

Wanderson Ferreira Braz

**Síntese, funcionalização e caracterização de
nanocelulose e estudo da sua aplicação na
adsorção de cátions metálicos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira
Coorientador: Prof. Omar Ginoble Pandoli

Rio de Janeiro
Abril de 2020



Wanderson Ferreira Braz

**Síntese, funcionalização e caracterização de
nanocelulose e estudo da sua aplicação na
adsorção de cátions metálicos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Omar Ginoble Pandoli

Coorientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Prof. José Brant de Campos

UERJ

Rio de Janeiro, 16 de Abril de 2020

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Wanderson Ferreira Braz

Graduou-se em Engenharia Química pela FAACZ Faculdades Integradas de Aracruz [2017]. (Aracruz, ES)

Ficha Catalográfica

Braz, Wanderson Ferreira

Síntese, funcionalização e caracterização de nanocelulose e estudo da sua aplicação na adsorção de cátions metálicos / Wanderson Ferreira Braz; orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira; coorientador: Omar Ginoble Pandoli. – 2020.

95 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Celulose. 3. Nanocelulose. 4. Hidrólise ácida. 5. Ácido cítrico. 6. Adsorção. I. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. II. Pandoli, Omar Ginoble. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, autor da minha vida e força na minha caminhada, sempre me ajudando a não desistir dos meus sonhos.

Ao meu orientador professor Rogério por acreditar, incentivar, apoiar e se dedicar para a realização deste projeto.

Ao meu co-orientador professor Omar por abraçar este projeto e apoiar constantemente.

À CAPES e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus pais, irmãos e esposa pelo amor, carinho e encorajamento a buscar sempre mais.

Ao meu amigo de infância e companheiro de pesquisa Lucas por todo o apoio.

Aos amigos e funcionários da casa XXI e pós doutorandos do DEQM que foram essenciais nesta caminhada e se fizeram disponíveis em todos os momentos.

A todos aqueles que neste período estiveram presentes e contribuíram de alguma forma na minha caminhada.

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

Resumo

Braz, Wanderson Ferreira; Siqueira, Rogério Navarro Correia de; Pandoli, Omar Ginoble. **Síntese, funcionalização e caracterização de nanocelulose e estudo da sua aplicação na adsorção de cátions metálicos**. Rio de Janeiro, 2020. 95p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A celulose é um biopolímero abundante, renovável e altamente biodegradável com produção no Brasil de aproximadamente 20 milhões de toneladas em 2017. A obtenção de nanocelulose a partir de diversas fontes e sua utilização em uma variedade de aplicações tem sido objeto de uma grande quantidade de pesquisas, visto suas propriedades diferenciadas e possibilidade de modificações, a partir de reações com outras substâncias orgânicas e inorgânicas. Entre as potenciais aplicações que a nanocelulose apresenta está o tratamento de água e efluentes, por processos como separação por membranas, troca iônica e adsorção. O principal processo de obtenção de nano cristais de celulose é a hidrólise ácida da região amorfa, restando em sua maior parte as regiões cristalinas. Os procedimentos mais aplicados para a produção de nano cristais de celulose consistem na reação de material celulósico puro com ácidos fortes com temperatura, agitação e tempo controlados. A nanocelulose cristalina (CNC) foi obtida através de hidrólise ácida com ácido sulfúrico (40%) e então modificada com ácido cítrico (1,2M), CNC-Mod, para posterior caracterização e ensaio de adsorção de cátions metálicos. As amostras produzidas foram caracterizadas por técnicas como MEV-EDS, AFM, DRX, FTIR e TGA. Soluções de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de mercúrio (HgCl_2) foram colocadas em contato com amostras de celulose, CNC e CNC-Mod por um tempo máximo de 3h sendo o sólido e o sobrenadante separados. As amostras sólidas obtidas no processo de adsorção foram então submetidas a análises como DRX, MEV-EDS e TGA. Enquanto os sobrenadantes foram analisados por ICP-OES, os resultados indicam a ocorrência de adsorção para todas as amostras e cátions metálicos.

Palavras-chave

Celulose; Nanocelulose; Hidrólise ácida; Ácido cítrico; Adsorção.

Abstract

Braz, Wanderson Ferreira; Siqueira, Rogério Navarro Correia de (Advisor); Pandoli, Omar Ginoble (Co-Advisor). **Synthesis, functionalization and characterization of nanocellulose and study of its application in adsorption of metallic cations.** Rio de Janeiro, 2020. 95p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Cellulose is an abundant, renewable and highly biodegradable biopolymer with production in Brazil of approximately 20 million tons in 2017. Obtaining nano-cellulose from different sources and using it in a variety of applications has been the subject of a great amount of research, given its differentiated properties and the possibility of modifications, based on reactions with other organic and inorganic substances. Among the potential applications that nano-cellulose presents is the water and wastewater treatment, by processes such as membrane separation, ion exchange and adsorption. The main process for obtaining cellulose nanocrystals is the acid hydrolysis of the amorphous region, remaining more crystalline regions. The most applied production procedures for cellulose nanocrystals consist of the reaction of pure cellulosic material with strong acids with controlled temperature, stirring and time. The crystalline nano-cellulose (CNC) was obtained through acid hydrolysis with sulfuric acid (40%) and then modified with citric acid (1.2M), CNC-Mod, for further characterization and adsorption test of metal cations. The samples produced were characterized by techniques such as STEM-EDS, AFM, XRD, FTIR and TGA. Cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), Sodium chloride (NaCl) and mercury chloride (HgCl_2) solutions were placed in contact with cellulose, CNC and CNC-Mod samples for a maximum of 3 hours, then having the solid and supernatant separated. The solid samples obtained in the adsorption process were then subjected to analyzes such as XRD, STEM-EDS and TGA. While the supernatants were analyzed by ICP-OES and the results indicates the occurrence of adsorption for all samples and metallic cations.

Keywords

Cellulose; Nano-cellulose; Acid hydrolysis; Citric acid; Adsorptio.

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Objetivos	17
1.2	Objetivos específicos	17
2	Revisão Bibliográfica	19
2.1	Celulose	19
2.2	Nanocelulose	20
2.3	Obtenção de Nanocelulose	20
2.4	Aplicações da Nanocelulose	23
2.5	Funcionalização de celulose e nanocelulose	24
2.5.1	Funcionalização com ácido cítrico	26
2.6	Adsorção de metais e tratamento de efluentes	27
3	Metodologia	29
3.1	Obtenção da CNC	29
3.2	Funcionalização da nanocelulose	29
3.3	Caracterização da nanocelulose e nanocelulose modificada	29
3.3.1	Microscopia eletrônica de varredura MEV-EDS	30
3.3.2	Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
3.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	30
3.3.4	Potencial zeta	31
3.3.5	Difração de Raios X (DRX)	31
3.3.6	AFM	32
3.4	Adsorção de Hg^{2+} , Na^{+} e Co^{2+}	32
3.5	Caracterização da nanocelulose após a adsorção	32
3.5.1	Análise elementar	33
3.5.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	33
3.5.3	ICP-OES	33
4	Resultados	34
4.1	Obtenção da CNC	34
4.2	Funcionalização da nanocelulose	34
4.3	Caracterização da nanocelulose	35
4.3.1	AFM	35
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	38
4.3.3	Análise da CNC por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
4.4	Caracterização da nanocelulose funcionalizada com ácido cítrico	42
4.4.1	AFM	42
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	44
4.4.3	Análise da CNC-Mod por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
4.5	Caracterização via DRX	46

4.6	Análise Termogravimétrica TGA/DTG	48
4.7	Adsorção	51
4.7.1	MEV e análise termogravimétrica após adsorção de cobalto	54
4.7.2	MEV e análise termogravimétrica após adsorção de sódio	59
4.7.3	MEV e análise termogravimétrica após adsorção de mercúrio	64
5	Conclusão	68
6	Trabalhos futuros	70
	Referências bibliográficas	71
A	Código Matlab da função do ajuste de sigmoide e cálculo de energia de ativação	80
B	Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação Térmica da CEL, CNC e CNC-Mod.	86
C	Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL, CNC e CNC-Mod após a adsorção de cobalto.	89
D	Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL, CNC e CNC-Mod após a adsorção de sódio.	92
E	Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL, CNC e CNC-Mod após a adsorção de mercúrio.	94

Lista de figuras

Figura 2.1	Estrutura química básica da celulose e numeração dos carbonos na unidade repetida da celulose (celobiose). Fonte: Elaborado pelo autor, <i>Software</i> Marvin Sketch Chemaxon.	20
Figura 2.2	Esquema da reação de hidrólise ácida da celulose. Fonte: Elaborado pelo autor, <i>Software</i> Marvin Sketch Chemaxon.	22
Figura 2.3	Esquema de modificação da CNC por N,N-Dialquilazetidina apresentado por Börjesson <i>et al.</i> [45]. Os radicais R podem ser CH ₃ ou (CH ₂) ₄ CH ₃ . Fonte: Elaborado pelo autor, <i>Software</i> Marvin Sketch Chemaxon.	25
Figura 2.4	Modificação da celulose da madeira por ácido cítrico proposto por Rodrigues <i>et al.</i> [48]. Fonte: Elaborado pelo autor, <i>Software</i> Marvin Sketch Chemaxon.	26
Figura 4.1	Possíveis mecanismos de funcionalização da CNC com ácido cítrico. i) reação nos sítios com grupos hidroxilas nativos da celulose ou após possível remoção dos grupos sulfatos pela neutralização [48] ii) reação nos sítios com hidroxilas dos grupos sulfatos [45]. Fonte: Elaborado pelo autor, <i>Software</i> Marvin Sketch Chemaxon	35
Figura 4.2	Imagem AFM da CNC após tratamento no <i>software</i> Gwyddion 2.55.	35
Figura 4.3	Diagrama de distribuição de comprimento da CNC.	37
Figura 4.4	Diagrama de distribuição de diâmetro da CNC.	37
Figura 4.5	Imagem AFM tridimensional.	37
Figura 4.6	a) película formada após a secagem de CNC b) Imagem de MEV da CNC com amplificação de 500x.	39
Figura 4.7	Imagens de MEV e mapa de EDS dos elementos presentes na superfície da nanocelulose, após hidrólise com H ₂ SO ₄ a) CNC com aumento de 2500x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre.	39
Figura 4.8	Análise de FTIR da celulose (preto) e CNC (verde).	40
Figura 4.9	Imagem AFM da CNC-Mod tratada no <i>software</i> Gwyddion 2.55.	43
Figura 4.10	Desenho gráfico tridimensional de uma região isolada da CNC-Mod.	43
Figura 4.11	Imagens de MEV da CNC-Mod a) Amplificação 500x b) Amplificação 2500x.	44
Figura 4.12	Análise de FTIR da CNC e CNC-Mod.	45
Figura 4.13	Difratogramas das amostras de a) CEL b) CNC c) CNC-Mod	47
Figura 4.14	Diagrama comparativo da degradação térmica das amostras CEL, CNC e CNC-Mod a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.	49
Figura 4.15	Análise de ICP-OES do sobrenadante pós adsorção de cobalto em CEL,CNC e CNC-Mod.	52

Figura 4.16	Análise de ICP-OES do sobrenadante pós adsorção de sódio em CEL,CNC e CNC-Mod.	52
Figura 4.17	Análise de ICP-OES do sobrenadante pós adsorção de mercúrio em CEL,CNC e CNC-Mod.	53
Figura 4.18	Imagens de MEV e mapa de EDS da CNC após adsorção de cobalto a) CNC com aumento de 800x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre e) Mapa de EDS do cobalto.	55
Figura 4.19	Região de mapeamento do espectro 2 da CNC-Mod-Co, amplificação de 500x.	56
Figura 4.20	Diagrama comparativo da degradação térmica da CEL-Co, CNC-Co e CNC-Mod-Co a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.	58
Figura 4.21	Região mapeada da CEL-Na, espectro 1, amplificação de 1000x.	59
Figura 4.22	MEV e mapa de EDS da CNC-Na a) CNC com aumento de 800x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre e) Mapa de EDS do cobalto.	61
Figura 4.23	MEV e mapa de EDS da CNC-Mod-Na a) CNC-Mod-Na com aumento de 800x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre e) Mapa de EDS do sódio.	62
Figura 4.24	Diagrama comparativo da degradação térmica das amostras CEL-Na, CNC-Na e CNC-Mod-Na a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.	63
Figura 4.25	Região da CNC-Hg mapeada pelo EDS, espectro 1. Amplificação 1000x.	65
Figura 4.26	Região mapeada, espectro 3, da CNC-Mod-Hg. Amplificação 800x.	65
Figura 4.27	Espectro pontual da CNC-Mod-Hg indicando a presença de cristais com sódio. Amplificação 800x.	66
Figura 4.28	Diagrama comparativo da degradação térmica das amostras CEL-Hg, CNC-Hg e CNC-Mod-Hg a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.	67
Figura B.1	Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da celulose	86
Figura B.2	Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC a) primeiro pico b) segundo pico.	87
Figura B.3	Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod a) primeiro pico b) segundo pico.	88
Figura C.1	Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL-Co.	89

Figura C.2 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Co a) primeiro pico b) segundo pico.	90
Figura C.3 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod-Co a) primeiro pico b) segundo pico.	91
Figura D.1 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL-Na.	92
Figura D.2 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Na.	93
Figura D.3 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod-Na.	93
Figura E.1 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL-Hg.	94
Figura E.2 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Hg..	95
Figura E.3 Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod-Hg a) primeiro pico b) segundo pico.	95

Lista de tabelas

Tabela 4.1	Dimensões apresentadas por amostras comerciais de CNC. Fonte: Reid, Villalobos e Cranston [68]	36
Tabela 4.2	Análise elementar semi-quantitativa da CNC. Todos os elementos são quantificados em porcentagem mássica.	38
Tabela 4.3	Principais números de onda e respectivas vibrações apresentadas pelo espectro FTIR para a CEL e CNC.	42
Tabela 4.4	Análise elementar semi-quantitativa da CNC-Mod. Todos os elementos são quantificados em porcentagem mássica.	44
Tabela 4.5	Principais números de onda e respectivas vibrações apresentadas pelo espectro FTIR para a CNC e CNC-Mod.	46
Tabela 4.6	Intensidades dos picos amorfo cristalino e índice de cristalinidade das amostras.	48
Tabela 4.7	Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide	50
Tabela 4.8	Resultados de água evaporada em diferentes temperaturas e massa residual após TGA.	51
Tabela 4.9	Concentração final de metais, em mg/L, após 3h de adsorção.	53
Tabela 4.10	Resultados em porcentagem mássica da análise elementar semi-quantitativa da adsorção de cobalto pela CNC.	56
Tabela 4.11	Resultados em porcentagem mássica da análise elementar semi-quantitativa da adsorção de cobalto pela CNC-Mod	56
Tabela 4.12	Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide após a adsorção de cobalto.	57
Tabela 4.13	Resultados de água evaporada em diferentes temperaturas e massa residual após TGA.	59
Tabela 4.14	Porcentagem mássica da análise elementar após adsorção de sódio pela CEL.	60
Tabela 4.15	Porcentagem mássica da análise elementar após adsorção de sódio pela CNC.	60
Tabela 4.16	Porcentagem mássica da análise elementar após adsorção de sódio pela CNC-Mod.	62
Tabela 4.17	Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide após a adsorção de sódio.	64
Tabela 4.18	Resultados de perda água em diferentes temperaturas e massa residual após TGA das amostras CEL-Na, CNC-Na e CNC-Mod-Na.	64
Tabela 4.19	Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide após a adsorção de mercúrio.	66
Tabela 4.20	Resultados de perda água em diferentes temperaturas e massa residual após TGA das amostras CEL-Hg, CNC-Hg e CNC-Mod-Hg.	66

Lista de Abreviaturas

UNESCO - *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*

CEL - Celulose

CNC - Celulose Nanocristalina do inglês *crystalline nanocellulose*

CNC-Mod - Celulose Nanocristalina Modificada com Ácido Cítrico

AFM - Microscopia de Força Atômica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Energia Dispersiva de Raios-X

TGA - Análise Termogravimétrica

FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DRX - Difração de Raios-X

DEPEC - Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos

CNF - Celulose Nanofibrilada

CF - Filamentos de celulose do inglês *Cellulose Filaments*

MFC - Celulose Microfibrilada

HPH - Homogeneização em alta pressão

ATS - *Advanced Technologies and Services*

TEMPO - 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-N-oxil

PEC - Proposta de Emenda Constitucional

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEQM - Departamento de Engenharia Química e de Materiais

CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LAATOM - Laboratório de Absorção Atômica

GOF - *Godness of Fit*

DTG - Termogravimetria Derivada

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

ICP-MS - Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente do inglês *Inductively coupled plasma mass spectrometry*

CEL-Co - Celulose com Cobalto adsorvido

CNC-Co - Nanocelulose com Cobalto adsorvido

CNC-Mod-Co - Nanocelulose modificada com Cobalto adsorvido

CEL-Hg - Celulose com Mercúrio adsorvido
CNC-Hg - Nanocelulose com Mercúrio adsorvido
CNC-Mod-Hg - Nanocelulose modificada com Mercúrio adsorvido
CEL-Na - Celulose com Sódio adsorvido
CNC-Na - Nanocelulose com Sódio adsorvido
CNC-Mod-Na - Nanocelulose modificada com Sódio adsorvido

UNESCO - *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*

CEL - Celulose

CNC - Celulose Nanocristalina do inglês *crystalline nanocellulose*

CNC-Mod - Celulose Nanocristalina Modificada com Ácido Cítrico

AFM - Microscopia de Força Atômica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Energia Dispersiva de Raios-X

TGA - Análise Termogravimétrica

FT-IR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DRX - Difração de Raios-X

DEPEC - Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos

CNF - Celulose Nanofibrilada

CF - Filamentos de celulose do inglês *Cellulose Filaments*

MFC - Celulose Microfibrilada

HPH - Homogeneização em alta pressão

ATS - *Advanced Technologies and Services*

TEMPO - 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-N-oxil

PEC - Proposta de Emenda Constitucional

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEQM - Departamento de Engenharia Química e de Materiais

CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

ICP-OES - Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LAATOM - Laboratório de Absorção Atômica

GOF - *Godness of Fit*

DTG - Termogravimetria Derivada

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

ICP-MS - Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente do inglês *Inductively coupled plasma mass spectrometry*

CEL-Co - Celulose com Cobalto adsorvido

CNC-Co - Nanocelulose com Cobalto adsorvido

CNC-Mod-Co - Nanocelulose modificada com Cobalto adsorvido
CEL-Hg - Celulose com Mercúrio adsorvido
CNC-Hg - Nanocelulose com Mercúrio adsorvido
CNC-Mod-Hg - Nanocelulose modificada com Mercúrio adsorvido
CEL-Na - Celulose com Sódio adsorvido
CNC-Na - Nanocelulose com Sódio adsorvido
CNC-Mod-Na - Nanocelulose modificada com Sódio adsorvido

1

Introdução

A água, recurso natural fundamental para praticamente todas as espécies vivas do planeta, apresenta entre suas principais funções o controle de temperatura e meio de intercâmbio de substâncias dos organismos [1].

