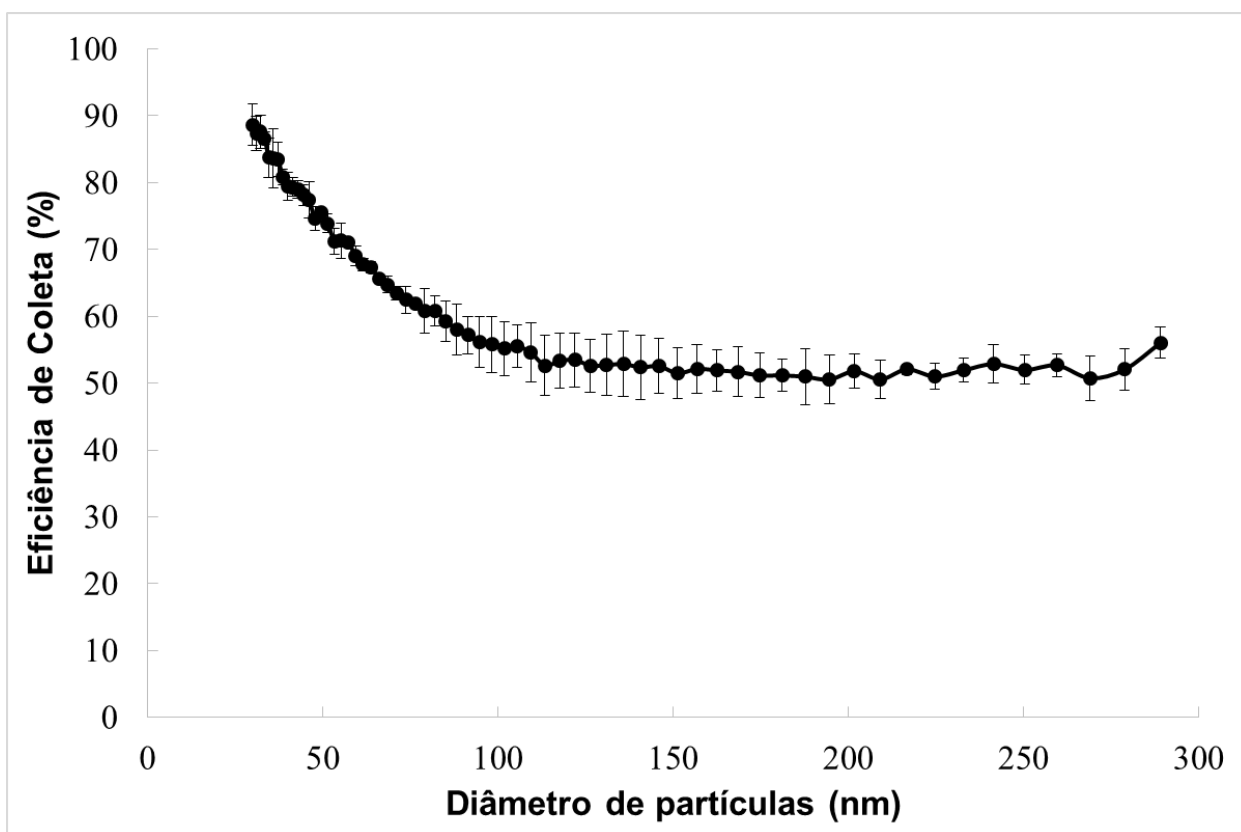


Figura 33: Gráfico de eficiência de coleta pelo diâmetro de partículas da amostra CV-C/ADC-5.

Tabela 12: Dados de eficiência de coleta e queda de pressão da amostra CV-C/ADC-5.

Eficiência de coleta global [%]	Eficiência de coleta de partículas de 100 nm [%]	Eficiência de coleta de partículas de 300 nm [%]	Queda de pressão registrada [Pa]	Queda de pressão normalizada pela área [Pa/cm ²]
56,63 ± 2,71	55,17 ± 4,03	56,03 ± 2,71	1073	202

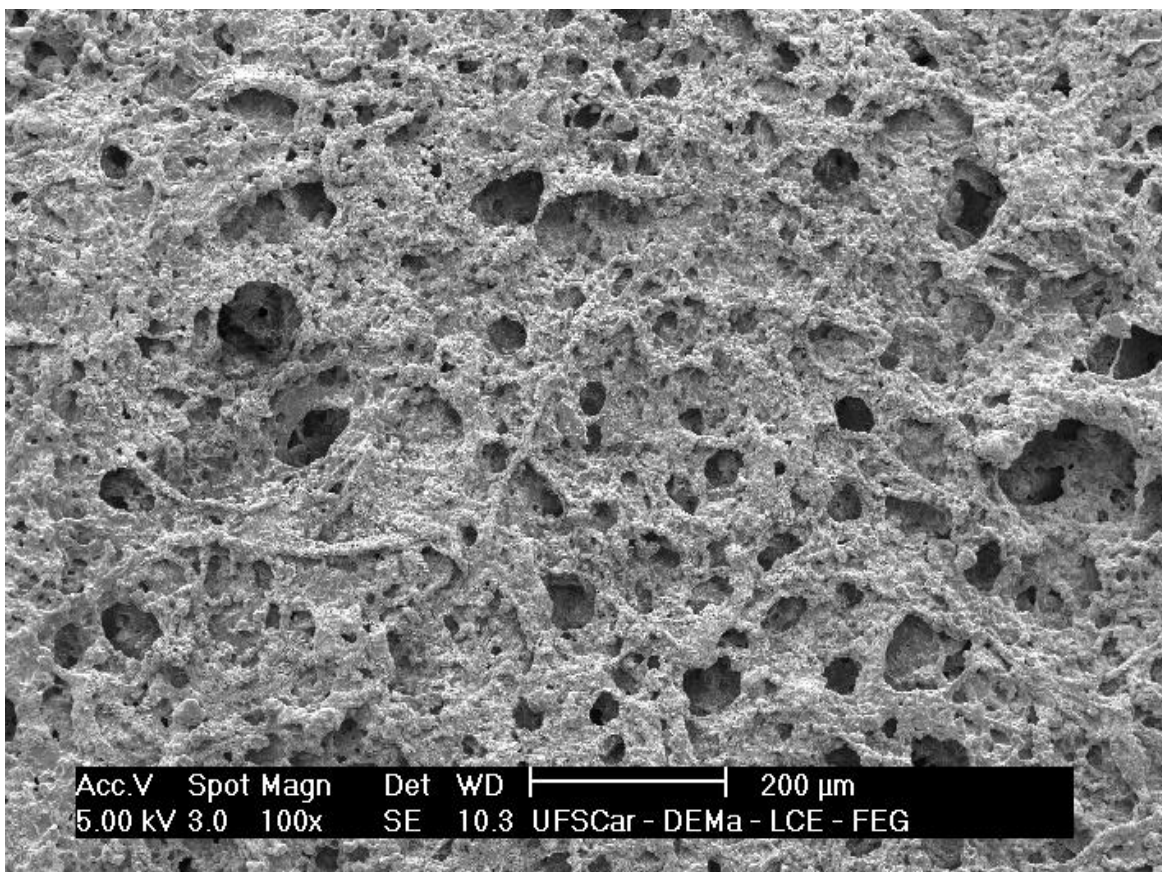


Figura 34: Imagem de MEV da morfologia superficial da amostra CV-C/ADC-5.