As regulações acerca das aplicações, tratamentos e destinação das águas têm sido continuamente revisadas visando contornar uma iminente escassez deste recurso, visto as alarmantes evidências. O Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2015, publicado pela UNESCO, indica a previsão de que até 2030 o planeta sofrerá um déficit de até 40% de água, caso a gestão deste recurso não seja melhorada significativamente. O relatório homônimo, datado de 2018, estima que cerca de 80% da água utilizada em diversos processos retorna ao meio ambiente sem o devido tratamento [2, 3].

Segundo Zhou *et al.* [4], tem ocorrido um aumento de problemas ambientais causados por despejos de substâncias químicas, principalmente em corpos hídricos superficiais, paralelamente ao desenvolvimento econômico. O autor afirma que os poluentes destinados aos ambientes aquáticos, oriundos de atividades humanas como galvanização, mineração e fabricação de tintas [5] são carregados com metais pesados tóxicos, como mercúrio, cromo, cádmio, cobre e chumbo.

As espécies metálicas liberadas no meio ambiente tendem a circular nos corpos hídricos e, conseqüentemente, se acumular nos organismos vivos, representando assim, uma ameaça ao meio ambiente, animais e seres humanos. Entre os efeitos causados pelo acúmulo de metais pesados no organismo humano podem ser citados danos cerebrais e retardo mental, e alguns metais são reconhecidos como potencialmente cancerígenos, mesmo em baixas concentrações [6]. Estes metais somente são removidos do sistema quando imobilizados de forma apropriada e o procedimento para a sua remoção de soluções aquosas geralmente retira uma fração significativa do metal [7].

As principais técnicas utilizadas para a remoção ou redução de metais de soluções aquosas são a precipitação química, a neutralização, a troca iônica, a separação por membranas, osmose inversa, extração por solvente, métodos eletrolíticos e adsorção. Contudo, a aplicação de vários destes métodos se torna

inviável devido a altos custos operacionais [8]. A adsorção pode ser considerada uma opção de baixo custo e de eficiência elevada para soluções com baixas concentrações [4].

Alguns biopolímeros como a celulose e seus derivados possuem a capacidade de reduzir a concentração de metais em soluções aquosas. O diferencial na utilização de biopolímeros em processos de tratamento de águas e efluentes é o fato destes polímeros serem biodegradáveis e, portanto, seguros para o uso em tratamento de efluentes que retornarão ao meio ambiente. Um atrativo da celulose e derivados é a sua capacidade de sofrer alterações químicas nos grupos funcionais hidroxilas por meio de reação com outros compostos orgânicos e inorgânicos, aumentando assim, a eficiência de remoção de cátions metálicos em solução [9].

Deste modo, o presente trabalho propõe estudar e comparar a adsorção de íons metálicos a citar mercúrio, cobalto e sódio utilizando celulose, nanocelulose e sua derivada a partir da funcionalização com ácido cítrico. Espera-se avaliar a interação das cargas superficiais do adsorvente e os cátions presentes em solução aquosa visando sua potencial utilização para tratamento de águas, e analisar as alterações na resistência à degradação térmica do polímero.

1.1

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo estudar as propriedades de adsorção de cátions metálicos por celulose (CEL), nanocelulose (CNC) e nanocelulose com superfície modificada com ácido cítrico (CNC-Mod). A obtenção dos nano cristais será por meio de hidrólise ácida com ácido sulfúrico. O estudo irá permitir a determinação e comparação da capacidade de adsorção de cátions metálicos como o mercúrio, sódio e cobalto usando a celulose, a nanocelulose obtida após hidrólise e após modificação. Os resultados obtidos neste trabalho permitirão realizar uma comparação das características da CEL, CNC e CNC-Mod, avaliar a capacidade de adsorção das amostras para diferentes metais em solução e as alterações nas propriedades destes biopolímeros após a adsorção dos cátions metálicos em questão.

1.2

Objetivos específicos

- Obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida com ácido sulfúrico.
- Modificação da nanocelulose com ácido cítrico.
- Caracterização da nanocelulose:

1. AFM, analisar morfologia e dimensões das fibras;
 2. MEV com EDS, realizar análise elementar das amostras de CEL, CNC e CNC-Mod;
 3. Potencial zeta, analisar a carga superficial da CNC e seu potencial de aglomeração em meio aquoso;
 4. TGA, avaliar o comportamento térmico das amostras.
 5. FTIR, analisar a alteração da estrutura química das amostras de CNC e CNC-Mod;
 6. DRX, Observar a estrutura cristalina das amostras e determinar o tamanho médio de cristalito;
- Adsorção de mercúrio, sódio e cobalto na celulose, CNC e CNC-Mod observando:
1. Composição das amostras, de maneira semi-quantitativa, usando o MEV com EDS acoplado;
 2. Potenciais alterações nas propriedades térmicas dos materiais pós adsorção por meio do TGA;
 3. Comportamento dos espectros de FTIR.

2.1

Celulose

A celulose é um polímero natural de glicose que tem sido utilizada por milhares de anos em diversos materiais e aplicações. Este biopolímero é a matéria orgânica renovável de maior abundância no mundo com produção nacional aproximada de 19 milhões de toneladas em 2017, 10,81% da produção mundial. Deste total, 13,3 milhões de toneladas são destinadas à exportação. De acordo com o Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos [10], a produção de celulose segue em grande expansão apresentando consecutivos recordes nos últimos anos, principalmente devido à aquecida demanda na China e Europa [11].

A celulose é composta de 10 a 20 mil monômeros de glicose unidos por ligações glicosídicas β -1,4 e suas unidades estão torcidas num ângulo de 180° com relação a sua vizinha, Figura 2.1 [12]. Cada monômero contém três grupos hidroxilas, sendo um grupo primário e dois secundários. Devido à posição equatorial destas hidroxilas, a glicose pode formar ligações de hidrogênio internas o que impede a rotação contribuindo para a rigidez das cadeias de celulose. Deste modo, a presença de ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular nos cristalitos tornam a estrutura bem ordenada, rígida e inacessível à água e alguns reagentes. Enquanto que, na região amorfa por apresentar ligações fracas de hidrogênio, contribuem para a maior hidrofilicidade e acessibilidade dos materiais celulósicos [13].

Na natureza a celulose não é encontrada como uma macromolécula individual, mas sim em forma de cadeias. De modo geral, a união de cerca de 36 polímeros de celulose forma as nano fibrilas elementares, que em conjunto geram micro fibrilas que dão origem as fibras de celulose. A nanofibrila elementar é formada por nanocristalitos e defeitos pontuais, como locais vagos entre as fibrilas, que atuam como defeitos estruturais, os quais estão susceptíveis a reações químicas e processos mecânicos que levam à quebra das ligações glicosídicas nestes pontos, resultando na liberação das partículas cristalinas. [14, 13].

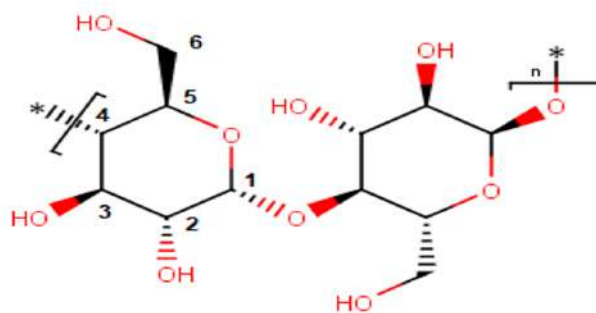


Figura 2.1: Estrutura química básica da celulose e numeração dos carbonos na unidade repetida da celulose (celobiose). Fonte: Elaborado pelo autor, *Software Marvin Sketch Chemaxon*.

2.2 Nanocelulose

A nanocelulose tem sido objeto de diversos estudos com publicações em áreas distintas como tratamento de água e efluentes, médica, alimentícia e materiais. O Brasil participa com 5,2% do total de publicações referentes à nanocelulose [15]. De acordo com Daud e Lee [16], o interesse de pesquisar a nanocelulose se dá pelas propriedades químicas e físicas da celulose e a possibilidade de ser quimicamente funcionalizada por diversas reações devido a presença dos grupos hidroxilas em sua estrutura.

Por definição, a nanocelulose tem ao menos uma dimensão inferior a 100 nm. Dois tipos de nanocelulose se encaixam nessa definição: nanocristais de celulose (CNC), e nanofibrilas de celulose (CNF). Alguns materiais são referidos como nanocelulose, mas não estão em nanoescala, por exemplo filamentos de celulose (CF) e celulose microfibrilada (MFC) que se encontram em microescala. Estes materiais são mencionados em conjunção com a nanocelulose e são destinados para algumas das mesmas aplicações da CNC e CNF [17].

2.3 Obtenção de Nanocelulose

A nanocelulose pode ser obtida a partir de diversas fontes, pode-se citar como exemplos de matéria prima, a planta de milho [18], pseudocaule da bananeira [19], bagaço de cana-de-açúcar [20], fibras naturais como sisal [21], [22] e algodão [23]. Entretanto, a fonte principal é a polpa de celulose kraft obtida a partir de eucalipto.

Diversos métodos têm sido estudados para a obtenção de nanocelulose. Estes podem promover modificações de caráter químico, físico-químico e físico da celulose resultando em possíveis alterações da sua estrutura cristalina e

amorfa. A MFC pode ser produzida a partir da celulose purificada por meio de refino mecânico intenso [24] e por homogeneização em alta pressão (HPH) [25]. A CNF é geralmente produzida por refino mecânico da celulose por homogeneização de alta pressão (HPH) sem pré-tratamento [26]. As suspensões resultantes exibem um claro aumento na viscosidade após várias passagens pelo homogeneizador. A CNF tende a formar um gel aquoso em baixa concentração, devido ao forte aumento na área de superfície específica em comparação com o das fibras de celulose nativas [14].

Li *et al.* [27] realizaram a produção de CNF a partir de polpa de celulose de bagaço-de-cana. A HPH foi realizada utilizando uma solução 1% (m/m) de celulose/líquido iônico de cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio, em um homogeneizador AH100D, ATS Engineering Inc., Canada, sob pressões de 40 a 140 MPa e por até 50 ciclos de homogeneização. A celulose foi então precipitada pela adição de água e seca a vácuo. Os resultados apresentados, considerando as dimensões das partículas e fatores econômicos, indicam que a condição ótima para o processo é em pressão de 80MPa e com 30 ciclos de homogeneização. Este processo resultou em redução do tamanho médio de partícula de 1300nm para 300nm. Visto o alto consumo de energia do processo de homogeneização em alta pressão, a oxidação mediada por 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-N-oxil (TEMPO), a carboximetilação, a hidrólise enzimática e outros pré-tratamentos podem ser utilizados para diminuir este consumo durante o subsequente refino [28].

Nunes [29] produziu CNF a partir de fibras de pinho e polpa kraft de eucalipto branqueada realizando pré-tratamento com oxidação mediada por TEMPO seguida de homogeneização mecânica. Para a oxidação, utilizou-se 0,016g de TEMPO, além de NaClO 4 a 6 mmol, NaBR 0,1g e NaOH em quantidade variável para manter o pH do meio reacional próximo a 11. A homogeneização em alta pressão foi realizada em um equipamento GEA Niro Soavi do tipo PANDA PLUS 2000, o qual atinge pressão de até 2000 bar. Os resultados obtidos indicam que o refino mecânico reduz o comprimento das fibras, permanecendo o diâmetro semelhante ao obtido após a oxidação com TEMPO. Além disso, constatou-se que a CNF produzida a partir de pinho apresenta dimensões maiores que as produzidas por eucalipto.

A CNC é gerada pela divisão de domínios amorfos e pela quebra de contatos cristalinos locais entre nano fibrilas, através de hidrólise com ácidos concentrados como HCl e H₂SO₄. Este processo é seguido por tratamentos mecânicos ou ultra-sônicos. Uma característica importante do uso do ácido sulfúrico é a carga negativa gerada na CNC devido à formação de grupos éster de sulfato, promovendo um aumento da estabilidade de fase em meio aquoso

[14].

O processo de hidrólise ácida, Figura 2.2, se dá devido à diferença na cinética da reação para as regiões cristalina e amorfa da celulose. Neste processo, a região amorfa e os defeitos são preferencialmente hidrolisados, permanecendo apenas as regiões cristalinas. Os procedimentos mais aplicados para a produção de nano cristais de celulose consistem na reação de material celulósico puro com ácidos fortes com temperatura e tempo de reação controlados [30].

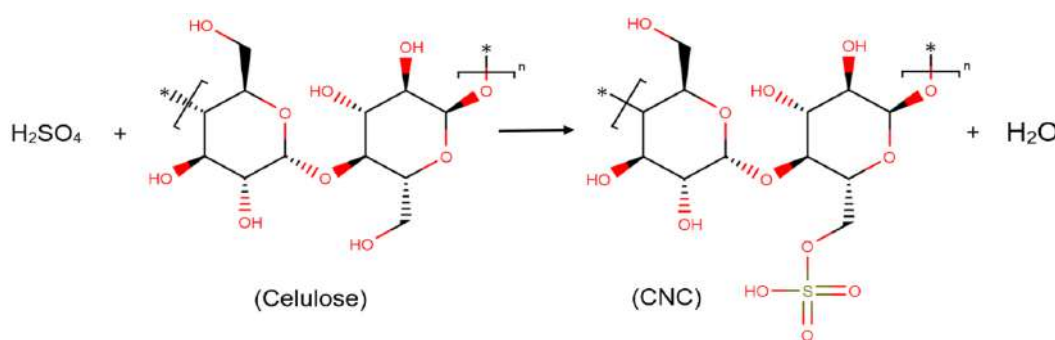


Figura 2.2: Esquema da reação de hidrólise ácida da celulose. Fonte: Elaborado pelo autor, *Software Marvin Sketch Chemaxon*.

Para a produção de CNC, a celulose deve ser hidrolisada de maneira direta. Assim, exceto para os casos de celulose de alta pureza como algodão, polpa branqueada e celulose bacteriana, deve-se realizar diferentes pré-tratamentos para a remoção de impurezas como extrativos e lignina. Um processo de purificação alcalina, com NaOH ou KOH , seguido por branqueamento (que pode ser com compostos clorados, Cl_2 e ClO_2 , ou compostos oxidantes contendo oxigênio como O_2 , O_3 , e H_2O_2) é realizado para purificar a celulose. O processo alcalino solubiliza as pectinas e hemicelulose. Enquanto que, o branqueamento quebra os compostos presentes na lignina e remove os coprodutos do processo [13].

Teodoro *et al.* [21] produziram a CNC, a partir de fibra de sisal branqueada, por hidrólise com solução 60% (m/m) de ácido sulfúrico em três diferentes condições de temperatura e tempos de reação: 45°C e 60 minutos (WS45_60); 45°C e 75 minutos (WS45_75) e, 60°C e 30 minutos (WS60_30). De acordo com Habibi, Lucia e Rojas [30], a concentração de ácido sulfúrico em processos de hidrólise ácida pode variar de 40% a 65% em massa, e o tempo de reação varia de acordo com a temperatura do processo, que pode chegar a 70°C. Com o aumento da temperatura e com tempos de reação prolongados ocorre a redução do comprimento do nanocristal e aumento na carga superficial. Wulandari *et al.* [20] afirmam que quando a concentração de ácido utilizada no processo de hidrólise é muito alta, acima de 60% por exemplo, a região cristalina pode

ser danificada e o índice de cristalinidade diminuir. Os resultados apresentados por Teodoro *et al.* [21] indicam que a amostra WS60_30 apresenta menores dimensões e maior razão de aspecto, relação comprimento/diâmetro (L/D), além de índice de cristalinidade maior e carga superficial de -25mV.

Teixeira *et al.* [23] utilizaram fibras de algodão comercial para a obtenção de CNC. O processo de hidrólise ácida foi conduzido a 45°C e 75 minutos sob condições distintas (ácido sulfúrico 60% (m/m), ácido clorídrico 1M e mistura H₂SO₄:HCl [1:1; (v/v)]). Os autores observaram uma relação direta entre a carga superficial e a dispersão da suspensão devido às repulsões eletrostáticas. Este efeito, pôde ser observado pela aglomeração das partículas nas amostras produzidas a partir do HCl, que apresentou carga superficial de -6,29 mV. Enquanto que, as amostras produzidas a partir do H₂SO₄ apresentaram carga superficial de -31 mV, e -15,7 mV para a solução H₂SO₄/HCl.

Ioelovich [31] realizou estudo da conversão da polpa kraft de celulose e fibras algodão em micro e nanocelulose durante o processo de hidrólise ácida. Para este estudo, utilizou-se soluções diluídas (1-3M) e concentradas (7-9M) de ácido sulfúrico, em temperatura de ebulição e entre 40-60°C respectivamente, todos com duração de 1h. Constatou-se, a partir dos resultados obtidos, uma redução significativa no grau de polimerização, entre 140 e 180, para a polpa kraft e fibras de algodão, das amostras que sofreram processo com ácido diluído. E redução entre 100 e 120 após processo com ácido concentrado. Observou ainda, aumento no índice de cristalinidade de 0,63 da celulose kraft para até 0.8 no processo com concentração de 9M.

2.4

Aplicações da Nanocelulose

As propriedades físicas, químicas e biológicas apresentadas pela nanocelulose como grande área superficial, alta resistência mecânica (Módulo de Young de até 160 GPa e resistência a tensão de 3 GPa), além de acessibilidade para funcionalizações indicam um alto potencial para diversas aplicações [16].

Os materiais à base de nanocelulose em geral apresentam propriedades morfológicas, físicas, térmicas, elétricas, ópticas e químicas que podem ser alteradas, podem apresentar efeitos antimicrobianos e biocompatibilidade com baixa toxicidade. Além disso, são materiais renováveis, com alta disponibilidade e de baixo custo, a depender do processo de obtenção e da matéria-prima. Deste modo, os materiais de nanocelulose se apresentam como promissores para diversas aplicações industriais, tecnológicas e biomédicas [32].

No setor energético, algumas aplicações industriais da nanocelulose estudadas são o seu uso como separador poroso em baterias íon-lítio [33, 34] e em

forma de compósito com grafeno e sílica para uso como anodo para baterias recarregáveis flexíveis de lítio [35]. Outro destaque neste setor são os estudos para a utilização da nanocelulose em materiais supercapacitores. Kang et al. [36] produziram películas de nanocelulose e eletrólitos de gel de polímero à base de líquido iônico recoberto por nano tubos de carbono para aplicação como supercapacitores visando sua utilização em dispositivos de armazenamento de energia flexíveis e de alta performance.

Um alto número de estudos tem sido realizado na aplicação de nanocelulose em tratamento de água e efluentes como adsorvente em soluções aquosas [37], em forma de membranas de ultra filtração para separação de partículas e moléculas [38], de bactérias e vírus [39, 40], e membranas para separação de emulsão óleo/água [41]. Há ainda, diversos estudos de aplicações de membranas em áreas médicas como na hemodiálise [42].

2.5

Funcionalização de celulose e nanocelulose

A presença dos três grupos hidroxilas na unidade de glicose, torna a celulose uma molécula quimicamente ativa. As reações que podem ocorrer com a celulose são as mesmas descritas para o grupo funcional dos álcoois, podendo formar derivados como ésteres, éteres e aldeídos dependendo da classificação do grupo álcool. Na celulose, a hidroxila ligada ao carbono 6 é classificada como álcool primário enquanto as hidroxilas ligadas aos carbonos 2 e 3 são classificadas como álcoois secundários [13].

Algumas das aplicações mais importantes para a celulose atualmente são a produção de papel, papelão e embalagens biodegradáveis, membranas, tecidos e têxteis, explosivos e materiais estruturais. Entretanto, uma maior amplitude de aplicações se torna limitada uma vez que o polímero se apresenta insolúvel diante de certos solventes. O mesmo se aplica à nanocelulose, Daud Lee [16] afirmam que devido à presença das hidroxilas, a nanocelulose tende a formar agregados em diversos solventes apolares. Deste modo, uma maneira de tornar tanto a celulose quanto a nanocelulose hidrofóbicas é promover a substituição dos grupos hidroxilas por outros grupos funcionais[12].

De acordo com Hokkanen *et al.* [43], o processo de enxertar monômeros, inserir grupos funcionais por ligação covalente, à estrutura da celulose, é considerada uma ferramenta importante na modificação deste polímero. Além disso, diferentes propriedades são adicionadas ou melhoradas pela inserção de novos grupos funcionais.

A finalidade de cada modificação está intrinsecamente ligada à propriedade que se deseja obter com o produto final. Segundo Ferreira *et al.* [44],

derivados carboxilados de microcelulose cristalina são adequados para diversas aplicações, entre elas cosméticas, farmacêuticas, em concretos, além de utilização em adsorção de metais em solução aquosa como Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Hokkanen *et al.*, [43] indicam, para obtenção de propriedades de adsorção, a modificação da nanocelulose com grupos funcionais carbonila, amina, nitrila entre outros.

Börjesson *et al.* [45] realizaram a funcionalização da CNC, obtida por hidrólise com H_2SO_4 , utilizando sais de azetidina para estudo de um possível aumento da estabilidade térmica de compósitos de nanocelulose. A estabilidade térmica foi avaliada por análise termogravimétrica e os resultados indicam um aumento na temperatura inicial de degradação em até mais de 100°C . O modelo proposto pelo autor indica a substituição do hidrogênio da hidroxila do grupo sulfato pela molécula azetidina, Figura 2.3.

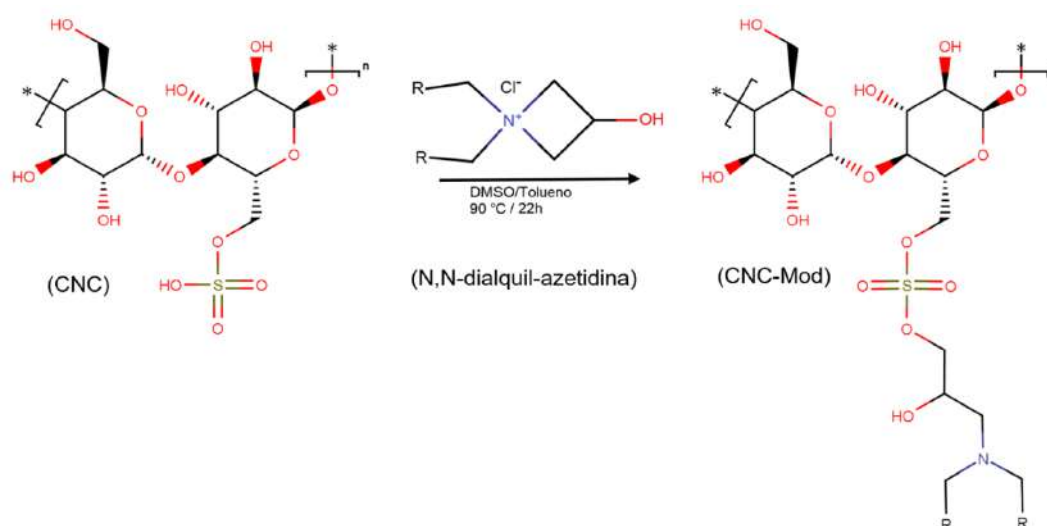


Figura 2.3: Esquema de modificação da CNC por N,N-Dialquil-azetidina apresentado por Börjesson *et al.*[45]. Os radicais R podem ser CH_3 ou $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. Fonte: Elaborado pelo autor, *Software* Marvin Sketch Chemaxon.

Bansal *et al.* [46] funcionalizaram a CNF com L-Cisteína visando a posterior adsorção de mercúrio. De acordo com os autores, a introdução de grupos ($-\text{SH}$) na estrutura da celulose é uma maneira de produzir adsorventes eficientes pois este grupo se liga fortemente a cátion Hg^{2+} . A modificação foi bem-sucedida e ocorreu pela reação dos grupos carboxila da L-cisteína gerando um éster, de modo similar ao apresentado por Börjesson *et al.* [45]. Os resultados indicaram o uso de pH do meio menor que 7 para evitar a precipitação do mercúrio.

2.5.1

Funcionalização com ácido cítrico

A modificação de madeira, *Pinus merkussii*, com ácido cítrico foi estudada por Low, Lee e Mark [47] para a adsorção de Cu^{2+} e Pb^{2+} . Nenhum pré-tratamento foi reportado e a madeira foi diretamente reagida em tempo e temperatura variável, e em diferentes proporções ácido/madeira. As condições ótimas determinadas pelos autores foram de temperatura de 140°C , tempo de reação de 30 minutos e concentração de ácido cítrico de 1,2M. As condições de adsorção foram definidas em temperatura ambiente, com proporção solução/madeira de 20/0,1 e agitação a 150rpm. Os autores citam o processo de esterificação entre os grupos carboxila do ácido cítrico e as hidroxilas da superfície da madeira o que aumenta a quantidade de grupos carboxilas em sua superfície e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de adsorção de cátions metálicos.

Rodrigues *et al.* [48] realizaram a modificação de serragem de madeira de Paraju (*Manilkara longifoli*), pré-tratada com NaOH. O processo de funcionalização foi realizado com ácido cítrico 1,2 M em temperatura ambiente, numa proporção de 8,3 mL de solução para 1 g de madeira e com tempo de contato de 30 min. O produto da reação foi utilizado em processo de adsorção de metais pesados (cádmio e cobre). Os autores descrevem que a reação ocorre pela substituição do hidrogênio do grupo hidroxila por grupos citrato na superfície da celulose contida no resíduo de madeira, o que pode ser comprovado por meio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O modelo de reação proposto pelo autor é apresentado na Figura 2.4.

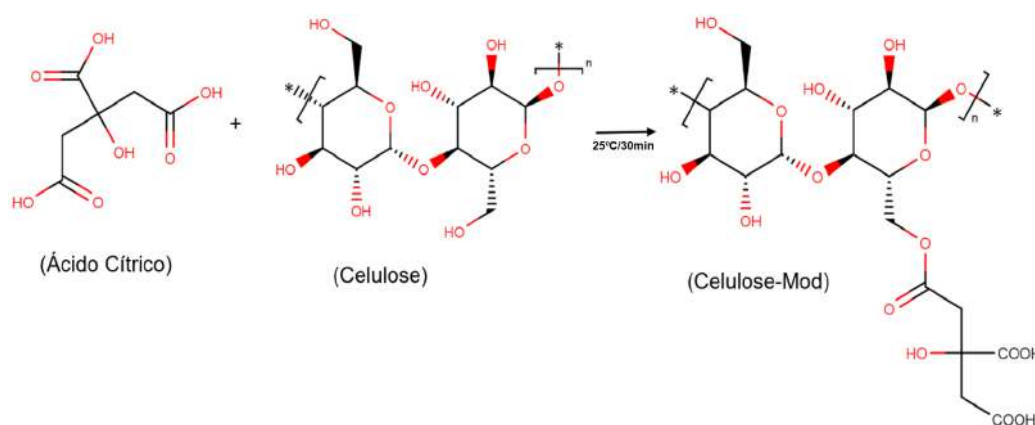


Figura 2.4: Modificação da celulose da madeira por ácido cítrico proposto por Rodrigues *et al.* [48]. Fonte: Elaborado pelo autor, *Software* Marvin Sketch Chemaxon.

2.6

Adsorção de metais e tratamento de efluentes

De acordo com Aith e Rothbarth [49] a água, se caracteriza como um bem essencial para a subsistência humana e seu reconhecimento como um direito social obrigatório é um fato recente e ainda necessita melhor definição regulamentar, sendo somente protegida de forma genérica. No Brasil, a constituição Federal de 1988 [50] não reconhece o acesso à água entre os direitos sociais obrigatórios. Entretanto, a PEC 258/2016 [51] tem por objetivo incluir a água no Art. 6º da Constituição Federal como direito fundamental.

Os valores limites de emissões de metais pesados em corpos hídricos em território brasileiro são regulamentados pelas resoluções 357/2005 e 430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Estas normas ambientais exigem que as águas residuais sejam devidamente tratadas, respeitando os limites legais estabelecidos [52].

Os limites estabelecidos para a emissão de metais em ambiente aquático dependem de fatores como a classificação do corpo hídrico receptor. Esta classificação é definida pela resolução 357/2005 e é subdividida em, classe especial, classe I, classe II, classe III, classe IV e classe V. Sendo suas características variáveis de acordo com o tipo de água, que podem ser doce, salina e salobra. O uso das águas em suas diferentes classes variam de preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral (classe especial) a águas somente para navegação e harmonia paisagística (classe V).

A resolução 430/2011 estabelece em seu Art. 5º que os efluentes não podem alterar as características de qualidade definidas, com parâmetros específicos, para o corpo receptor. E, estabelece ainda as condições e padrões para a emissão de efluentes. O valor estipulado para a emissão de mercúrio total pela resolução 430/2011 é de 0.01 mg/L, não havendo menção às emissões de cobalto e níveis tolerantes de sódio nesta resolução.

A resolução 357/2005 estabelece a classificação de corpos hídricos, diretrizes, condições e padrões para o enquadramento de águas superficiais. Esta resolução estabelece ainda, limites individuais para cada substância em cada classe. Os índices de cobalto que determinam o enquadramento na classificação de qualidade de corpos hídricos de água doce são de 0,05 mg/L em águas de classe I e II, e 0,2 mg/L em águas de classe III. Não há índices de cobalto para a classificação nas condições de água salina e salobra. Os parâmetros de mercúrio são definidos para classe I e II em 0,0002 mg/L e para classe III em 0,002 mg/L. E para águas salinas e salobras, o mercúrio tem limite de 0,0002 mg/L para classe I e 1,8 µg/L para a classe II.

Em nenhuma das resoluções citadas, que estabelecem os parâmetros de

emissão (430/2011) e as condições e padrões de classificação dos corpos hídricos (357/2005), são mencionados níveis limites de sódio. A resolução 357/2005 somente define a classificação de águas salinas e salobras de acordo com o grau de salinidade da água, relação entre os sais dissolvidos e massa de água. As águas salinas são definidas como águas com salinidade igual ou superior a 30‰ e águas salobra como águas com salinidade superior a 0,5‰ e inferior a 30‰.

As principais técnicas utilizadas para a remoção ou redução de metais de soluções aquosas são a precipitação química, a neutralização, a troca iônica, a separação por membranas, osmose inversa, extração por solvente, métodos eletrolíticos e adsorção [8]. Comparando os métodos supracitados, cada um possui diferentes vantagens e limitações, a precipitação química, por exemplo, é um método de relativo baixo custo, entretanto não é capaz de remover íons metálicos a níveis de traço. A troca iônica, é uma técnica bem desenvolvida e de bom custo benefício que reduz os íons metálicos a nível de ppm, porém apresenta certa ineficácia quando em soluções com diversos íons mono e bivalentes.

A adsorção se mostra uma opção econômica, além de ser uma técnica de fácil manuseio e eficiência relativamente alta na remoção de íons em soluções aquosas, principalmente quando as concentrações dos íons se encontram em níveis médios ou baixos [4, 9]. A adsorção se baseia no conceito de transferência de massa na qual os sólidos acumulam certas substâncias em sua superfície promovendo a separação dos componentes em solução, adsorvatos. Um fator importante nos processos de adsorção é a superfície externa do adsorvente por quantidade de massa do mesmo. Assim, quanto maior a área superficial, mais favorecida será a adsorção [53]. Entretanto, fatores como efeito estérico, incompatibilidade do sítio com o adsorvato e possíveis modificações na superfície do material podem reduzir consideravelmente o potencial de adsorção de um sólido, mesmo que este possua uma grande área superficial [54].

Os processos de adsorção podem ser classificados, com relação à sua intensidade, em fisissorção e quimissorção. Na primeira, a interação do adsorvato com a superfície do sólido adsorvente envolve um mecanismo físico o qual possui ligação relativamente fraca sendo relacionada às forças de Van der Waals, uma característica deste tipo de adsorção é a rapidez do processo e sua reversibilidade [53, 55]. A segunda, envolve uma reação química, ligação mais forte, entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente [53].

A celulose, e seus diferentes derivados pós modificação química têm se apresentado como potenciais agentes de adsorção de íons metálicos como chumbo [5, 47, 56, 57, 58], mercúrio [4, 59], cromo [60, 61], cádmio [5, 56], cobre [47, 62, 63], zinco [56], prata [62], ferro [62], níquel [63] e cobalto [59, 64].

3 Metodologia

3.1 Obtenção da CNC

A obtenção de nanocelulose foi realizada por hidrólise ácida com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 40% (m/m). 20 mL do ácido foi aquecido à 60°C e em seguida adicionou-se, sob agitação constante, 1 g de α -celulose Sigma Aldrich. Após 30 minutos de reação, adicionou-se 50 mL de água deionizada, aproximadamente 4°C, para interromper o processo de hidrólise. Completou-se o volume para 100 mL com água deionizada e o material foi centrifugado em centrífuga Cientec CT-6000, do departamento DEQM PUC-Rio, por 8 minutos a 5800 rpm sendo o sobrenadante descartado e a nanocelulose lavada com a adição de 200 mL de água deionizada. O processo de lavagem foi realizado duas vezes. Após a centrifugação e lavagem, a nanocelulose passou por processo de ultrassom em banho Ultronic, Q1.8/40A por 10 minutos.

3.2 Funcionalização da nanocelulose

A modificação da nanocelulose foi realizada com solução de ácido cítrico 1,2 M. Para o procedimento, ajustou-se o pH da nanocelulose para aproximadamente 7, visando a uma possível substituição dos grupos sulfato por hidroxilas. Então, realizou-se a lavagem com água destilada seguida de centrifugação, para a remoção dos excessos de sulfato em solução. Em seguida, em um erlenmeyer, adicionou-se 1 g da CNC úmida e 20 mL de ácido cítrico. A suspensão resultante foi misturada em Shaker de bancada Cientec CT-712RNT a 150 rpm e temperatura ambiente por 30 minutos. Decorrido o tempo de reação, a amostra de nanocelulose modificada (CNC-Mod) foi centrifugada, em centrífuga Cientec CT-6000, por 8 minutos a 5800rpm e, posteriormente, lavada com água deionizada.