Os aspectos de coloração e comportamento mecânico da amostra CV-C/ADC-5 foram bastante similares às quatro amostras anteriores.

Isso indica que esse comportamento é um padrão entre todas as amostras que são secas e expandidas pela ADC.

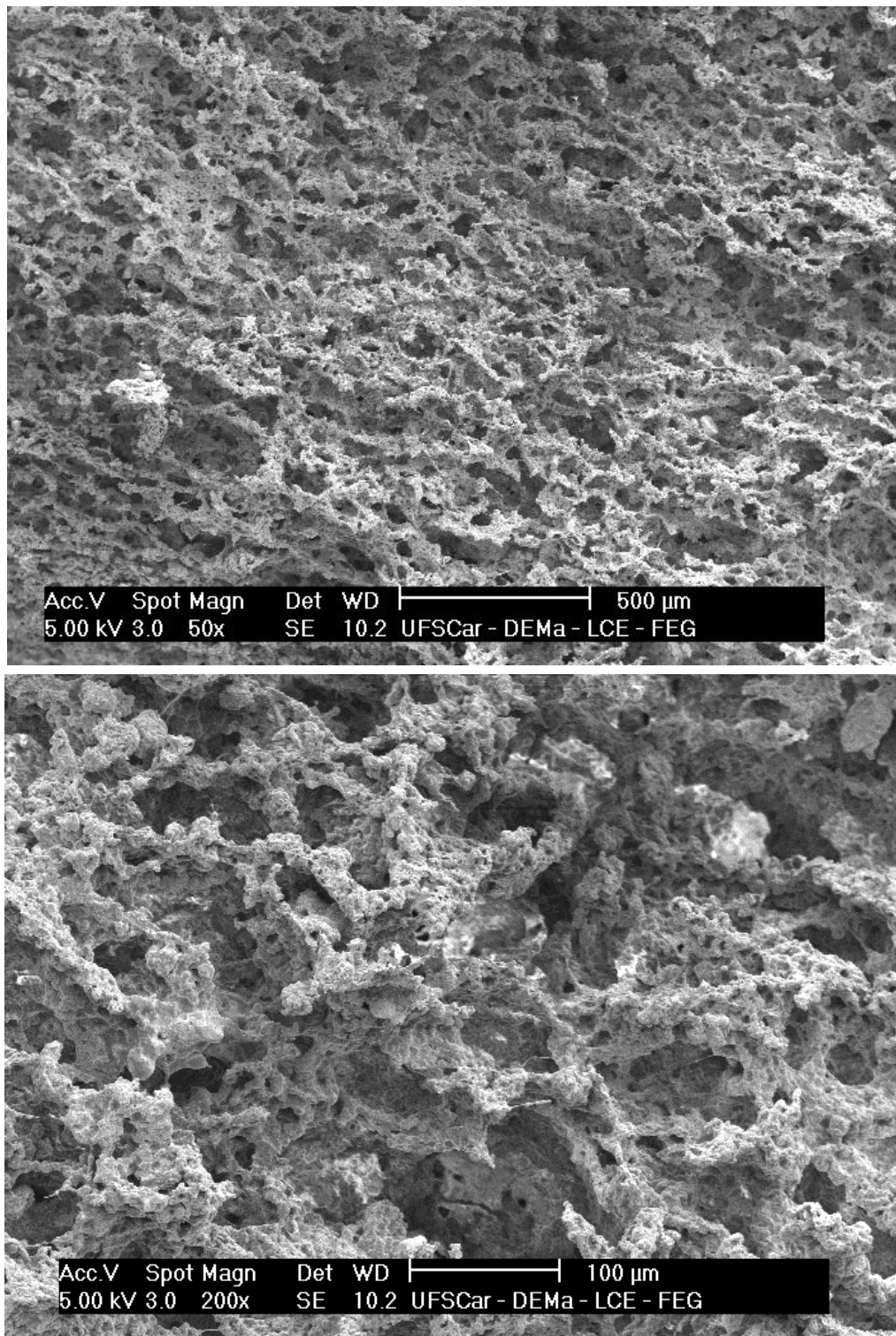


Figura 35: Imagens de MEV da morfologia interna observada a partir de fratura criogênica da CV-C/ADC-5 em duas ampliações diferentes.

A figura a seguir mostra a mudança da coloração que aconteceu com todas as amostras depois da secagem em prensa aquecida.

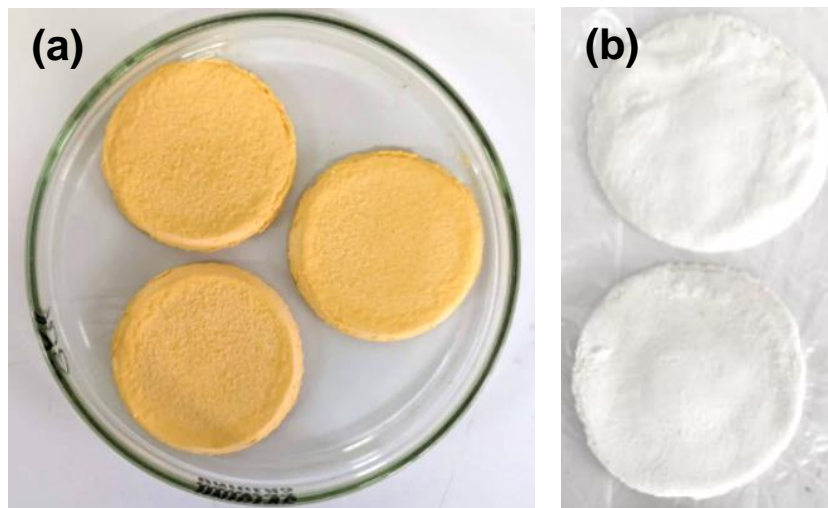


Figura 36: Mudança de coloração das amostras (a) antes e (b) depois da secagem em prensa aquecida a 200 °C.

A eficiência de coleta global se baseia no platô que geralmente se forma na eficiência de coleta entre partículas de 100 nm e 300 nm. Este valor de referência é importante porque partículas com diâmetros menores que 100 nm sofrem muita influência do movimento Browniano.