3.3 Caracterização da nanocelulose e nanocelulose modificada

3.3.1

Microscopia eletrônica de varredura MEV-EDS

Após o processo de obtenção por hidrólise ácida, para a análise da morfologia das fibras secas, a verificação dos elementos presentes na superfície da nanocelulose e para a confirmação da modificação da superfície da CNC, de forma semi-quantitativa, utilizou-se o MEV TM3000 Hitachi com periférico acoplado do tipo EDS *Swift* ED 3000, ambos pertencentes ao DEQM PUC-Rio. Uma alíquota da amostra de CNC foi seca em temperatura ambiente por 36-48 horas, e então uma pequena quantidade foi depositada sobre a fita adesiva de carbono aderida ao porta-amostras. A análise foi realizada utilizando-se o *Software SwiftED 1.7.3.0* da *Oxford Instruments Analytical Limited*.

3.3.2

Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A nanocelulose, seca em temperatura ambiente foi pesada (0,002 g), macerada com 0,198 g de KBr e, em seguida, prensada para a obtenção das pastilhas. As pastilhas foram analisadas utilizando um espectrômetro Perkin Elmer Frontier FT-IR, pertencente ao DEQM PUC-Rio. Os espectros de transmitância por número de onda obtidos foram avaliados de acordo com a sua relação com grupos funcionais específicos da cadeia celulósica.

3.3.3

Análise Termogravimétrica (TGA)

Por meio da análise termogravimétrica, TGA, avaliou-se a temperatura de degradação das amostras CEL, CNC e CNC-Mod com equipamento do DEQM PUC-Rio Netzsch STA 449 F3 Jupiter TGA, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20 K/min e intervalo de temperatura de 25°C a 600°C, com camada protetiva. A cinética de reação de degradação térmica da CNC foi calculada de acordo com a equação 1 [65].

$$(\phi + T_r)^2 \frac{d^2 f}{dt^2} = -n \left[\frac{(\phi + T_r)^2 \left(\frac{df}{dt} \right)}{1 - f} \right] + \frac{E_a \phi}{R} \quad (3-1)$$

Onde:

T_r = Temperatura ambiente (definida como a temperatura onde a taxa de reação é infinitamente pequena);

ϕ = taxa de aquecimento utilizada no equipamento;

$(\phi + T_r)$ = é a função da temperatura T em um dado tempo t;

n = ordem da reação de decomposição da amostra;

E_a = energia de ativação da reação;

f = conversão cujo o cálculo é dado pela razão entre a perda de massa em um ponto (w) e a máxima perda de massa (w^∞)

$$f = \frac{w}{w^\infty} \quad (3-2)$$

$\frac{df}{dt}$ e $\frac{d^2f}{dt^2}$ = obtidos através de ajuste em uma função sigmoideal por rotina de Fminsearch (Matlab R2019b), Apendice A.

Os gráficos de ajuste do sigmoide e ajuste linear nos picos são apresentados nos resultados de TGA/DTG, Apêndice B. A linearização dos ajustes permite a determinação dos valores relacionados a Eq.1 sendo o coeficiente linear $\frac{(E_a\phi)}{R}$, e a partir deste, obteve-se o valor calculado da energia de ativação. Os valores dos coeficientes angulares, de acordo com a equação 1, são os valores calculados da ordem da reação, n .

A partir dos resultados de TGA, determinou-se a porcentagem de água perdida em 50°C [21, 22] e em 100°C [66, 67], como também a quantidade de massa residual [67].

3.3.4

Potencial zeta

A análise de potencial zeta foi realizada visando monitorar a variação do potencial elétrico na interface CNC-solução. Para este fim, utilizou-se o equipamento Nano-ZS, Nano series, Zetasizer do DEQM-PUC-Rio. O pH da suspensão de nanocelulose foi ajustado para próximo de 10. Em seguida, uma alíquota de 15 ml da suspensão de CNC, com concentração aproximada de 200 ppm, foi depositada no equipamento. As medidas foram realizadas, para a CNC no intervalo de pH entre 10 e 3.

3.3.5

Difração de Raios X (DRX)

Realizou-se a Difração de Raios X em Difratorômetro X'Pert PRO (PANalytical B.V.), localizado no Laboratório de Cristalografia e Difração de Raio-X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF. Os dados obtidos foram ajustados no software TOPAS, Bruker AXS, versão 5 por implementação do método de Rietveld para a determinação do tamanho médio do cristalito e índice de cristalinidade. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado usando a Equação 2 [68].

$$CI(\%) = \frac{I_{22,5} - I_{18}}{I_{22,5}} \times 100 \quad (3-3)$$

Neste método, para a celulose I, relaciona-se as intensidade dos picos em $2\theta = 22,5^\circ$ (região cristalina) ($I_{22,5}$) e em $2\theta = 18^\circ$ (I_{18}) [68, 69].

3.3.6 AFM

Alíquotas de 0,5 mL das amostras de CNC e CNC-Mod foram diluídas em 100 mL de água deionizada e homogeneizadas em banho ultrassom Ultronic, Q1.8/40A por 8 minutos. Em seguida, depositou-se em suporte de silício uma gota de 20 μ L, a amostra foi seca a vácuo por 3h.

A análise foi realizada em Microscópio de Força Atômica (AFM) Bruker AFM multi mode 8, operado por *software Nanoscope V controller* versão 7.3 e *Nanoscope software* 8.1. O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Química da PUC-Rio.

O tratamento das imagens obtidas para a remoção de ruídos e a análise de dimensões das partículas foi realizado pelo *software* de distribuição livre Gwyddion versão 2.55.

3.4 Adsorção de Hg^{2+} , Na^+ e Co^{2+}

Para os ensaios de adsorção, utilizou-se amostras de celulose (CEL), nanocelulose, (CNC) e nanocelulose modificada com ácido cítrico (CNC-Mod). Uma amostra de 1g de celulose foi submetida a um processo de hidratação em 50 mL de água deionizada por 12 h. A suspensão das amostras CEL, CNC e CNC-Mod com o pH devidamente ajustado foram centrifugadas em centrífuga refrigerada Cientec CT-6000R por 8 minutos a 5800 rpm, sendo o sobrenadante descartado. Em diferentes erlenmeyers de 250 mL adicionou-se 1 g de cada amostra úmida e 100 mL de solução 0,5 g/L de cloreto de mercúrio, $HgCl_2$. A solução foi mantida sob agitação constante por diferentes tempos, 45 min, 90 min, 135 min e 180 min a 150 rpm em incubadora Shaker de bancada Cientec CT-712RNT em temperatura ambiente. Após finalizado cada tempo predefinido de adsorção a mistura foi centrifugada sendo o sobrenadante e o adsorvente separados para posterior análise e o último lavado e seguido de centrifugação por duas vezes para a remoção de solução remanescente.

O mesmo procedimento foi realizado para o ensaio de adsorção de sódio e cobalto a partir de solução 1 g/L de cloreto de sódio, NaCl e 0,5 g/L nitrato de cobalto, $Co(NO_3)_2$ respectivamente.

3.5 Caracterização da nanocelulose após a adsorção

3.5.1

Análise elementar

As amostras de CEL, CNC e CNC-Mod obtidas após a adsorção foram secas a vácuo em temperatura ambiente. Utilizou-se o MEV TM3000 Hitachi com periférico acoplado do tipo EDS Swift ED 3000, ambos pertencentes ao DEQM PUC-Rio, para verificar, de forma semi-quantitativa, a presença dos cátions adsorvidos nos respectivos adsorventes, a possível presença de impurezas e a morfologia dos materiais. Uma pequena quantidade da amostra foi depositada sobre a fita adesiva de carbono aderida ao porta amostras. A análise foi realizada utilizando-se o *Software* SwiftED 1.7.3.0 da *Oxford Instruments Analytical Limited*.

3.5.2

Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA após a adsorção, foram realizadas de maneira similar à descrita para a caracterização da celulose, CNC e CNC-Mod no item 3.3.3.

3.5.3

ICP-OES

O sobrenadante, separado após a centrifugação no processo de adsorção, item 3.4, foi analisado por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente ICP-OES em equipamento 7300DV, Perkin Elmer do Laboratório de Absorção Atômica (LAATOM) do Departamento de Química da PUC-Rio, A partir dos resultados plotou-se a isoterma de adsorção tendo como tempo zero as amostras iniciais de cada solução.

4

Resultados

4.1

Obtenção da CNC

Em análises preliminares, realizou-se obtenção com diferentes concentrações de ácido sulfúrico, 60, 55, 50 e 40%. Visto que as concentrações mais altas resultaram em rápida degradação e aparente queima da celulose, com o surgimento de uma solução escurecida em poucos minutos de reação, definiu-se que a obtenção de CNC seria realizada com solução de ácido sulfúrico 40%. Esta degradação pode ser explicada pela alta pureza da α -celulose Sigma Aldrich, em comparação com as polpas normalmente utilizadas na literatura, isoladas a partir de bagaço de cana de açúcar, casca de banana, e outras diversas fontes vegetais que podem conter resíduos de lignina e hemicelulose além de substâncias inorgânicas.

4.2

Funcionalização da nanocelulose

A partir dos resultados de Börjesson *et al.* [45] em conjunto com o apresentado por Rodrigues *et al.* [48], pode-se sugerir que a reação de funcionalização pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos e possivelmente em diversos sítios no material celulósico, sendo estes nos sítios não afetados pela hidrólise (estrutura original da celulose), nos sítios onde ocorreram a hidrólise ácida na obtenção da CNC (ésteres de sulfato) e nos locais de possível substituição dos grupos sulfatos por hidroxilas durante a neutralização com NaOH, Figura 4.1. Sugere-se, deste modo, que o processo de hidrólise não promove a substituição em todos os grupos hidroxilas ao longo da cadeia celulósica e alguns sítios permanecem intactos. Estudos posteriores, como a análise de espectroscopia por ressonância magnética nuclear, podem ser realizados para avaliar a estrutura do produto da funcionalização e determinar se a mesma ocorre na hidroxilas dos grupos sulfatos ou pelos grupos hidroxilas nativos da celulose.

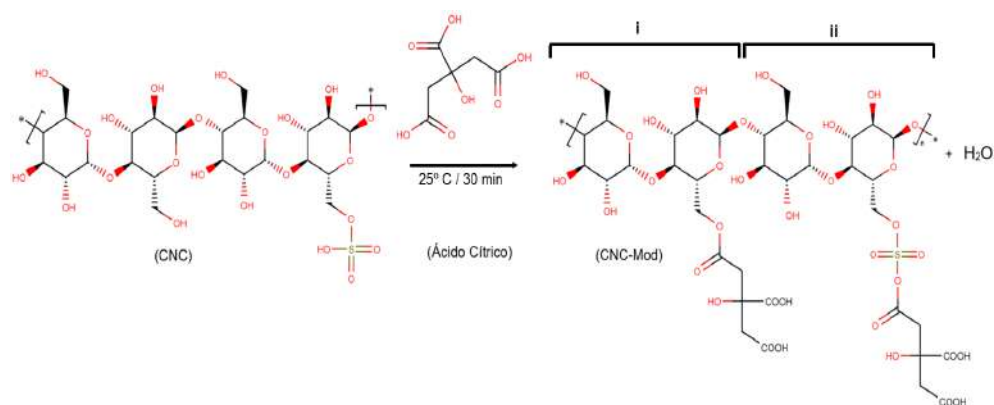


Figura 4.1: Possíveis mecanismos de funcionalização da CNC com ácido cítrico. i) reação nos sítios com grupos hidroxilas nativos da celulose ou após possível remoção dos grupos sulfatos pela neutralização [48] ii) reação nos sítios com hidroxilas dos grupos sulfatos [45]. Fonte: Elaborado pelo autor, *Software Marvin Sketch Chemaxon*

4.3

Caracterização da nanocelulose

4.3.1

AFM

A figura 4.2 apresenta as imagens de AFM da nanocelulose obtida por hidrólise ácida. O formato dos nanocristais, na forma de agulhas finas, é característico do material como apresentado na literatura [18, 70, 71, 72].

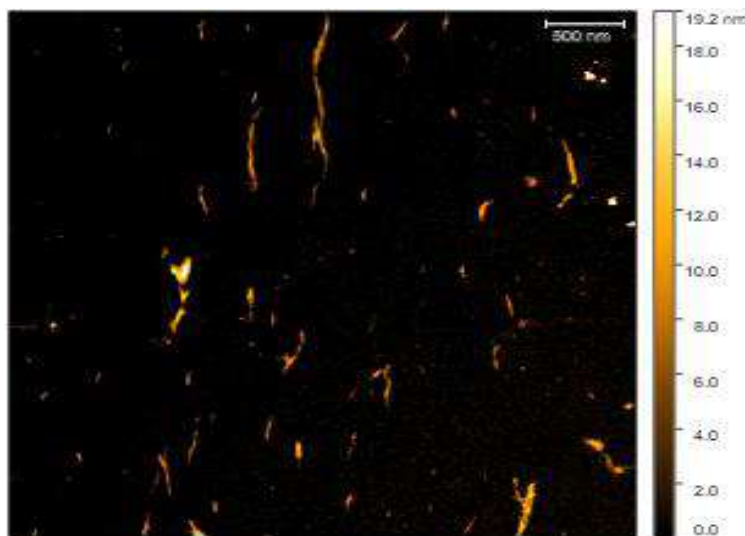


Figura 4.2: Imagem AFM da CNC após tratamento no *software* Gwyddion 2.55.

Utilizando o *software* Gwyddion 2.55 obteve-se as dimensões dos nanocristais, sendo o diâmetro médio das partículas de $9,99 \pm 2,58$ nm e comprimento médio de $63,89 \pm 41,51$ nm. A razão de aspecto, razão entre compri-

mento e o diâmetro da fibra, foi de 6,39. Os resultados obtidos se encontram acima dos valores apresentados por Mathias *et al.*[18] que apresentaram diâmetro de 2,7 nm, comprimento de 49,5 nm e razão de aspecto 18,3. O diâmetro médio foi menor que o apresentado por Morán *et al.* [71] de $30,9 \pm 12,5$ nm e o comprimento foi menor do que os valores apresentados por amostras comerciais de CNC, obtidas por diferentes rotas, avaliadas por Reid, Villalobos & Cranston [70], apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Dimensões apresentadas por amostras comerciais de CNC. Fonte: Reid, Villalobos e Cranston [68]

Amostras	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto
Lab-Made	132 ± 55	8 ± 3	16
CelluForce	183 ± 88	6 ± 2	31
AITF	134 ± 56	8 ± 2	17
FPL	134 ± 52	7 ± 2	19

Teodoro et al. [21] indicam que a análise de AFM pode sobrestimar as dimensões promovendo um alargamento nas imagens das fibras. Kvien *et al.* [72] atribuem esse alargamento à agulha utilizada para a análise, que ao passar por uma superfície com dimensões aproximadas a da agulha, influencia na imagem obtida. Entretanto, a figura 4.2 não apresenta este efeito. Para o procedimento de análise das dimensões da CNC Reid, Villalobos & Cranston [70] desconsideraram partículas com dimensões abaixo de 20 nm, indicando que as medidas são influenciadas pelos efeitos de estreitamento das pontas. No presente trabalho, utilizou-se a mesma restrição nas medidas de comprimento.

Os diagramas de distribuição de comprimento e diâmetro, obtidos a partir da análise da figura 4.2, são apresentados respectivamente nas figuras 4.3 e 4.4. Utilizou-se a imagem AFM para a obtenção de uma imagem tridimensional da mesma, Figura 4.5.

As amostras de CNC exibem uma distribuição estreita de comprimento com maior faixa entre 20 e 50 nm. Com relação ao diâmetro, as amostras apresentam uma distribuição estreita, com a maioria das partículas entre 7 e 10 nm.

A partir do desenho gráfico tridimensional da imagem AFM da CNC pode-se constatar o diâmetro máximo da fibra de aproximadamente 22 nm.

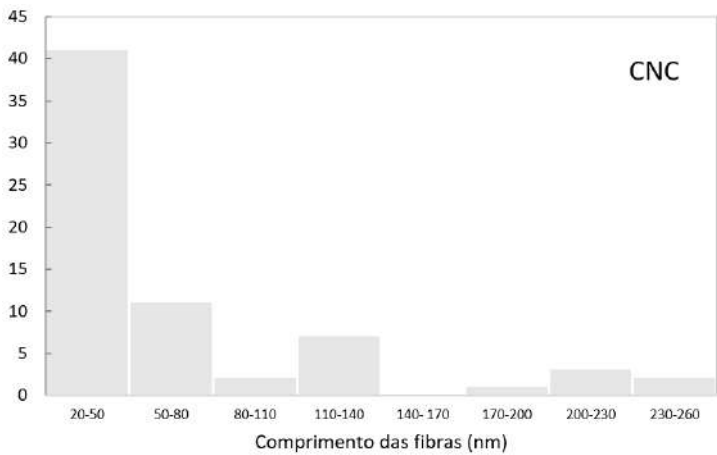


Figura 4.3: Diagrama de distribuição de comprimento da CNC.

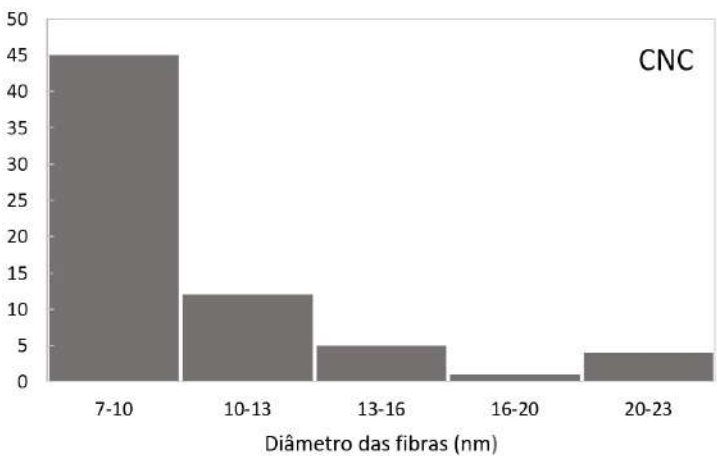


Figura 4.4: Diagrama de distribuição de diâmetro da CNC.

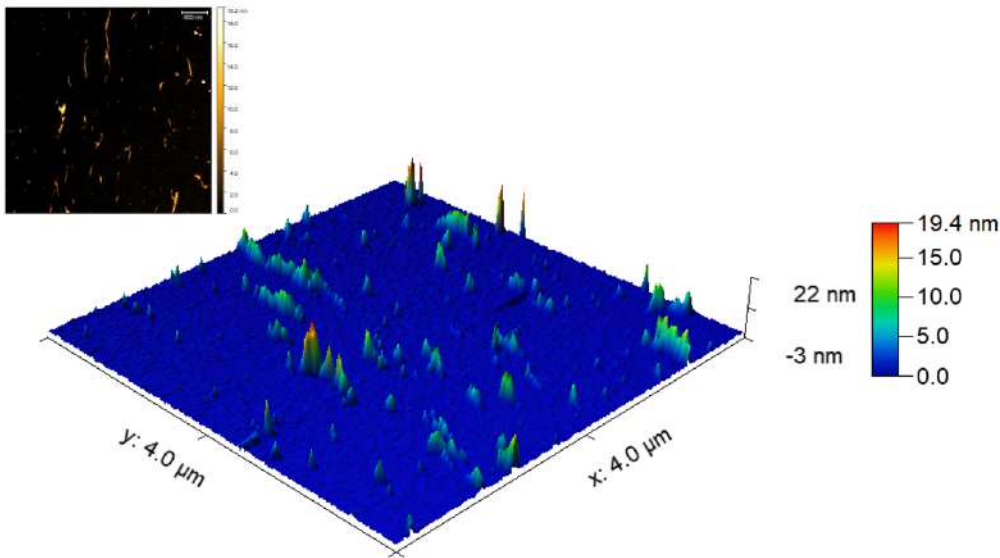


Figura 4.5: Imagem AFM tridimensional.

4.3.2

Microscopia eletrônica de varredura

As figuras 4.6.b e 4.7.a demonstram a aglomeração da nanocelulose após o processo de secagem. Estes aglomerados apresentam a característica de placas depositadas umas sobre as outras gerando uma espécie de membrana cristalina como apresentada na figura 4.6.a. Verifica-se ainda, a ausência de impurezas na amostra, indicando a eficiência do processo de lavagem da amostra, eliminando possíveis resíduos do meio reacional. O mapa de EDS apresentado nas figuras 4.7.b, 4.7.c e 4.7.d mostra os elementos carbono e oxigênio, constituintes da celulose pura, e a presença de enxofre, que pode indicar a inserção de grupos OSO_3^- no processo de hidrólise de acordo com a reação apresentada na figura 2.2. Foram realizados diversos mapeamentos em diferentes regiões e utilizou-se a quantificação do EDS Tabela 4.2, para a confirmação da reação.

Tabela 4.2: Análise elementar semi-quantitativa da CNC. Todos os elementos são quantificados em porcentagem mássica.

Região	C	O	Al	S
Espectro 1	46,80	50,97	0,81	1,41
Espectro 2	46,04	51,81	0,91	1,24
Espectro 3	46,34	51,63	0,71	1,31
Espectro 4	46,15	51,76	0,91	1,18
Espectro 5	46,57	51,20	0,75	1,50
Média	46,38	51,47	0,82	1,33
Desvio padrão	0,28	0,33	0,08	0,12

A partir do mapeamento e análise elementar, pode-se verificar, mesmo que semi-quantitativamente, uma consistência nos valores resultantes de diversas regiões mapeadas, com um valor médio de porcentagem mássica de enxofre de 1,32%. Este resultado pode indicar uma homogeneidade na distribuição dos grupos OSO_3^- adicionados, o que pode ser verificado no mapa do enxofre, figura 4.7.c, que apresenta uma distribuição do elemento pela CNC. Pode-se sugerir que a hidrólise foi bem-sucedida e que as porcentagens reais dos elementos podem ser aproximadas das obtidas pela análise em questão, sendo necessário outros métodos analíticos, como o ICP-MS, para se obter uma quantificação mais confiável, ou a confirmação deste resultado. A presença de alumínio nos resultados ocorre devido à composição do porta amostra.

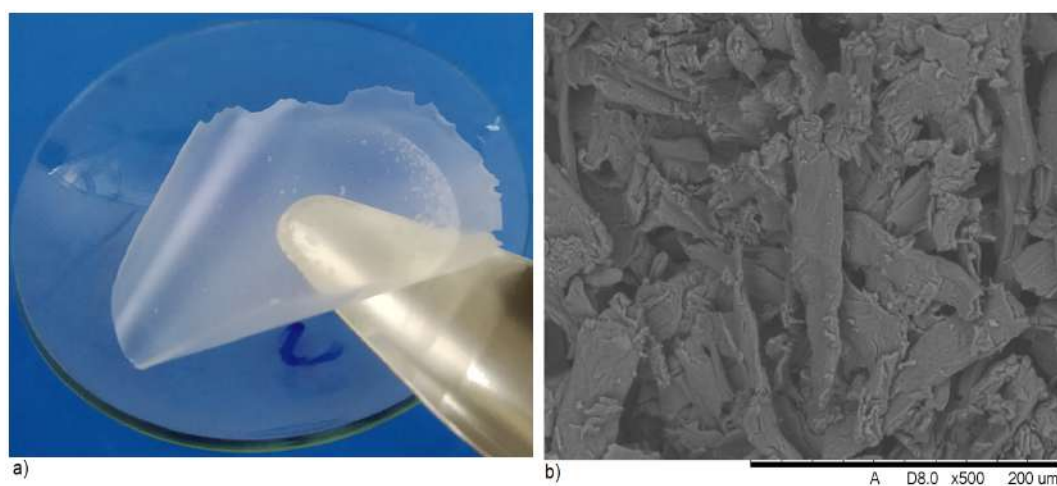


Figura 4.6: a) película formada após a secagem de CNC b) Imagem de MEV da CNC com amplificação de 500x.

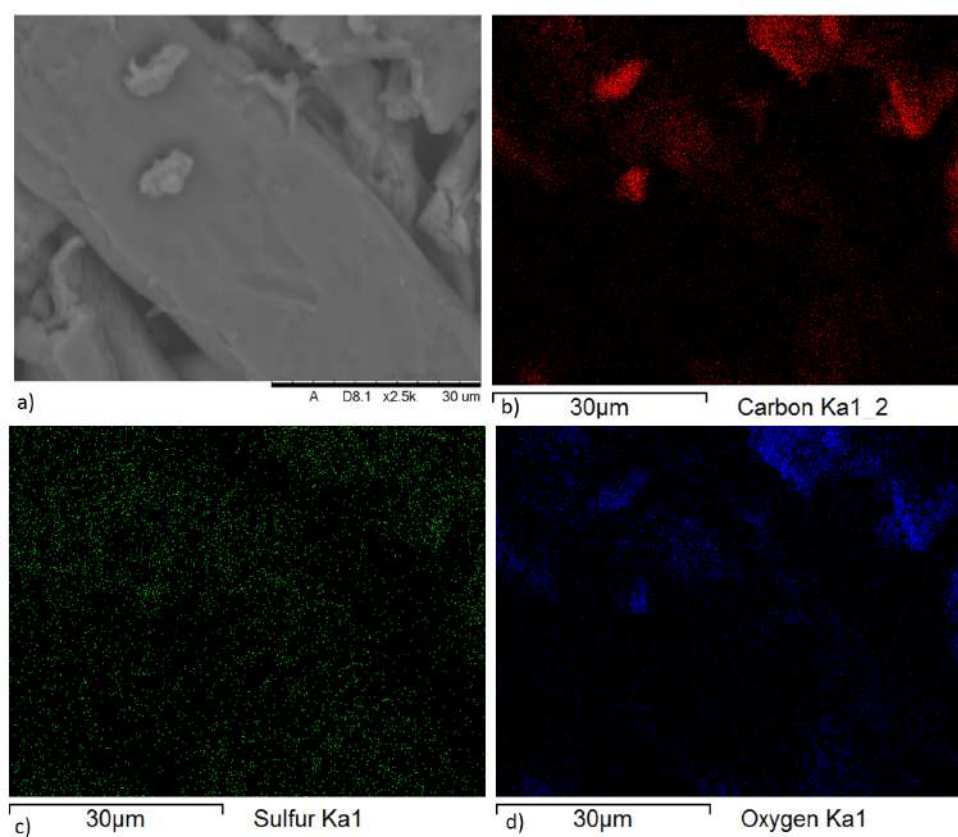


Figura 4.7: Imagens de MEV e mapa de EDS dos elementos presentes na superfície da nanocelulose, após hidrólise com H_2SO_4 a) CNC com aumento de 2500x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre.

4.3.3

Análise da CNC por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de transmitância por número de onda, obtido pelo *software* OriginPro 8, é apresentado na figura 4.8. A figura permite uma avaliação comparativa da CNC em relação à celulose. O espectro relacionado à CNC foi transladado verticalmente em um valor de +11,5 para facilitar a visualização e comparação dos picos.

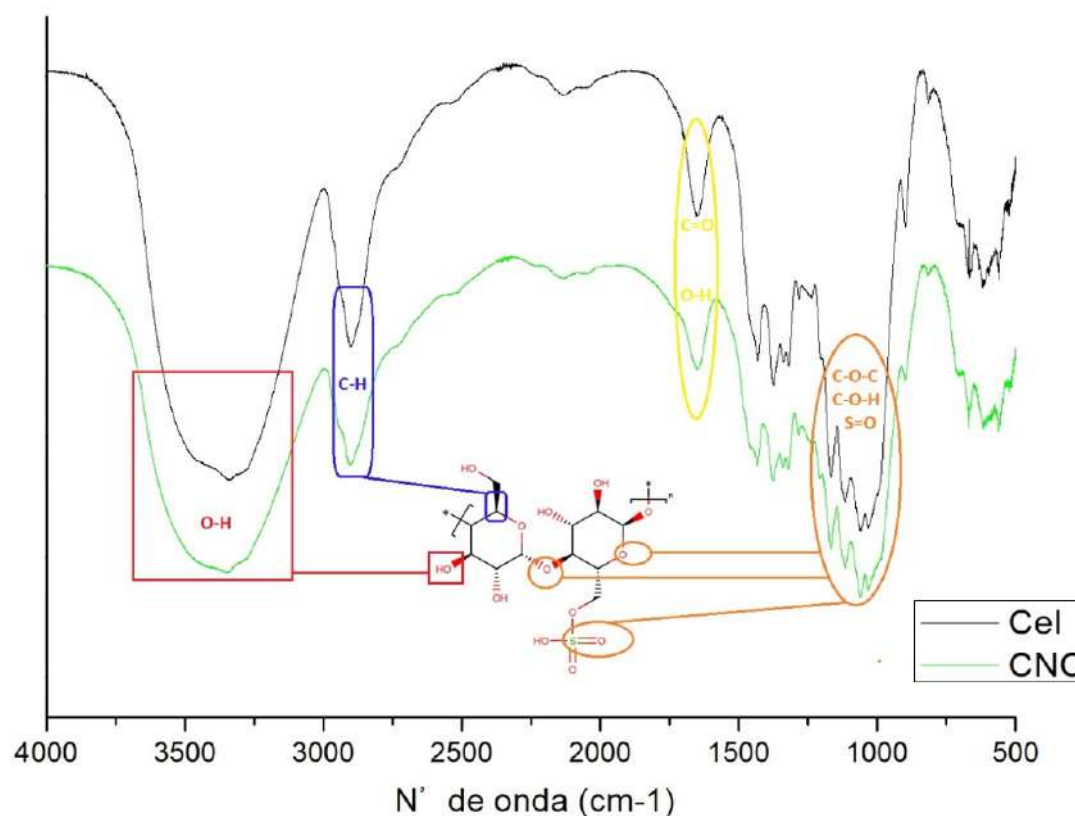


Figura 4.8: Análise de FTIR da celulose (preto) e CNC (verde).

Por meio da avaliação do espectro da celulose, pode-se constatar a presença dos grupos funcionais hidroxilas que tendem a formar ligações de hidrogênio, justificados pelas bandas características com picos entre 3220 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , que representam vibrações de estiramento da ligação O-H. As vibrações de estiramento simétrico da ligação C-H podem ser verificadas pela banda 2900 cm^{-1} e pelos dois ombros em 2945 cm^{-1} e 2968 cm^{-1} .

O pico na banda de 1650 cm^{-1} , presente tanto na celulose quanto na CNC, está relacionado a vibrações de estiramento das ligações C=O o que poderia indicar a presença de grupos carboxilatos caracterizando assim, uma carboximetilcelulose e não α -celulose [73, 74]. Entretanto, em trabalho realizado por Mohamed et al. [75] há a relação desta banda com as vibrações de

dobramento das ligações O-H da água absorvida pela amostra. Assim, visto o grau de pureza da α -celulose usada nos procedimentos, 99%, pode-se inferir que esta banda esteja possivelmente relacionada as ligações O-H da água absorvida do ambiente.

Algumas alterações notáveis, ao comparar os dois espectros, podem ser analisadas com uma ligeira alteração na intensidade do conjunto de bandas entre 1280 e 980 cm^{-1} . Essas alterações em bandas como 1245 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , e 1026 cm^{-1} , podem estar relacionadas a vibrações de estiramento simétricos e assimétricos da ligação C-O-C que juntamente com a redução na intensidade do pico em 898 cm^{-1} , que é relacionado as vibrações de estiramento C-O-C nas ligações glicosídicas β -1,4, podem indicar uma possível redução no grau de polimerização da celulose. A banda em 1060 cm^{-1} indica as vibrações de estiramento da ligação C-O-C dos anéis de piranose [76, 75].

As bandas vibracionais relacionadas às ligações do grupo funcional OSO_3H , especificamente vibramentos de estiramento das ligações S=O, são esperadas entre 1245 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} [77]. Pela comparação dos espectros FTIR da Celulose e CNC, Figura 4.8, observa-se que há uma alteração no pico nesta região, com o surgimento de um pequeno ombro. Esta sutil alteração pode estar relacionada com a inserção dos grupos OSO_3H , sendo um possível indicativo da ocorrência da hidrólise ácida. Como as vibrações de ligações C-O-O e C-O-H se localizam entre 1300 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , os picos referentes as vibrações de estiramento S=O podem não estar aparentes no espectro, uma vez que os grupos C-O-O e C-O-H são abundantes em polissacarídeos como a celulose. Para uma melhor compreensão da estrutura orgânica das amostras, sugere-se a realização de análises complementares como a ressonância magnética nuclear, RMN. Os números de onda e vibrações encontradas no espectro são apresentadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Principais números de onda e respectivas vibrações apresentadas pelo espectro FTIR para a CEL e CNC.

Nº de onda	Tipo de vibração
3220 - 3500 cm^{-1}	Estiramento O-H
2968 cm^{-1}	Estiramento assimétrico C-H
2945 cm^{-1}	Estiramento simétrico C-H
2900 cm^{-1}	Estiramento simétrico C-H
1650 cm^{-1}	Estiramento C=O / estiramento O-H
1245 cm^{-1}	Estiramento S=O no OSO_3H
1240 cm^{-1}	Estiramento assimétrico C-O-C
1235 cm^{-1}	Estiramento assimétrico C-O-C
1165 cm^{-1}	Estiramento simétrico C-O-C
1114 cm^{-1}	Estiramento simétrico C-O-C
1060 cm^{-1}	Estiramento C-O-C dos anéis de piranose
1026 cm^{-1}	Estiramento simétrico C-O-C
898 cm^{-1}	Estiramento C-O-C ligações glicosídicas β -1,4

4.4

Caracterização da nanocelulose funcionalizada com ácido cítrico

4.4.1

AFM

A figura 4.9 apresenta a imagem obtida através da AFM da CNC-Mod. Diferente da CNC, a amostra apresentou maior tendência à formação aglomerados. Deste modo, estes agregados de CNC-Mod não foram medidos visto que os limites das dimensões exatas das partículas individuais não podem ser distinguidos [70].

De maneira análoga ao item 4.3.1, a partir do corte de uma imagem AFM com a disposição de uma região isolada de fibras de CNC-Mod, obteve-se uma imagem tridimensional, Figura 4.9, constatando-se a altura aproximada da fibra de 23,3 nm.

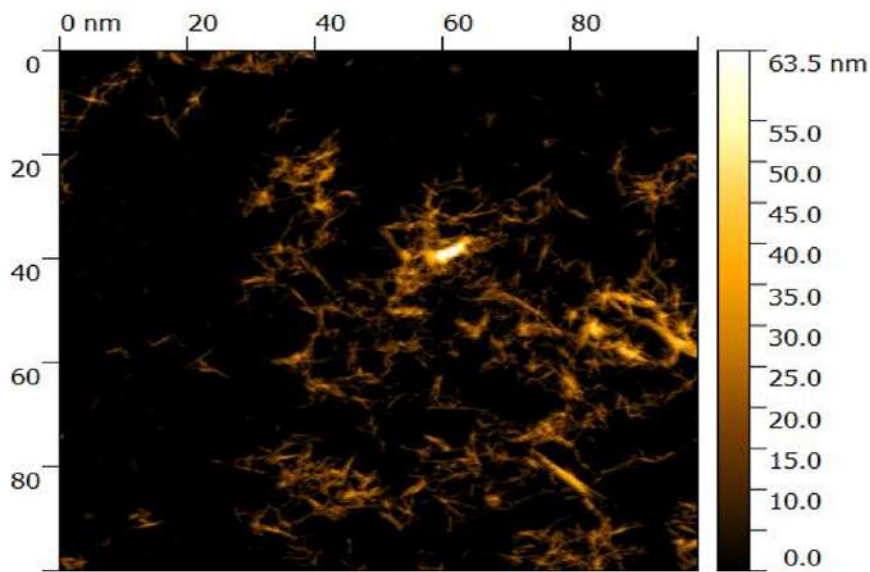


Figura 4.9: Imagem AFM da CNC-Mod tratada no software Gwyddion 2.55.