As linhas de fluxo definem a trajetória que o fluido percorre no interior do filtro através dos poros de uma superfície até a outra. Partículas de dimensões acima de 100 nm tendem a seguir as linhas de fluxo e, portanto, precisam encontrar um poro pequeno o suficiente para impedir sua passagem. Quando as partículas têm dimensões bastante reduzidas, o movimento Browniano, caótico e imprevisível, faz com que essas partículas tracem trajetórias que não coincidem com as linhas de fluxo do fluido na qual estão inseridas. Assim, essas partículas frequentemente são capturadas pela estrutura do filtro, uma vez que se chocam com ela durante o fluxo. Por este motivo, frequentemente percebemos uma maior eficiência de coleta para partículas de diâmetros menores que 100 nm [67]. A Figura 34 mostra como a

captura dessas partículas de diâmetros bastante reduzidos são capturadas por difusão devido ao movimento Browniano.

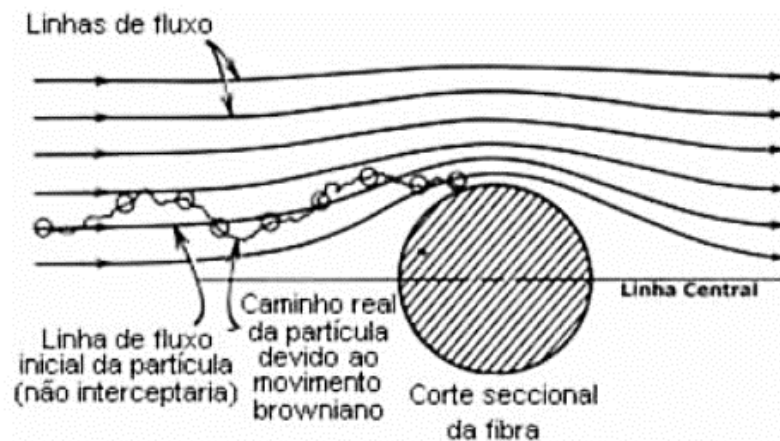


Figura 37: Desenho esquemático da captura por difusão. Adaptado de [68].

Quando comparamos as amostras CV-C/ADC-1 e CV-C/ADC-2 (Figura 38), fica claro que, assim como esperado, quanto maior a quantidade de ADC presente, menor será a eficiência de coleta e menor será a queda de pressão apresentada. A razão disso é o efeito de expansão da estrutura que a ADC promove. Quanto mais expandida a estrutura, maiores os poros formados, e, conseqüentemente, maior será a facilidade tanto do ar quanto das partículas de passarem pelo filtro. Essa constatação nos indica um problema ao utilizar este tipo de aditivo para a produção de filtros, uma vez que é visado sempre a maior eficiência de coleta possível com a menor queda de pressão possível. Como a diminuição de ambas as propriedades é inversamente proporcional à concentração de ADC, o aditivo se mostra ineficaz para esta aplicação.

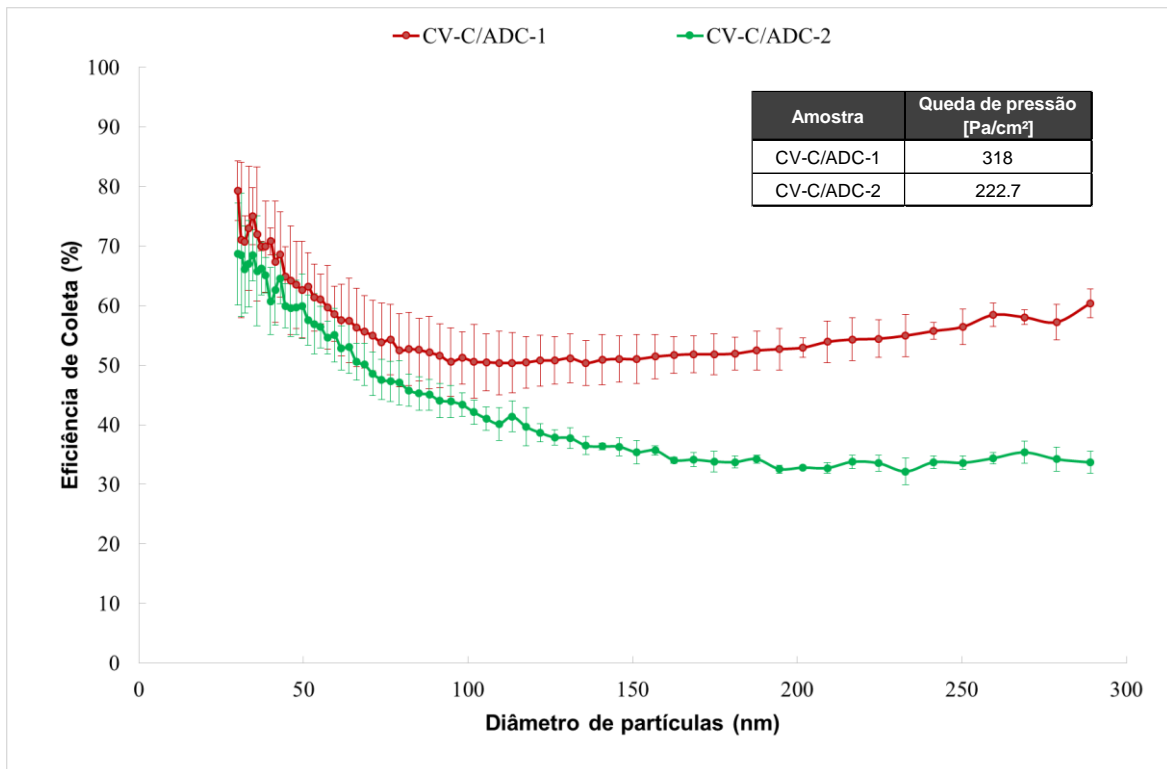


Figura 38: Gráfico comparativo da eficiência de coleta e queda de pressão associadas às amostras CV-C/ADC-1 e CV-C/ADC-2.

Comparando os resultados das amostras CV-C/ADC-2 e CV-C/ADC-3 (Figura 39), também podemos constatar que o aumento da massa de celulose na estrutura faz com que a eficiência de coleta e a queda de pressão aumentem. Uma hipótese para este fenômeno é que ao aumentar a quantidade de celulose, além do volume do material ser maior tendendo a gerar uma matriz mais empacotada, há uma maior área de contato entre as nanofibrilas. Como a interação entre elas é muito intensa devido às ligações de hidrogênio, a rede formada por essas fibrilas se torna mais rígida. A consequência disso é uma maior dificuldade da ADC expandir a estrutura fazendo com que os poros se tornem menores, dificultando a passagem tanto de ar quanto de partículas pelo filtro. Observando as micrografias de superfície dessas duas amostras, podemos ver que a segunda apresenta poros com tamanhos bastante reduzidos quando comparada com a primeira. O que dá suporte à hipótese levantada.