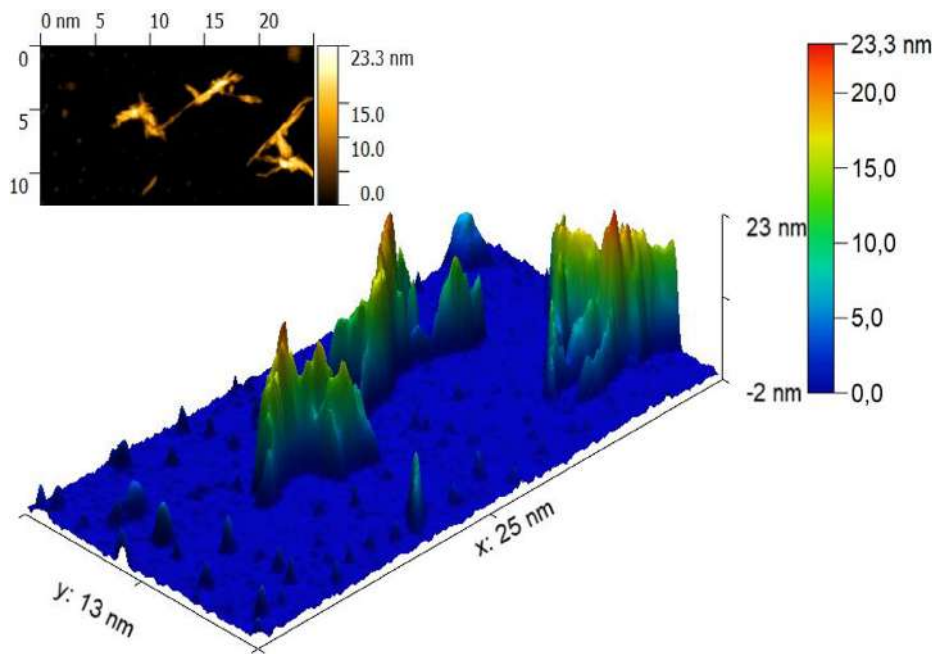


Figura 4.10: Desenho gráfico tridimensional de uma região isolada da CNC-Mod.

4.4.2

Microscopia eletrônica de varredura

Os mapeamentos da amostra foram realizados em diferentes regiões, Figura 4.11, e utilizou-se a quantificação do EDS para avaliar a composição da amostra da CNC-Mod, de forma semi-quantitativa, Tabela 4.4.

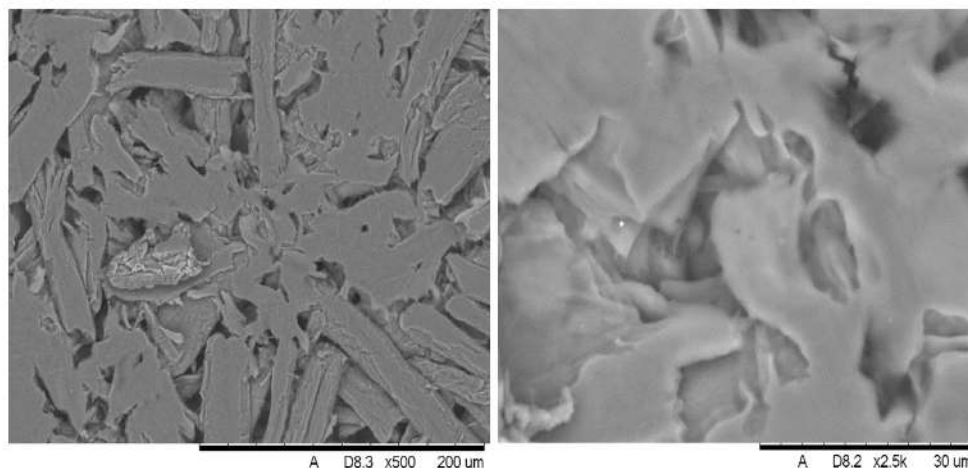


Figura 4.11: Imagens de MEV da CNC-Mod a) Amplificação 500x b) Amplificação 2500x.

Pela figura 4.11, observa-se a maior tendência de aglomeração, durante a secagem, em relação à CNC, figura 4.6, confirmando o verificado na análise de AFM. A superfície da CNC-Mod também se apresenta mais plana e densa do que a CNC, o que pode justificar estudos posteriores de aplicação da CNC-Mod em produção de membranas de separação. O mapa de EDS não foi realizado visto que somente indicaria a presença dos elementos carbono, oxigênio e enxofre, e não seria indicativo da modificação da CNC.

Tabela 4.4: Análise elementar semi-quantitativa da CNC-Mod. Todos os elementos são quantificados em porcentagem mássica.

Região	C	O	Al	S
Espectro 1	46,57	53,01	0,10	0,32
Espectro 2	46,50	53,12	0,09	0,28
Espectro 3	46,41	53,23	0,08	0,28
Espectro 4	46,17	53,46	0,09	0,28
Espectro 5	46,59	53,05	0,09	0,27
Média	46,45	53,17	0,09	0,29
Desvio padrão	0,15	0,16	0,01	0,02

A partir dos resultados da análise elementar sugere-se, de forma semi-quantitativa, que houve uma redução, 78% em média, da presença dos grupos OSO_3^- na estrutura da CNC-Mod em comparação com a CNC tabela 4.3 e 4.4.

Isto pode ser explicado por uma provável substituição dos grupos ésteres de sulfato por citrato, figura 4.1.

4.4.3

Análise da CNC-Mod por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A figura 4.12 apresenta o espectro de transmitância por número de onda, obtido pelo software OriginPro 8 utilizado para a avaliação comparativa da CNC-Mod em relação à CNC. O espectro da CNC-Mod foi transladado verticalmente em um valor dy de +7,00 para melhor visualização e comparação dos picos. A tabela 4.5 apresenta os principais picos do espectro FTIR discutidos.

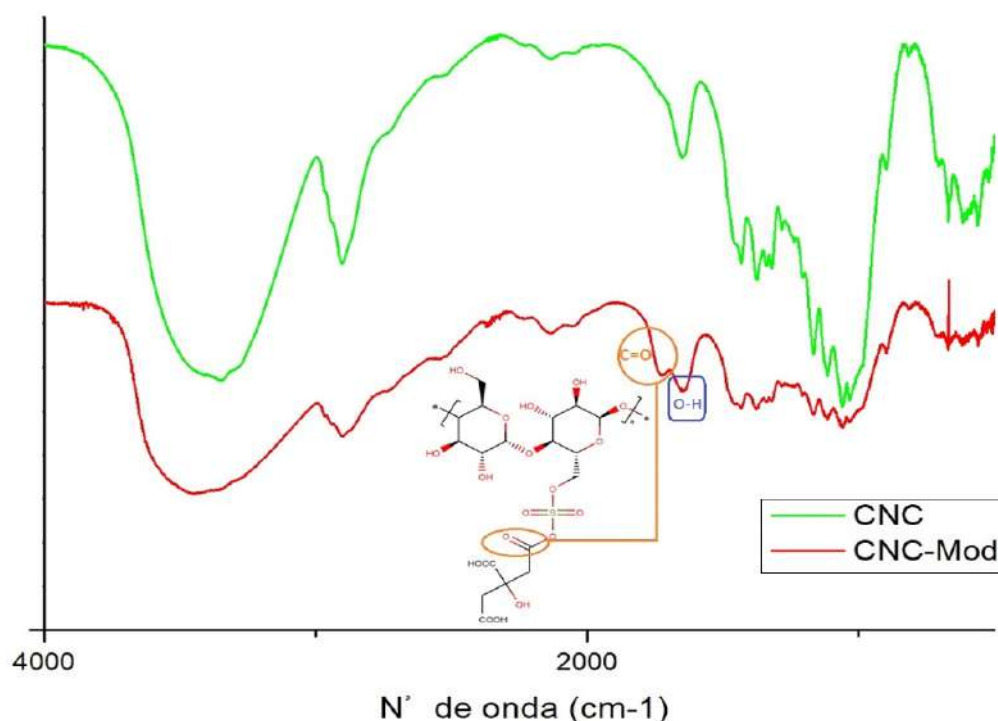


Figura 4.12: Análise de FTIR da CNC e CNC-Mod.

De maneira similar ao do espectro da celulose e da CNC, verifica-se na CNC-Mod a presença dos grupos funcionais hidroxilas que formam ligações de hidrogênio, pelas bandas vibrações de estiramento da ligação $\text{O}-\text{H}$ com picos entre 3220 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . Entretanto, pode-se verificar um alargamento deste pico. Uma explicação para esta alteração pode ser atribuída ao aumento de grupos hidroxilas, que realizam ligações de hidrogênio, pela sua reação com o ácido cítrico, sendo os grupos OH em regiões menos acessíveis substituídos pela molécula de ácido cítrico com duas novas hidroxilas em regiões mais acessíveis [22, 78].

A CNC-Mod também apresenta as bandas de vibrações de estiramento simétrico da ligação C-H em 2900 cm^{-1} e dois ombros em 2945 cm^{-1} e 2968 cm^{-1} porém, com pequena redução na intensidade. Nota-se ainda, uma redução na intensidade de alguns picos, que pode estar relacionada ao impedimento estérico em função da adição de um maior grupo funcional, proveniente do ácido cítrico, na estrutura da celulose, como também pela possível existência de dímeros do grupo cítrico, uma vez que esta espécie restringe o movimento dos grupos CO-OH [79].

A alteração de maior importância ocorre no aparecimento do pico em 1732 cm^{-1} que está relacionado juntamente com o pico em 1650 cm^{-1} (presente em todas as amostras avaliadas, figura 4.7) às vibrações de estiramento das ligações C=O, o que pode indicar a presença de grupos carboxilatos podendo, deste modo, confirmar a modificação da nanocelulose com a ácido cítrico. Quellmalz e Mihranyan [80] também identificam o pico em 1730 cm^{-1} e o relacionam tanto com a carbonila quanto com grupos esteres, a confirmação pelos autores do grupo carbonila é realizada pela conversão em grupos carboxilatos, com o aparecimento de um pico em 1590 cm^{-1} . A presença do pico em 1650 cm^{-1} , pode confirmar o proposto por Mohamed *et al.* [75] e Schwanninger *et al.* [81] que relacionam esta banda com as vibrações de dobramento das ligações O-H, podendo ser da água absorvida do ambiente pela celulose, CNC e CNC-Mod.

Tabela 4.5: Principais números de onda e respectivas vibrações apresentadas pelo espectro FTIR para a CNC e CNC-Mod.

Nº de onda	Tipo de vibração
3220 - 3500 cm^{-1}	Estiramento O-H
2968 cm^{-1}	Estiramento assimétrico C-H
2945 cm^{-1}	Estiramento simétrico C-H
2900 cm^{-1}	Estiramento simétrico C-H
1732 cm^{-1}	Estiramento C=O
1650 cm^{-1}	Estiramento C=O / estiramento O-H

4.5

Caracterização via DRX

Os difratogramas de raio-x das amostras CEL, CNC e CNC-Mod, Figura 4.13, apresentam picos similares em 15° , 18° , $22,5^\circ$ e $34,5^\circ$ indicando que em todos os casos a celulose presente nas amostras é do tipo I [82, 23, 69]. Os valores de intensidade do pico em 18° e do pico em $22,5^\circ$, os valores calculados dos índices de cristalinidade das amostras e o tamanho médio dos cristalitos encontram-se na Tabela 4.6.

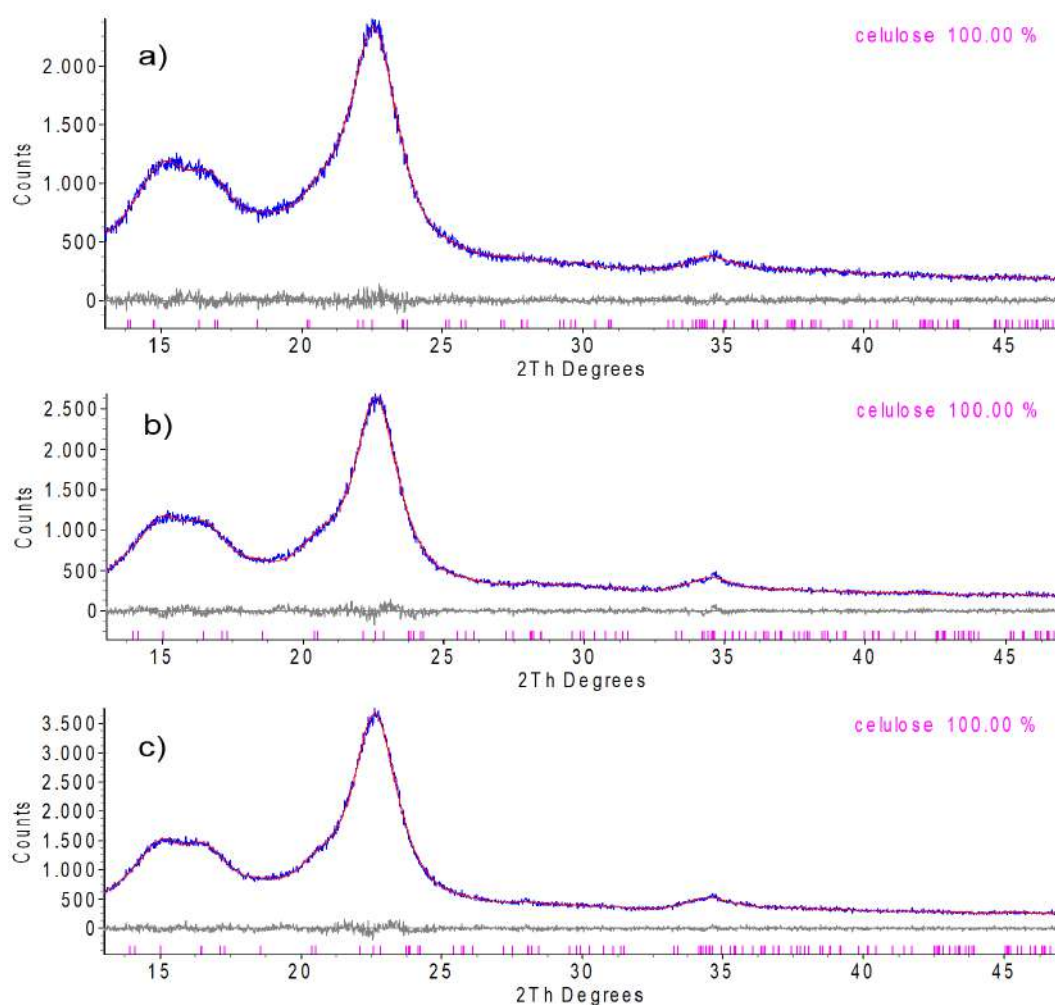


Figura 4.13: Difrátogramas das amostras de a) CEL b) CNC c) CNC-Mod

O índice de cristalinidade da celulose de 0,66 se mostrou relativamente alto para a celulose branqueada. Valores da literatura indicam que o índice de cristalinidade da celulose pode variar de 0,39 a 0,67 dependendo do método de análise utilizado [83]. Nota-se um aumento significativo no índice de cristalinidade da CNC em relação a CEL, o que pode indicar a redução de regiões amorfas pela hidrólise ácida [66]. Os valores de índice de cristalinidade da CNC apresentados na literatura variam entre 0,54 e 0,94 [70]. Wulandari e colaboradores [20] obtiveram valores de IC entre 0,68 e 0,76 para diferentes amostras de CNC. Os autores atribuem essa diferença às concentrações utilizadas de ácido entre 60 e 50% respectivamente e indicam que concentrações altas de ácido sulfúrico tendem a danificar os domínios cristalinos da celulose. A funcionalização da CNC promoveu um aumento da intensidade de ambos os picos amorfo, 18° , e cristalino, $22,5^\circ$, porém o índice de cristalinidade permaneceu similar ao da CNC. Estudos mais detalhados devem ser realizados para compreender este fenômeno.

Tabela 4.6: Intensidades dos picos amorfo cristalino e índice de cristalinidade das amostras.

	CEL	CNC	CNC-Mod
18°	817	649	904
22,5°	2409	2648	3591
IC	0,66	0,75	0,75
Tamanho médio do cristalito (nm)	4,1	4,6	4,5

A partir do software TOPAS, Bruker AXS, obteve-se o ajuste das difrações medidas aos modelos da celulose disponíveis na base de dados. Os valores de *Godness of fit* (GOF) são de 1,09 para a CEL, e 1,13 para ambas a CNC e CNC-Mod. A proximidade do GOF de 1 indica que os resultados das amostras avaliadas se aproximam do modelo. Os tamanhos dos cristalitos obtidos para a CEL, CNC e CNC-Mod, não apresentam diferença significativa entre as amostras.

4.6

Análise Termogravimétrica TGA/DTG

A estabilidade térmica das amostras de Celulose, CNC e CNC-Mod pode ser verificada através das curvas TGA/DTG apresentadas na Figura 4.14. A partir da análise dos resultados, observa-se uma alteração no perfil de degradação entre a celulose, a CNC e a CNC-Mod. A celulose, como visto na figura 4.14.c, apresenta maior resistência térmica com início de degradação por volta de 260,5°C (11 min e 51 s). A degradação térmica da CNC-Mod se inicia próximo a 127,8°C (7 min) e a CNC inicia sua degradação em torno de 116,05°C (6 min e 39s).

Ao avaliar os resultados de TGA de amostras de CNC com conteúdo variável de sulfato, Börjesson et al. [45] observaram que quanto maior a quantidade de sulfato na CNC, menor será a sua estabilidade térmica. Um efeito catalítico é atribuído à presença de grupos sulfatos na CNC [23], resultando assim em temperaturas inferiores de degradação da CNC quando comparada à celulose. Nos resultados apresentados por Börjesson *et al.* [45] as amostras menos sulfatadas apresentaram temperatura inicial de degradação de 155°C enquanto as amostras sem grupos sulfatos apresentaram temperatura de 277°C [45]. Deste modo, a resistência térmica apresentada pelas amostras pode ser avaliada em termos de quantidade de sulfato uma vez que a CNC-Mod apresenta uma menor quantidade, ou proporção, de grupos OSO_3^- em sua estrutura como constatado pela análise de EDS.