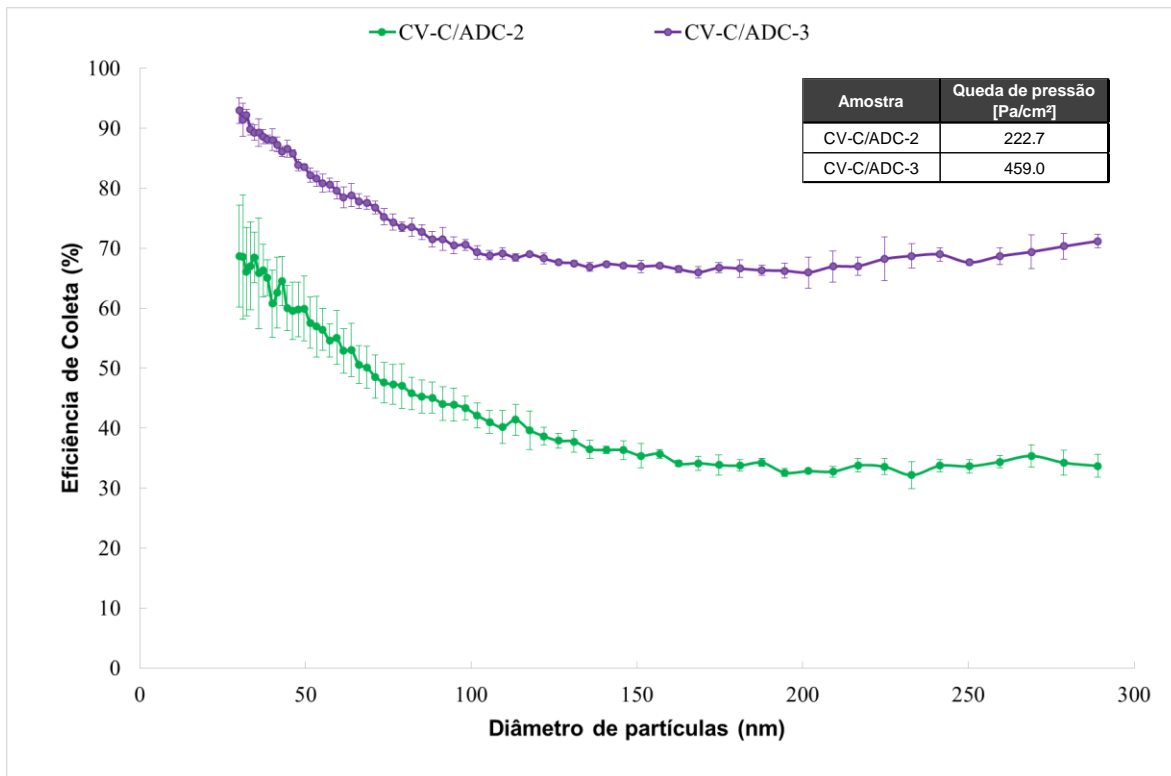


Figura 39: Gráfico comparativo da eficiência de coleta e queda de pressão associadas às amostras CV-C/ADC-2 e CV-C/ADC-3.

Analisando os resultados podemos escolher a amostra CV-C/ADC-3 a com maior eficiência de coleta global com 71,14%, porém ainda é um valor abaixo do visado para uma PFF2, que é de 94%. Mas o ponto mais crítico desta amostra é sua queda de pressão. O valor de 459 Pa/cm² está muito acima dos 40 Pa/cm² que a norma EN 14683 estipula como máximo recomendado para que o usuário utilize o filtro com bastante conforto respiratório. Portanto, mesmo sendo o filtro com melhor eficiência de coleta, ainda não atingiu os valores desejados e apresentou uma queda de pressão muito acima da recomendada pela norma.

Considerando as duas propriedades simultaneamente, a amostra CV-C/ADC-5 com 55,17% de eficiência de coleta global e 202 Pa/cm² de queda de pressão, se mostra a mais equilibrada e, portanto, a amostra com melhores resultados. Mas, mesmo assim, com valores bastante distantes dos recomendados pelas normas.

Quanto à morfologia, podemos ver um padrão. Todas elas apresentam poros de larga distribuição de tamanhos e uma topografia grosseira, diferente da morfologia de TNT esperada para filtros produzidos com nanofibrilas de celulose. A expansão da estrutura causada pela ADC tende a abrir a estrutura gerando os poros, porém, tende a empacotar o material adjacente. Sendo assim, a celulose forma uma matriz maciça em volta dos poros com poucas fibras separadas, que podem ser notadas com facilidade nas micrografias de fratura. É uma morfologia comum entre filtros também, mas é precisamente o motivo pelo qual ao aumentar a concentração de ADC a eficiência de coleta também diminui.

Outro ponto interessante na morfologia é que podemos perceber, nas micrografias das fraturas, que os poros dessas amostras apresentam diversos tamanhos tanto na superfície quanto em seu volume. Essa característica é crucial para o bom desempenho de coleta de partículas. Se as partículas conseguem passar por uma camada superior devido a um poro grande, durante seu trajeto pelo volume do filtro, é muito provável que elas encontrem um poro menor e sejam retidas.

Como já foi pontuado anteriormente neste documento, a ADC é um agente de expansão que não se degrada apenas em gases. Também há resíduos sólidos como produtos da degradação térmica. Sendo assim, a amostra apresenta alguns compostos orgânicos sólidos que permanecem com a matriz de celulose e podem não estar devidamente aderidos à matriz.

Quando submetemos essas amostras ao fluxo de ar do ensaio de eficiência de coleta, a força exercida pelo ar sobre esses resíduos pode carregar parte dessas partículas. Como o contador de partículas do equipamento fica a jusante da amostra, se esse fenômeno ocorrer, os valores de eficiência de coleta reportados por este estudo podem ter sido afetados.

Analisando a estrutura dos filtros e a queda de pressão associada a cada um deles, é muito provável que esteja acontecendo, já que uma queda de pressão elevada como 459 Pa/cm^2 tende a ter uma eficiência de coleta maior que os 71,14%

observados para a amostra CV-C/ADC-3. Uma barreira tão forte para o fluxo do ar tende a agir como uma barreira ainda mais eficiente contra partículas.

Não houve a oportunidade da análise dessa questão devido à dificuldade de coleta de amostras do ar à jusante dos filtros analisados pela necessidade da adaptação do equipamento. Um novo porta amostras seria necessário para a adição de mais um filtro, com eficiência de coleta conhecida, e posterior análise das partículas coletadas por este segundo filtro. Essa adaptação demandaria um período longo de tempo, o que seria inviável, uma vez que o equipamento é extensivamente utilizado.

Portanto, em geral, as eficiências de coleta reportadas são as mínimas que esses filtros são capazes de oferecer, podendo ser maiores.

Quanto ao comportamento mecânico das amostras, algumas características foram notadas. Todas as amostras, assim que foram retiradas da prensa após a decomposição da ADC, se mostraram rígidas e muito frágeis. Rompiam facilmente com uma força moderada exercida pela mão e a fratura observada era frágil.

Poucas horas depois de serem retiradas da prensa e expostas à atmosfera ambiente, elas se tornavam levemente mais flexíveis. Agora apresentavam pequenas deformações plásticas em volta da fratura quando submetidas à falha.

Considerando que a celulose é um material bastante flexível, principalmente em atmosfera úmida, a possível causa desse comportamento frágil são os resíduos sólidos gerados pela ADC que, em grande concentração ao se juntarem com as nanofibrilas de celulose, formaram uma matriz contínua com essas propriedades. Mas notamos que ainda há uma influência clara da celulose no comportamento mecânico das amostras, uma vez que ao entrarem em contato com a umidade do ar já se tornaram capazes de se deformar antes da fratura.

A hipótese levantada é que essas amostras sejam compostas por uma matriz de resíduos sólidos da ADC com celulose. Sendo os resíduos responsáveis pelo comportamento frágil observado. Para confirmar a hipótese, o pó de ADC foi

submetido a um ensaio de termogravimetria (TGA) para analisar com precisão a quantidade de resíduos sólidos que permanecem na estrutura quando esse agente de expansão é submetido à temperatura de 200 °C.

Ao analisar o gráfico de TGA obtido (Figura 40), observamos o valor de 46 %m de resíduos sólidos remanescentes quando o pó é aquecido até 200 °C. Este é um valor bastante alto para esse tipo de aditivo, uma vez que o valor notificado na literatura é de 41 %m [65].

Portanto, a hipótese levantada se confirma. As amostras consistem em uma matriz majoritariamente formada pelos resíduos sólidos da ADC com a celulose vegetal servindo como suporte para manter essas partículas coesas. O comportamento mecânico notado é consequência disso, uma vez que os resíduos sólidos da ADC são sólidos orgânicos cristalinos, materiais rígidos e frágeis.

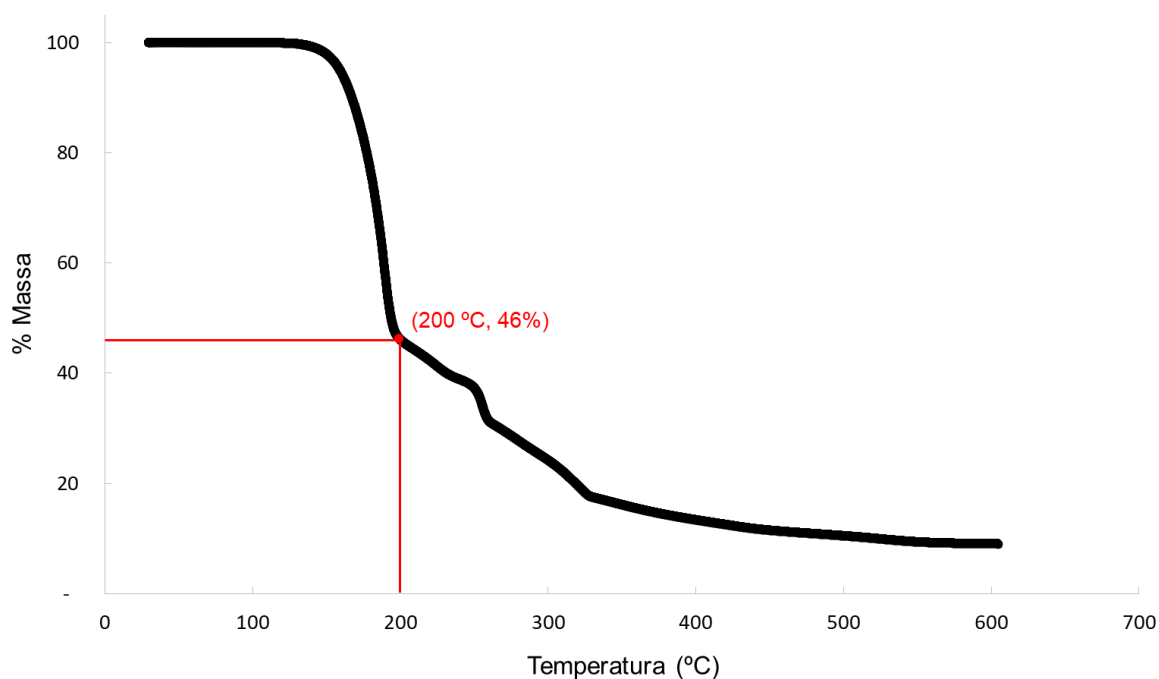


Figura 40: Gráfico obtido através da análise de TGA do pó de ADC utilizado.

Outro ponto importante é o tamanho das partículas do agente de expansão utilizado. Como a ADC fornecida não tinha um controle preciso de distribuição de tamanho de partícula, o agente de expansão pode ter se acomodado de forma muito grosseira na estrutura da membrana e gerado os poros de grandes dimensões observados. Para analisar esse aspecto o aditivo, imagens de MEV do pó foram adquiridas (Figura 41).

Analisando as imagens, confirmamos o fato de que a distribuição de tamanho de partículas do pó é bastante grosseira e larga. Há partículas desde aproximadamente 1 μm até 50 μm , sendo que o diâmetro da maioria delas está situado entre 10-20 μm .

Quando a membrana de celulose vegetal com ADC está se depositando durante o processo de filtração, essas partículas se acomodam entre as fibras de celulose e ocupam o tamanho original delas. Mesmo que essas partículas não se decomponham por inteiro (como já constatado na análise de TGA), o poro deixado por partículas de 10-20 μm é maior que os poros desejados para a obtenção de uma morfologia capaz de reter partículas pequenas e permitir um fluxo facilitado de ar, ou seja, uma morfologia próxima a de tecido não-tecido.

Se o agente de expansão utilizado apresentar uma distribuição de tamanho de partículas mais refinada e estreita, ele poderia se acomodar de maneira mais distribuída entre as fibrilas de celulose e, ao se decompor, gerar uma estrutura mais próxima da desejada. Isso diminuiria o problema pontuado de diminuição simultânea da queda de pressão e eficiência de coleta e um filtro com melhor desempenho poderia ser obtido.

Apesar da morfologia obtida não ser a desejada para atingir resultados satisfatórios para o uso desse material como filtros para aerossóis, o processo de expansão da celulose e obtenção de um material poroso foi bem-sucedido. Se melhor explorado, esse material pode ser utilizado para outras aplicações como filtros para ar-condicionado ou material de alta retenção de fluidos, como a água, por exemplo.