Observa-se a alteração do mecanismo de degradação térmica na CNC e CNC-Mod com relação à celulose com um comportamento apresentado em

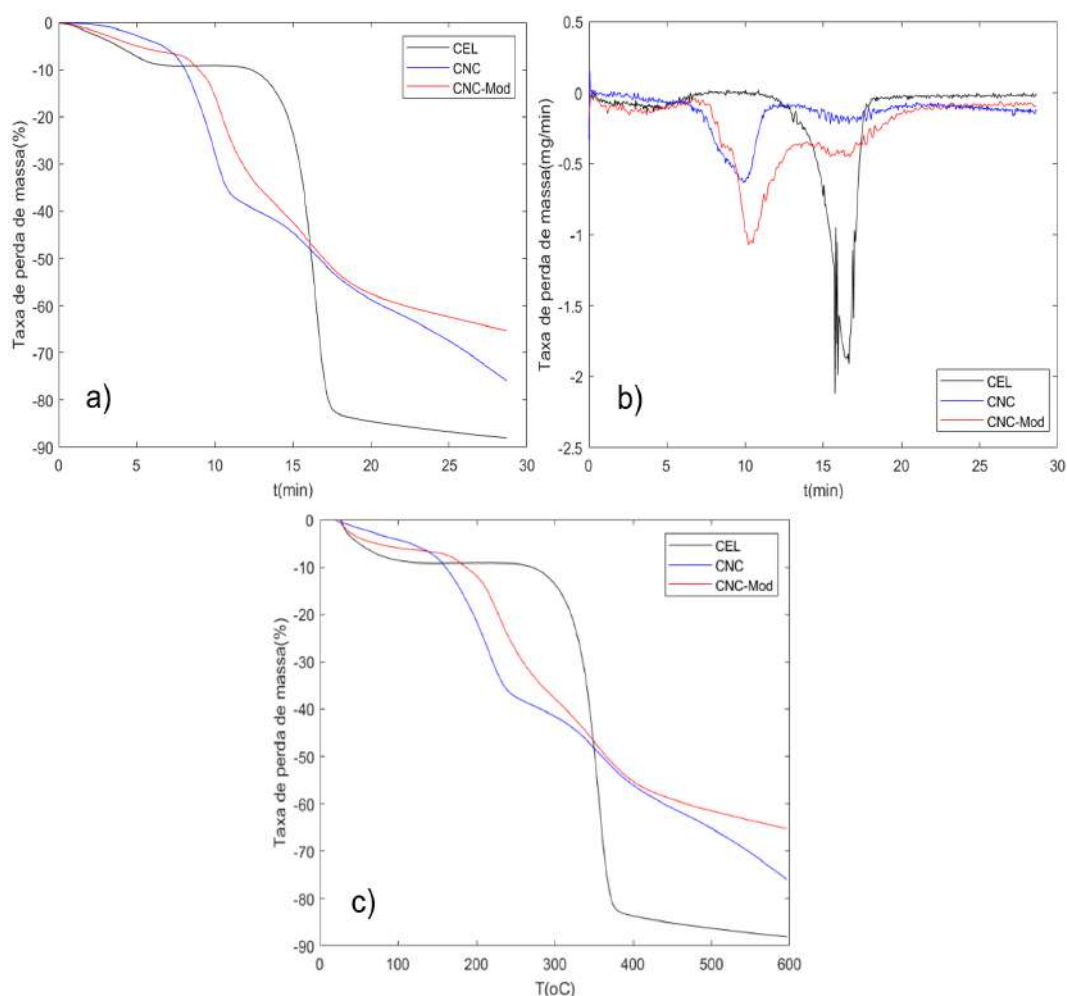


Figura 4.14: Diagrama comparativo da degradação térmica das amostras CEL, CNC e CNC-Mod a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.

dois estágios. Esta alteração pode ser identificada pela presença de dois picos nas curvas de TGA/DTG para a CNC com segundo pico em torno de 307,16 °C (14 min) e para a CNC-Mod com segundo pico em 313,4 °C (14min e 18s). O aumento do conteúdo de sulfato além de reduzir a temperatura de degradação, promove um alargamento da faixa de temperatura de degradação como observado nas curvas de TGA/DTG da CNC e CNC-Mod [84]. A presença destes picos pode ser relacionada com a diferença nos níveis de incorporação dos grupos ésteres de sulfato [23]. De acordo com Li et al. [85], o primeiro estágio de degradação pode estar relacionado às regiões amorfas e com maior conteúdo de sulfato enquanto que o segundo estágio indica a degradação das regiões cristalinas e com menor quantidade de sulfato.

A figura 4.14.b indica os picos de máxima degradação das amostras, quando há maior taxa de perda de massa. Na CNC o primeiro estágio apresenta máxima degradação em 208,6°C (9 min e 45 s) e o segundo estágio em 367°C (17 min). A CNC-Mod apresenta a máxima degradação no primeiro estágio em

241°C (11 min) e segundo estágio em temperatura e tempo similar ao da CNC. A celulose por possuir maior resistência térmica, o estágio único de degradação ocorre em 369,6 °C (17 min e 09 s). De maneira similar à degradação inicial, o primeiro pico de máxima degradação da CNC ocorre antes da CNC-Mod e, em seguida, a celulose, indicando a maior resistência térmica da celulose e CNC-Mod com relação à CNC. Este resultado pode confirmar o verificado pela análise elementar da CNC-Mod, item 4.4.2, indicando haver possível substituição dos grupos sulfatos pela estrutura do ácido cítrico. Observa-se ainda, que o segundo pico de degradação da CNC e CNC-Mod são similares ao pico de máxima degradação da celulose, porém com menor intensidade. Isto pode indicar a degradação das regiões que permaneceram intactas tanto na hidrólise como na modificação com ácido cítrico, podendo ser indicadas com parte da estrutura original da celulose.

A cinética de decomposição térmica das amostras de celulose, CNC e CNC-Mod foi avaliada a partir da metodologia apresentada no item 3.3.3. Para os casos da CNC e CNC-Mod onde ocorrem dois picos, duas energias de ativação são calculadas para as amostras. Os valores de energia de ativação e ordem de reação são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide

Amostra	Energia de ativação Ea (kJ/mol)	Ordem de reação n
CEL	58,81	1,6396
CNC Pico 1	14,03	1,44
CNC Pico 2	41,98	1,58
CNC-Mod P1	16,10	1,45
CNC-Mod P2	44,82	1,59

O processo de pirólise da celulose possui energia de ativação muito superior às energias da pirólise da CNC e CNC-Mod sulfatadas (pico 1), confirmando o proposto por Börjesson et al. [45] de que os grupos sulfatos reduzem a resistência térmica. Os gráficos dos ajustes obtidos e as respectivas equações são apresentados no Apêndice B.

A porcentagem de água perdida por evaporação, e o resíduo de biocarvão (*Char residue*) após a degradação térmica são apresentados na tabela 4.8. A perda de massa por evaporação pode ser menor do que a apresentada, uma vez que, em alguns casos, amostras com maior conteúdo de sulfato tendem a iniciar a degradação abaixo de 150°C [84] como é o caso da CNC em estudo, que inicia sua degradação por volta de 116,5°C. Outras literaturas indicam que a evaporação ocorre em temperaturas inferiores a 100°C e por volta de 50°C [21, 22, 66, 67].

Tabela 4.8: Resultados de água evaporada em diferentes temperaturas e massa residual após TGA.

Amostra	Perda de água 50°C (%)	Perda de água 100°C (%)	Massa residual (%)
CEL	5,46	9,61	4,89
CNC	1,98	5,04	17,94
CNC-Mod	2,52	6,68	29,48

A CNC e CNC-Mod apresentaram valores altos de resíduos de carvão com relação a amostra de celulose. Li e Wang [67] indicam que as amostras hidrolisadas apresentam maior conteúdo de massa residual, e confirmam o proposto por Roman e Winter [84] e Wang *et al.* [86] que a degradação da celulose catalisada com ácido sulfúrico tende a gerar mais resíduos do que a celulose. Este efeito pode indicar que o grupo sulfato possui ação retardadora de chamas na CNC e CNC-Mod [85, 84].

4.7

Adsorção

A partir do resultado de análise de potencial zeta, o pH da adsorção foi definido como entre 6 e 7, uma vez que nesta faixa foram obtidos os maiores valores de potencial (-19 a -22 mV), valores próximos aos obtidos por Teodoro *et al.* [21], -25 mV. Nesta faixa de pH a CNC apresenta uma maior dispersão da suspensão, como apresentado por Teixeira *et al.* [23].

Os resultados apresentados pela análise de ICP-OES do sobrenadante das adsorções de cobalto, sódio e mercúrio com CEL, CNC e CNC-Mod serviram como indicativo de que a adsorção foi bem-sucedida para os metais em questão. Os resultados para os respectivos metais são apresentados nas figuras 4.15, 4.16 e 4.17.

Observou-se ligeira diferença de adsorção de cobalto, sendo na CNC, 86,3%, na celulose 82,5% e na CNC-Mod o percentual de remoção de cobalto foi de 85%. Os resultados de adsorção do sódio nas amostras de celulose, CNC e CNC-Mod são menores que os de cobalto, com percentuais de 59,3% para a celulose, 61,8% para a CNC e 63,3% para a CNC-Mod.

Para o mercúrio, os valores percentuais de remoção são de 55,9% para a celulose e 55,3% para a CNC e 35,2% para a CNC-Mod. Indicando uma alteração significativa no potencial de adsorção de mercúrio após a modificação da CNC.

Em nenhum dos casos, através da adsorção, obteve-se a redução dos níveis para valores abaixo do limites estabelecidos pelas resoluções CONAMA, item 2.6. O Cobalto foi o metal que apresentou maior adsorção para a CNC com

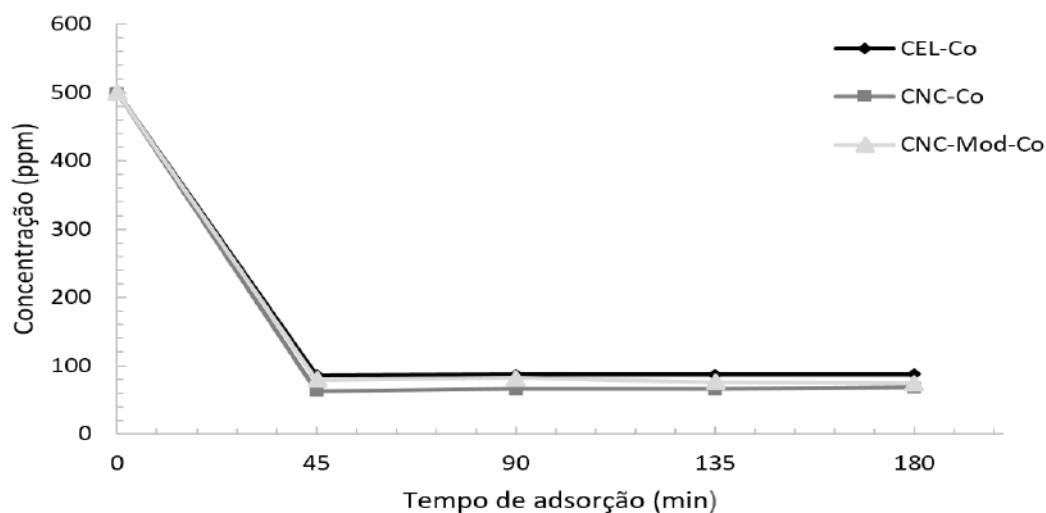


Figura 4.15: Análise de ICP-OES do sobrenadante pós adsorção de cobalto em CEL, CNC e CNC-Mod.

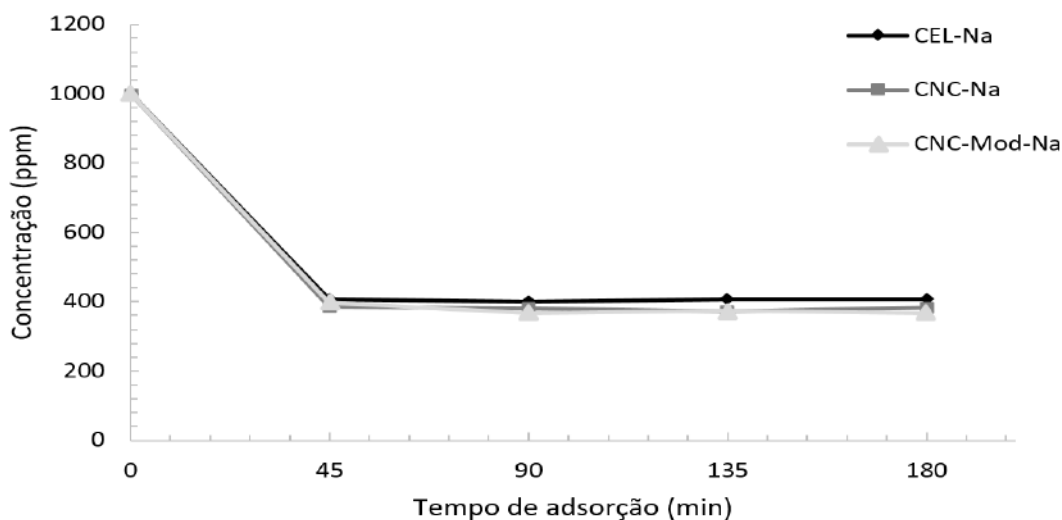


Figura 4.16: Análise de ICP-OES do sobrenadante pós adsorção de sódio em CEL, CNC e CNC-Mod.

86,3% e o mercúrio apresentou o menor percentual, sendo que, somente para o mercúrio houve maior redução do metal em solução utilizando a amostra de celulose (CEL) quando comparada a CNC, apesar de se tratar de valores próximos, o que pode se enquadrar na margem de erro do equipamento que é aproximadamente 3% para um intervalo de confiança (incerteza expandida) de 95%. Os valores obtidos e os respectivos erros, com base no erro do equipamento são apresentados na tabela 4.9.

A partir dos resultados apresentados pelas figuras 4.15, 4.16 e 4.17 observa-se que o percentual adsorvido dos metais foi similar entre as amostras, exceto para a CNC-Mod com o mercúrio, que apresentou recuperação muito

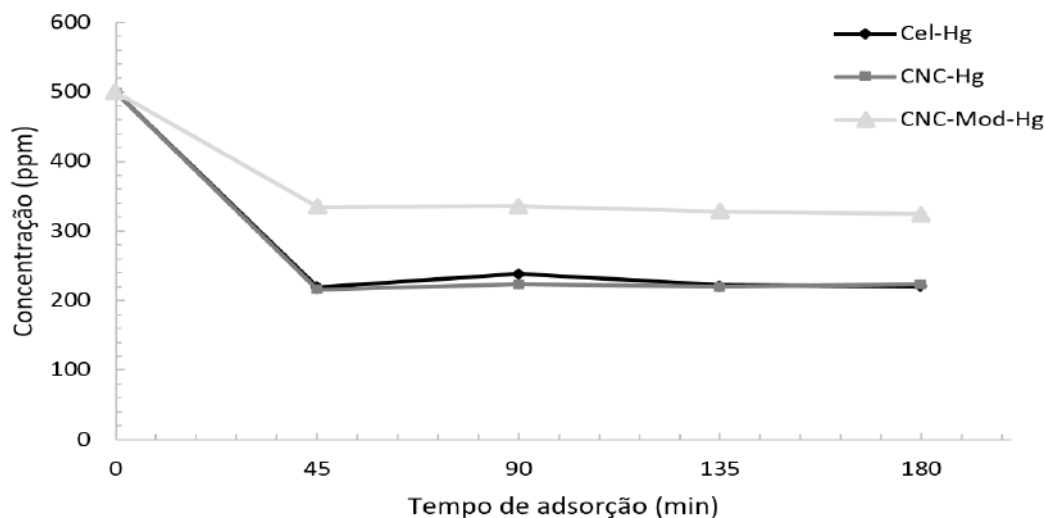


Figura 4.17: Análise de ICP-OES do sobrenadante pós adsorção de mercúrio em CEL, CNC e CNC-Mod.

Tabela 4.9: Concentração final de metais, em mg/L, após 3h de adsorção.

	CEL	CNC	CNC-Mod
Co	87 ± 2,61	68 ± 2,04	75 ± 2,25
Na	407 ± 12,21	382 ± 11,46	367 ± 11,01
Hg	220 ± 6,6	224 ± 6,72	324 ± 9,72

abaixo das outras amostras e metais. Apesar de Hokkanen *et al.* [43] indicarem a modificação da celulose com grupos carbonila para otimizar as propriedades de adsorção, o resultado obtido não indica melhora significativa que justifique este processo. Deste modo, tanto a obtenção de CNC quanto a sua modificação com ácido cítrico, visando a adsorção de metais, aparentemente não se tornam necessárias para a obtenção de um melhor perfil de adsorção. Contudo, pode-se verificar a baixa rotação da centrifugação utilizada no processo, 5800 rpm, não podendo ser descartada a hipótese da presença de nanocelulose, com metais adsorvidos, no sobrenadante analisado por ICP-OES. Assim, existe a possibilidade de uma maior remoção nos casos da CNC e CNC-Mod, isto pode ser verificado por meio de centrifugação em alta rotação, acima de 10000 rpm.

Em todas as amostras, a adsorção parece ter ocorrido de maneira rápida, atingindo um possível equilíbrio em tempo entre zero e 45 minutos de contato. De acordo com Vidal *et al.* [53] em caso de quimissorção, a energia de ativação da adsorção está relacionada a este fenômeno, assim, para adsorções rápidas a energia de ativação será pequena ou nula e para adsorções lentas a energia de ativação será elevada. Por outro lado, a fisissorção geralmente é um processo rápido somente ocorrendo lentamente em meios porosos. Deste modo, as velocidades de adsorção não podem ser utilizadas como ferramenta para a

identificação do mecanismo de adsorção.