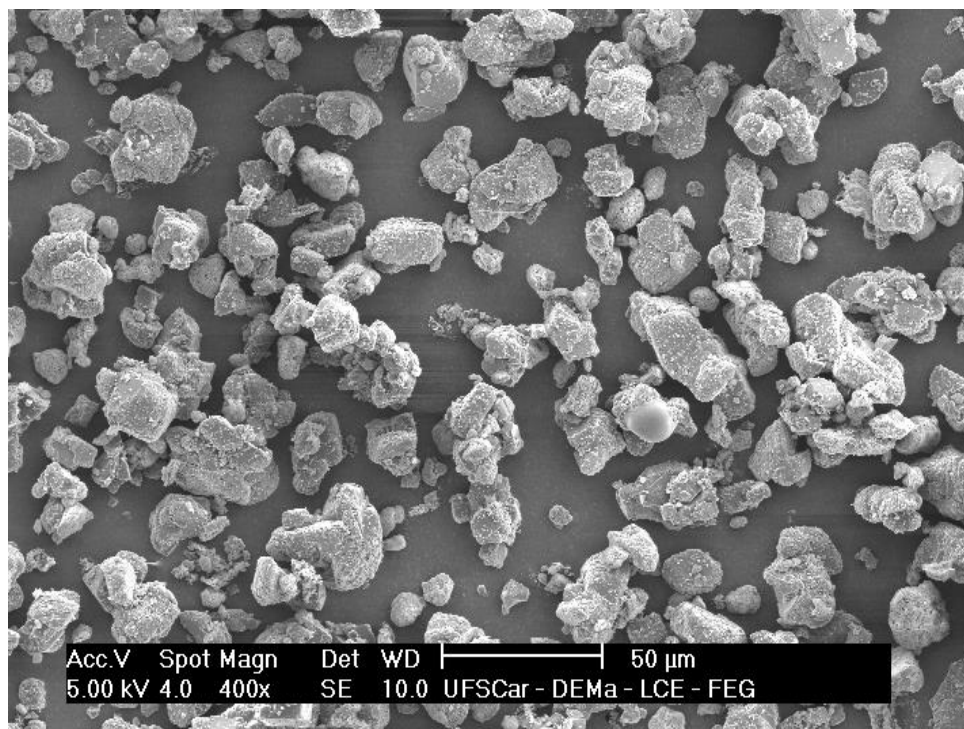
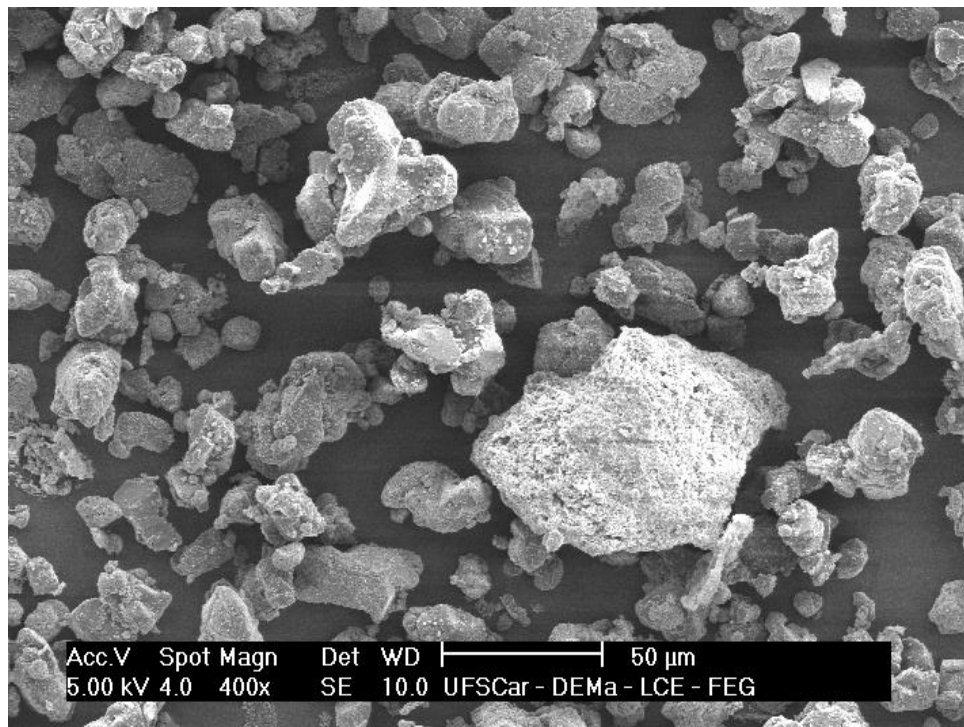


Figura 41: Imagens de MEV do pó de Azodicarbonamida utilizada.

5. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos podemos afirmar que a produção de filtros para aerossóis de tecido não-tecido utilizando apenas nanofibrilas de celulose tanto vegetal quanto bacteriana ainda não é viável através das rotas utilizadas. A hornificação impede a formação de mais poros e o material se torna uma barreira para a passagem de ar. Devido à similaridade da morfologia encontrado em trabalhos que inspiraram este projeto, acredita-se que seja possível a produção de filtros para meio aquoso.

Através dos resultados de análise do pó de ADC utilizado, é fácil notar que o uso desse agente de expansão para o processo estudado é inadequado. A quantidade de resíduos sólidos produzida por ela é alta o suficiente para afetar as propriedades mecânicas do filtro e, possivelmente, gerar partículas que se desprendem do filtro com o fluxo de ar.

Por outro lado, a obtenção de um material poroso de celulose através da expansão da estrutura durante a secagem foi alcançada com sucesso. Materiais com essa morfologia podem ser empregados como filtros para diversos meios e tamanhos de partícula, como filtros para meio aquoso, para fluidos orgânicos, para ar-condicionado, entre outros. Portanto, apesar de não se mostrar eficaz para a aplicação desejada neste projeto, este material pode ser empregado de outras formas que façam com que ele tenha um bom desempenho. Além disso, se outros agentes de expansão forem analisados para este mesmo processo, filtros com quantidades e tamanhos de poro diferentes podem ser obtidos e uma gama ainda maior de aplicações pode ser explorada.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O projeto em questão da forma que foi concluído pode se estender para estudos mais detalhados e profundos. Abaixo estão algumas recomendações de estudos relacionados que não foram feitos devido ao fim do prazo do mestrado.

- I. Análise aprofundada do ar pós filtração para analisar se parte do resíduo sólido da ADC se desprende do filtro e é contado como partícula não retida, gerando um valor não realista da eficiência de coleta do filtro;
- II. Estudo aprofundado sobre adição de ADC em celulose bacteriana em solução e testes do filtro produzido;
- III. Utilização de outros agentes de expansão tanto em celulose vegetal quanto bacteriana, principalmente aqueles que deixam a menor quantidade de resíduos sólidos possível;
- IV. Utilização de celulose de outros fornecedores e outras fontes vegetais, uma vez que o projeto foi feito com apenas uma polpa de celulose vegetal;
- V. Realizar a modificação química da celulose para evitar parte da hornificação verificada.
- VI. Avaliar a eficiência de filtragem em meio aquoso dos filmes sem agente de expansão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] V. C. C. Cheng *et al.*, “The role of community-wide wearing of face mask for control of coronavirus disease 2019 (COVID-19) epidemic due to SARS-CoV-2,” *J. Infect.*, vol. 81, no. 1, pp. 107–114, 2020, doi: 10.1016/j.jinf.2020.04.024.
- [2] A. Swanson, Z. Kanno-Youngs, and M. Haberman, “Trump Seeks to Block 3M Mask Exports and Grab Masks from Its Overseas Customers.,” *The New York Times*, Nova Iorque, Apr. 03, 2020.
- [3] M. D’Halluin, J. Rull-Barrull, G. Bretel, C. Labrugère, E. Le Grogneq, and F. X. Felpin, “Chemically modified cellulose filter paper for heavy metal remediation in water,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 1965–1973, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02768.
- [4] S. Gustafsson, “Mille-feuille Filter: A Non-woven Nano-cellulose Based Virus Removal Filter for Bioprocessing,” *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2018.
- [5] T. Kamal, S. B. Khan, and A. M. Asiri, “Nickel nanoparticles-chitosan composite coated cellulose filter paper: An efficient and easily recoverable dip-catalyst for pollutants degradation,” *Environ. Pollut.*, vol. 218, pp. 625–633, 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.046.
- [6] “Grupo francês encontra grande quantidade de máscaras no mar: ‘Novo tipo de poluição,’” *G1*, São Paulo, Jun. 11, 2020.
- [7] V. Stadnytskyi, C. E. Bax, A. Bax, and P. Anfinrud, “The airborne lifetime of small speech droplets and their potential importance in SARS-CoV-2 transmission,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 117, no. 22, pp. 3–5, 2020, doi: 10.1073/pnas.2006874117.
- [8] R. Balgis, H. Murata, Y. Goi, T. Ogi, K. Okuyama, and L. Bao, “Synthesis of Dual-Size Cellulose-Polyvinylpyrrolidone Nanofiber Composites via One-Step Electrospinning Method for High-Performance Air Filter,” *Langmuir*, vol. 33, no. 24, pp. 6127–6234, 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01193.

- [9] Z. Lu, Z. Su, S. Song, Y. Zhao, S. Ma, and M. Zhang, "Toward high-performance fibrillated cellulose-based air filter via constructing spider-web-like structure with the aid of TBA during freeze-drying process," *Cellulose*, vol. 25, no. 1, pp. 619–629, 2018, doi: 10.1007/s10570-017-1561-x.
- [10] M. Zhu *et al.*, "A novel cellulose acetate/poly (ionic liquid) composite air filter," *Cellulose*, vol. 27, no. 7, pp. 3889–3902, 2020, doi: 10.1007/s10570-020-03034-8.
- [11] D. S. de Almeida *et al.*, "Biodegradable CA/CPB electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 144, pp. 177–185, 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.07.024.
- [12] S. Chattopadhyay, T. A. Hatton, and G. C. Rutledge, "Aerosol filtration using electrospun cellulose acetate fibers," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 204–217, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9286-4.
- [13] H. Kargarzadeh *et al.*, *Advances in cellulose nanomaterials*, vol. 25, no. 4. Springer Netherlands, 2018.
- [14] N. Johar, I. Ahmad, and A. Dufresne, "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk," *Ind. Crops Prod.*, vol. 37, no. 1, pp. 93–99, 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016.
- [15] W. P. Flauzino Neto, H. A. Silvério, N. O. Dantas, and D. Pasquini, "Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls," *Ind. Crops Prod.*, vol. 42, no. 1, pp. 480–488, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.06.041.
- [16] J. Zhao, W. Zhang, X. Zhang, X. Zhang, C. Lu, and Y. Deng, "Extraction of cellulose nanofibrils from dry softwood pulp using high shear homogenization," *Carbohydr. Polym.*, vol. 97, no. 2, pp. 695–702, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.050.
- [17] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *WILEY-*

VCH Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 2 Functionalization of Cellulose, vol. 2. 1998.

- [18] B. Thomas *et al.*, “Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 24, pp. 11575–11625, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00627.
- [19] L. Jasmania, “Preparation of nanocellulose and its potential application,” *Int. J. Nanomater. Nanotechnol. Nanomedicine*, vol. 4, no. 2, pp. 014–021, 2018, doi: 10.17352/2455-3492.000026.
- [20] A. Dufresne, *2. Preparation of microfibrillated cellulose*. 2017.
- [21] R. A. Ilyas, S. M. Sapuan, M. R. Ishak, E. S. Zainudin, and M. S. N. Atikah, “Nanocellulose reinforced starch polymer composites: a review of preparation, properties and application,” *5th Int. Conf. Appl. Sci. Eng. (ICASEA, 2018)*, no. April, pp. 325–341, 2018.
- [22] A. Dufresne, “Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications,” *Curr. For. Reports*, 2019, doi: 10.1007/s40725-019-00088-1.
- [23] F. J. Martin-Martinez, “Designing nanocellulose materials from the molecular scale,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 115, no. 28, pp. 7174–7175, 2018, doi: 10.1073/pnas.1809308115.
- [24] A. Mihranyan, “Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, no. 4, pp. 2449–2460, 2011.
- [25] R. Ek, C. Gustafsson, A. Nutt, T. Iversen, and C. Nyström, “Cellulose powder from *Cladophora* sp. algae,” *J. Mol. Recognit.*, vol. 11, no. 1–6, pp. 263–265, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-1352(199812)11:1/6<263::AID-JMR437>3.0.CO;2-G.
- [26] C. Babac, “Production and Characterization of Biodegradable Bacterial Cellulose Membranes,” *Int. J. Nat. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 17–20, 2015.

- [27] G. F. Picheth *et al.*, "Bacterial cellulose in biomedical applications: A review," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, pp. 97–106, 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.171.
- [28] R. Portela, C. R. Leal, P. L. Almeida, and R. G. Sobral, "Bacterial cellulose: a versatile biopolymer for wound dressing applications," *Microb. Biotechnol.*, vol. 12, no. 4, pp. 586–610, 2019, doi: 10.1111/1751-7915.13392.
- [29] C. Chang, B. Duan, J. Cai, and L. Zhang, "Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 1, pp. 92–100, 2010, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.04.033.
- [30] M. Moniri *et al.*, "Production and status of bacterial cellulose in biomedical engineering," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 9, pp. 1–26, 2017, doi: 10.3390/nano7090257.
- [31] J. Ahmed, M. Gultekinoglu, and M. Edirisinghe, "Bacterial cellulose micro-nano fibres for wound healing applications," *Biotechnol. Adv.*, vol. 41, no. April, p. 107549, 2020, doi: 10.1016/j.biotechadv.2020.107549.
- [32] B. E. Rangaswamy, K. P. Vanitha, and B. S. Hungund, "Microbial Cellulose Production from Bacteria Isolated from Rotten Fruit," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/280784.
- [33] M. SCHRAMM and S. HESTRIN, "Factors affecting production of cellulose at the air/liquid interface of a culture of *Acetobacter xylinum.*," *J. Gen. Microbiol.*, vol. 11, no. 1, pp. 123–129, 1954, doi: 10.1099/00221287-11-1-123.
- [34] N. Eslahi, A. Mahmoodi, N. Mahmoudi, N. Zandi, and A. Simchi, "Processing and Properties of Nanofibrous Bacterial Cellulose-Containing Polymer Composites: A Review of Recent Advances for Biomedical Applications," *Polym. Rev.*, vol. 60, no. 1, pp. 144–170, 2020, doi: 10.1080/15583724.2019.1663210.
- [35] C. Eyholzer, *Preparation and properties of dried nanofibrillated cellulose and its nanocomposites*. 2010.

- [36] F. R. dos Santos, "Efeito do teor e estrutura de xilana de pastas brancas de E . globulus na sua tendência para a hornificação," 2005.
- [37] Y. Chen, J. Wan, X. Dong, and Y. Ma, "Fiber properties of eucalyptus kraft pulp with different carboxyl group contents," *Cellulose*, vol. 20, no. 6, pp. 2839–2846, 2013, doi: 10.1007/s10570-013-0055-8.
- [38] K. Kekäläinen, H. Liimatainen, M. Illikainen, T. C. Maloney, and J. Niinimäki, "The role of hornification in the disintegration behaviour of TEMPO-oxidized bleached hardwood fibres in a high-shear homogenizer," *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1163–1174, 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0210-x.
- [39] G. Laivins and A. Scallan, "THE MECHANISM OF HORNIFICATION OF WOOD PULPS," *Prod. Papermak.*, vol. 2, pp. 1235–1260, 1993, doi: 10.15376/frc.1993.2.1235.THE.
- [40] Q. Ding, J. Zeng, B. Wang, D. Tang, K. Chen, and W. Gao, "Effect of nanocellulose fiber hornification on water fraction characteristics and hydroxyl accessibility during dehydration," *Carbohydr. Polym.*, vol. 207, pp. 44–51, 2019.
- [41] G. Heinrich and R. Kochel, "Filter material," 5,601,716, 1997.
- [42] K. Rohrbach, "A cellulose based hydrophilic, oleophobic hydrated filter for water/oil separation," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 87, pp. 13296–13299, 2014.
- [43] C. J. S. Galdino *et al.*, "Use of a bacterial cellulose filter for the removal of oil from wastewater," *Process Biochem.*, vol. 91, no. December, pp. 288–296, 2020, doi: 10.1016/j.procbio.2019.12.020.
- [44] K. Sutherland and B. Porchas, *Handbook of Filter Media*, 2nd Editio. Elsevier, 2002.
- [45] I. M. Hutten, *Handbook of nonwoven filter media*. Butterworth-Heinemann, 2007.

- [46] H. Brody, "Process of melt spinning polypropylene and novel rough surfaced fibres produced thereby," 4,522,884, 1985.
- [47] J. E. Spruiell and J. L. White, "Structure development during polymer processing: Studies of the melt spinning of polyethylene and polypropylene fibers," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 15, no. 9, pp. 660–667, 1975, doi: 10.1002/pen.760150905.
- [48] A. Molina *et al.*, "Project 1000 x 1000: Centrifugal melt spinning for distributed manufacturing of N95 filtering facepiece respirators," *arXiv*, 2020.
- [49] H. Sugimoto, "Process for melt spinning aromatic polyester," 4,871,501, 1989.
- [50] R. Hart, "Melt spinning," 3,000,053, 1961.
- [51] G. Calundann and H. Plainfield, "Melt processable thermotropic wholly aromatic polyester," 4,083,829, 1978.
- [52] D. H. Kang and H. W. Kang, "Advanced electrospinning using circle electrodes for freestanding PVDF nanofiber film fabrication," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 455, no. May, pp. 251–257, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.211.
- [53] K. S. Han, S. Lee, M. Kim, P. Park, M. H. Lee, and J. Nah, "Electrically Activated Ultrathin PVDF-TrFE Air Filter for High-Efficiency PM1.0 Filtration," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 37, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1002/adfm.201903633.
- [54] B. Zaarour, H. Tina, L. Zhu, and X. Y. Jin, "Branched nanofibers with tiny diameters for air filtration via one-step electrospinning," *J. Ind. Text.*, 2020, doi: 10.1177/1528083720923773.
- [55] W. W. F. Leung and Q. Sun, "Electrostatic charged nanofiber filter for filtering airborne novel coronavirus (COVID-19) and nano-aerosols," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 250, no. April, p. 116886, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116886.
- [56] G. Metreveli, L. Wågberg, E. Emmoth, S. Belák, M. Strømme, and A.

- Mihranyan, "A Size-Exclusion Nanocellulose Filter Paper for Virus Removal," *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 1546–1550, 2014, doi: 10.1002/adhm.201300641.
- [57] S. Gustafsson and A. Mihranyan, "Strategies for Tailoring the Pore-Size Distribution of Virus Retention Filter Papers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 22, pp. 13759–13767, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03093.
- [58] M. Lippi, L. Riva, M. Caruso, and C. Punta, "Cellulose for the Production of Air-Filtering Systems: A Critical Review," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 3, 2022, doi: 10.3390/ma15030976.
- [59] Q. Yang *et al.*, "Lab-scale design of two layers wood cellulose filter media to maximize life span for intake air filtration," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–7, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-82855-4.
- [60] Q. News, "New mask material can remove virus-size nanoparticles," 2020. <https://www.qut.edu.au/news?id=161468>.
- [61] F. Lang, "Transparent, breathable face masks are well under way," 2020. <https://interestingengineering.com/innovation/transparent-breathable-face-masks-are-well-under-way>.
- [62] A. Hartwig, *Azodicarbonamide [MAK Value Documentation, 2017]*, vol. 3, no. 3. 2018.
- [63] G. Coste, C. Negrell, and S. Caillol, "From gas release to foam synthesis, the second breath of blowing agents," *Eur. Polym. J.*, vol. 140, no. July, p. 110029, 2020, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110029.
- [64] R. H. Stadler *et al.*, "Semicarbazide is a minor thermal decomposition product of azodicarbonamide used in the gaskets of certain food jars," *Analyst*, vol. 129, no. 3, pp. 276–281, 2004, doi: 10.1039/b314206j.
- [65] K. Waki and T. Yamashita, "The Thermal Decomposition of Azodicarbonamide," *Nippon Kagaku Kaishi*, vol. 1972, no. 12, pp. 2359–2364,

1972, doi: 10.1246/nikkashi.1972.2359.

- [66] N. Yin *et al.*, "Porous bacterial cellulose prepared by a facile surfactant-assisted foaming method in azodicarbonamide-NaOH aqueous solution," *Mater. Lett.*, vol. 81, pp. 131–134, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.04.133.
- [67] W. C. Hinds, *Aerosol Technology - Properties, behavior and measurement of airborne particles.*, vol. 2, no. 1. 1999.
- [68] N. J. Bollinger and R. H. Schutz, *NIOSH Guide to Industrial Respiratory Protection*. Cincinnati, Ohio.: National Institute of Occupational Safety and Health, 1987.