Visto que a remoção aparenta aumentar rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção em todos os metais estudados, e o processo supostamente alcança o equilíbrio antes dos 45 minutos. Sugere-se realizar avaliação com tempos de adsorção entre 0 e 45 minutos para uma melhor compreensão do comportamento cinético do processo de adsorção para as amostras de celulose, CNC e CNC-Mod.

4.7.1

MEV e análise termogravimétrica após adsorção de cobalto

A análise de EDS na amostra de celulose, após o processo de adsorção de cobalto, CEL-Co, não apresentou sinais de ocorrência da adsorção do metal. Neste procedimento, as amostras de CEL, CNC e CNC-Mod foram lavadas duas vezes com água deionizada e agitação vigorosa seguida de centrifugação. Assim, a partir dos resultados obtidos pela análise de ICP-OES, pode-se sugerir ter ocorrido a dessorção do cobalto, possivelmente adsorvido por mecanismo de fisissorção, durante este processo de purificação da amostra.

Na figura 4.18 pode-se observar o mapa de EDS, na figura 4.18.a é apresentada a aglomeração da nanocelulose após o processo de secagem. As figuras 4.18.b a 4.18.e indicam a distribuição dos elementos ao longo da amostra. A adsorção do cobalto na CNC pode ser confirmada, de maneira semi-quantitativa, pelo mapa de EDS de cobalto na figura 4.18.e, e pela tabela 4.10.

A partir das frações mássicas de cobalto e enxofre obtidas pela análise do EDS, observa-se uma equivalência entre esses elementos, com valores médios de fração mássica de 0,25 e 0,27 respectivamente, o que pode indicar a interação entre os dois elementos, levando a entender a ocorrência do mecanismo de quimissorção para o processo de adsorção CNC-Co. Entretanto, devido à baixa precisão do EDS, cerca de 5%, esta afirmação somente pode ser confirmada após estudos complementares do comportamento da adsorção do cobalto pela CNC. Análises instrumentais como EXAFS (do inglês *extended X-ray absorption fine structure*) e XPS (do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*), são técnicas recomendadas para uma melhor avaliação elementar na amostra estudadas.

Um método para a determinação do comportamento do processo de adsorção seria um estudo termodinâmico, por meio da variação de entalpia do processo, uma vez que, pela literatura, estima-se que o calor envolvido na fisissorção seja menor que 10 kcal/mol e o calor de quimissorção seja acima de 20 kcal/mol. Outra possibilidade é a avaliação cinética por meio de modelagem

do processo e avaliação das energias de ativação envolvidas [53].

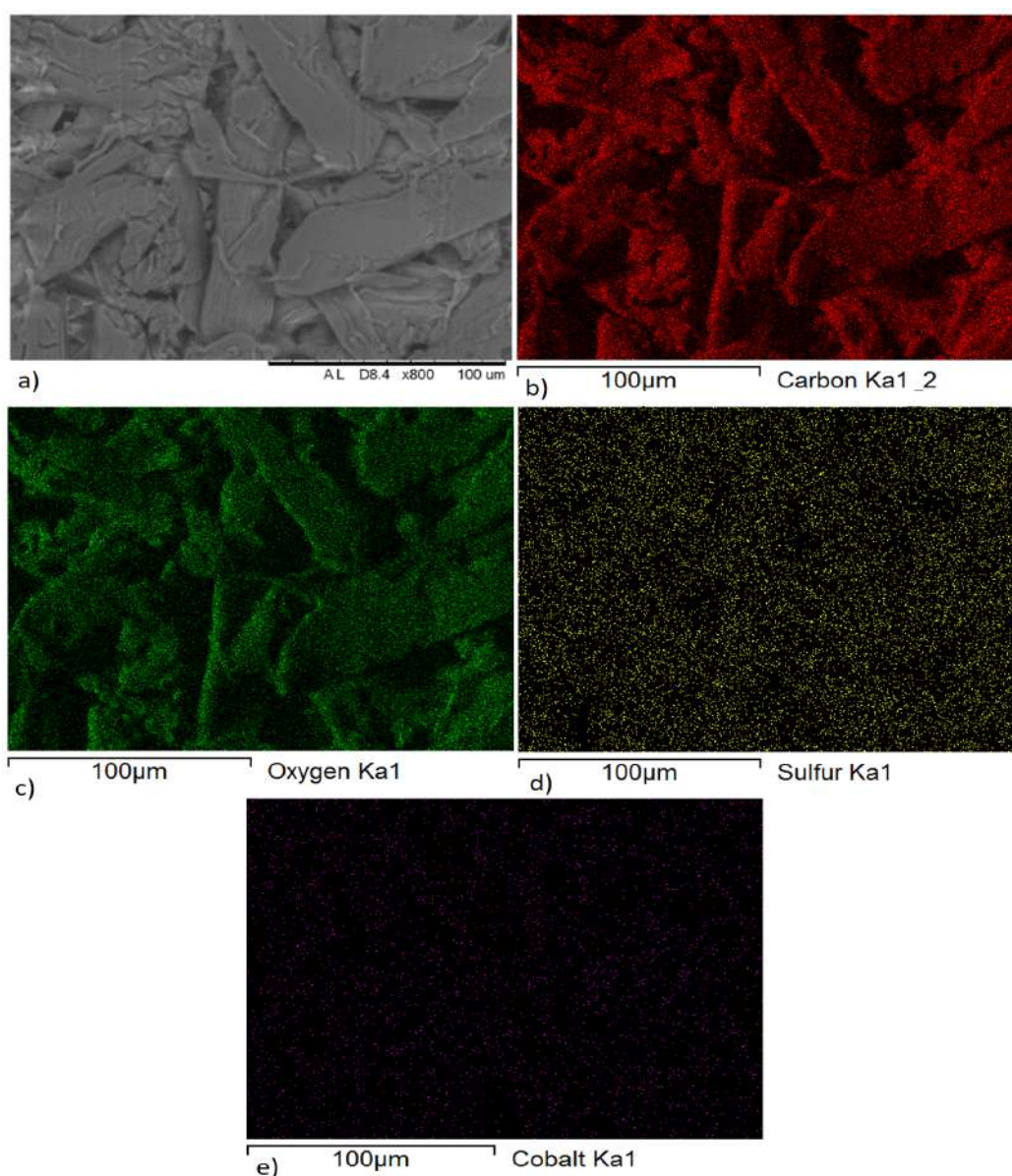


Figura 4.18: Imagens de MEV e mapa de EDS da CNC após adsorção de cobalto a) CNC com aumento de 800x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre e) Mapa de EDS do cobalto.

A análise de EDS da adsorção de cobalto pela CNC-Mod indicou quantidade do metal próxima de zero como apresentado na tabela 4.11. Porém, a análise de ICP-OES confirma a adsorção do metal. Quando comparado com os espectros de EDS da CNC, os valores percentuais de carbono, e enxofre reduziram e o conteúdo de oxigênio aumentou, o que pode indicar um mecanismo de coordenação do grupo carboxila da CNC-Mod, atribuída à adsorção do cobalto [59]. A figura 4.19 apresenta o mapeamento do espectro 2, apresentado na tabela 4.11, para a CNC-Mod-Co

Tabela 4.10: Resultados em porcentagem mássica da análise elementar semi-quantitativa da adsorção de cobalto pela CNC.

Região	C	O	Al	S	Co
Espectro 1	48,06	50,71	0,74	0,27	0,23
Espectro 2	47,77	50,83	0,90	0,24	0,26
Espectro 3	48,72	49,88	0,90	0,32	0,18
Espectro 4	49,32	49,10	1,02	0,29	0,27
Espectro 5	50,94	47,90	0,64	0,25	0,27
Espectro 6	48,63	49,88	0,91	0,27	0,31
Média	48,91	49,72	0,85	0,27	0,25
Desvio padrão	1,03	1,00	0,12	0,03	0,04

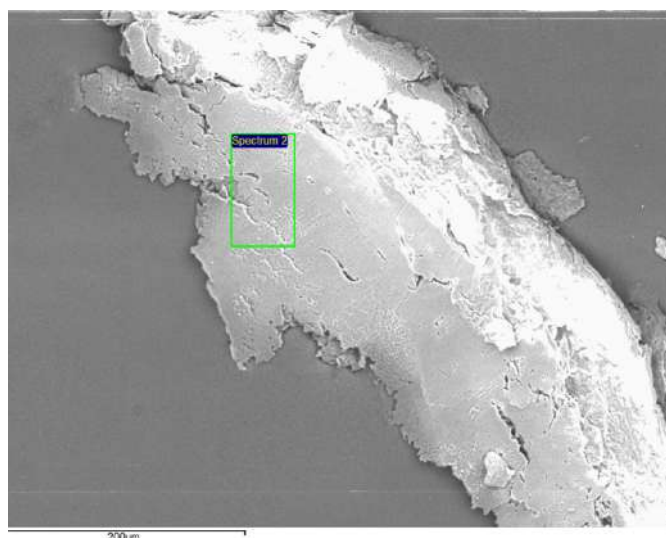


Figura 4.19: Região de mapeamento do espectro 2 da CNC-Mod-Co, amplificação de 500x.

Tabela 4.11: Resultados em porcentagem mássica da análise elementar semi-quantitativa da adsorção de cobalto pela CNC-Mod

Região	C	O	Al	S	Co
Espectro 1	45,82	53,57	0,15	0,42	0,02
Espectro 2	45,98	54,14	0,09	0,44	0,03
Espectro 3	45,26	54,13	0,09	0,46	0,04
Espectro 4	45,33	54,04	0,10	0,47	0,05
Média	45,60	53,97	0,11	0,45	0,04
Desvio padrão	0,31	0,23	0,02	0,02	0,01

Após o processo de adsorção as amostras de CEL-Co, CNC-Co e CNC-Mod-Co foram estudadas via termogravimetria, Figura 4.20. Os resultados indicam que após a adsorção de cobalto as amostras de CNC e CNC-Mod apresentaram um comportamento similar, com as curvas das respectivas amostras praticamente se sobrepondo. Observa-se também que o comportamento

de degradação térmica da CNC e CNC-Mod se apresenta em dois estágios.

O primeiro estágio se inicia em 202,8°C (9 min e 36 s) e 204,7°C (9 min e 36 s) e termina em 304,7°C e 305,2°C para a CNC-Co e CNC-Mod-Co respectivamente. O segundo estágio repete esta tendência de similaridade com o pico se iniciando próximo a 313°C (14 min e 18 s) e terminando em 427°C (20 min e 6 s) para ambas as amostras. Fazendo uma comparação entre as respectivas curvas de TGA/DTG das amostras de CNC e CNC-Mod antes, Figura 4.14, e após a adsorção Figura 4.20, pode-se inferir que a inserção do cobalto aparentemente melhora as propriedades térmicas da CNC, porém, não altera a resistência a degradação térmica da CNC-Mod. Além disso, constata-se a alteração na temperatura inicial de degradação térmica da celulose, após a adsorção de cobalto, com aumento de aproximadamente 5%, de 260,5°C (11 min e 51 s) para 273,8°C (12 min e 24 s). Por outro lado, a temperatura final de degradação sofreu uma redução em torno de 2,3%.

A comparação entre a figura 4.20b e 4.14.b indica que os picos de máxima degradação das amostras sofrem alterações. No caso da CNC e CNC-Mod há um aumento na temperatura de máxima degradação do primeiro estágio de 208,6°C (9 min e 45 s) para 263°C (12 min) e de 241°C (11 min) para 275,6°C (12 min e 30 s) respectivamente. Isto indica uma possível melhora na resistência a degradação térmica dos materiais com a presença de cobalto. O segundo estágio de ambas CNC e CNC-Mod não apresentam alteração. O Pico de máxima degradação reduz de 369,6 °C (17 min e 09 s) na CEL para 337,4°C (15 min e 30 s) na CEL-Co. Entretanto o valor de energia de ativação aumenta em cerca de 12 kJ/mol.

A análise cinética de decomposição térmica, a partir de ajuste do sigmoide e ajuste linear, foi realizada nas amostras após adsorção de cobalto. Os resultados são apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12: Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide após a adsorção de cobalto.

Amostra	Energia de ativação	Ordem de reação
	Ea (kJ/mol)	n
CEL-Co	70,86	1,64
CNC-Co Pico 1	44,04	1,64
CNC-Co Pico 2	37,08	1,53
CNC-Mod-Co P1	38,69	1,61
CNC-Mod-Co P2	37,67	1,54

Os valores de energia de ativação e ordem de reação para o segundo pico da CNC-Co e CNC-Mod-Co são próximos, o que pode indicar mecanismos similares de degradação térmica. A amostra de celulose, CEL-Co apresenta

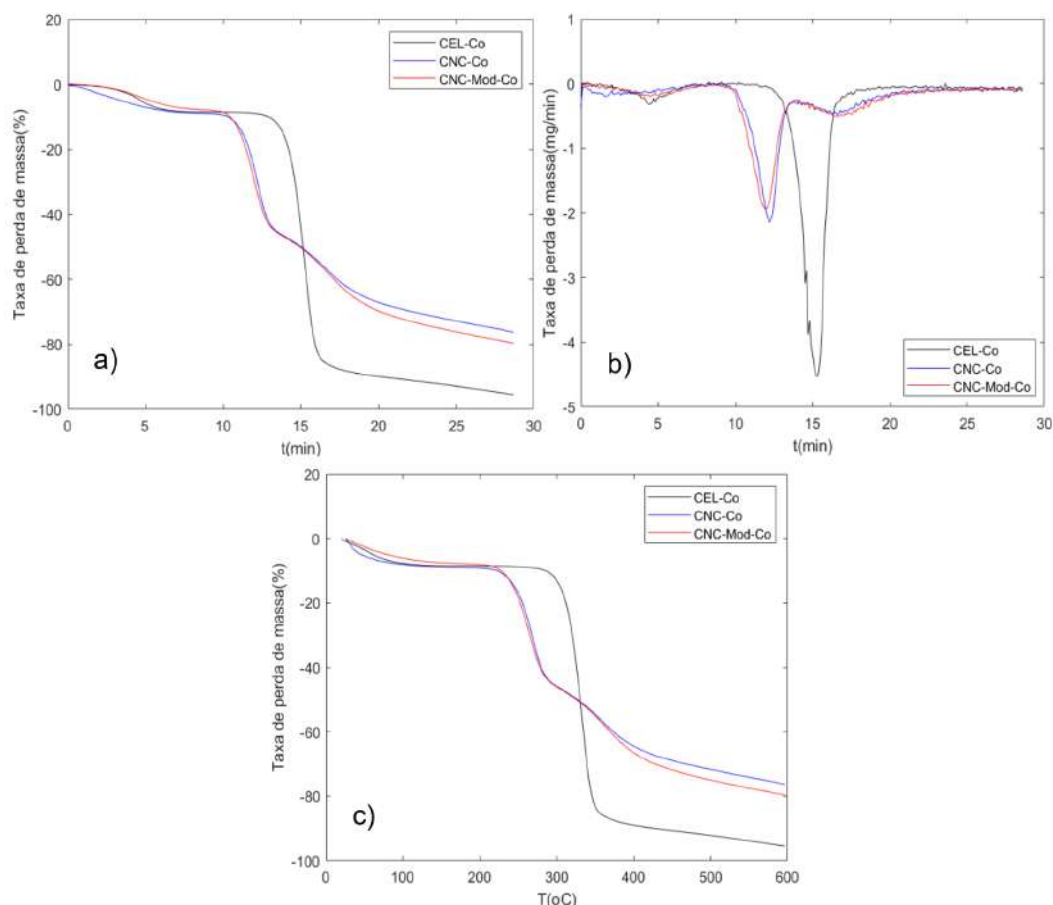


Figura 4.20: Diagrama comparativo da degradação térmica da CEL-Co, CNC-Co e CNC-Mod-Co a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.

maior valor de energia de ativação e, portanto, maior estabilidade térmica. A CNC-Mod-Co com conteúdo de sulfato, pico 1, se mostrou menos estável termicamente do que a CNC-Co, o que pode confirmar a hipótese anterior de que a presença do cobalto melhora as propriedades térmicas da CNC com relação a CNC-Mod.

Quando comparada às amostras puras, observa-se aumento significativo na energia de ativação do primeiro pico da CNC-Co, de 14,03 para 44,04 kJ/mol, que juntamente com a equivalência observada nos dados de EDS, tabela 4.11 podem indicar a interação do cobalto com o grupo sulfato da CNC. Neste caso, o cobalto altera o primeiro estágio de degradação, indicado por Li *et al.* [85] como o pico relacionado às regiões com maior quantidade de sulfato. O mesmo ocorre com a CNC-Mod com aumento da energia de ativação no primeiro estágio de 22,6 kJ/mol. De maneira similar ao pico da CEL-Co, o segundo estágio da CNC-Co e CNC-Mod-Co apresenta uma redução na energia de ativação. Isto pode confirmar o proposto por Li *et al.* [85] que este estágio é relacionado às regiões remanescentes da celulose original.

As quantidades percentuais de água perdida por evaporação, e o resíduo de biocarvão após a degradação térmica são apresentados na tabela 4.13.

Tabela 4.13: Resultados de água evaporada em diferentes temperaturas e massa residual após TGA.

Amostra	Perda de água 50°C (%)	Perda de água 100°C (%)	Massa residual (%)
CEL-Co	3,52	7,95	5,44
CNC-Co	5,34	8,29	24,43
CNC-Mod-Co	2,52	6,44	21,16

A quantidade de resíduos aumentou cerca de 36,2% com a adsorção de cobalto na CNC, e 11,2% na celulose. Por outro lado, houve uma redução de 28,2% no conteúdo de massa residual após a pirólise na amostra CNC-Mod-Co em relação à CNC-Mod.

4.7.2

MEV e análise termogravimétrica após adsorção de sódio

A análise de EDS da celulose, após a adsorção de sódio, não apresentou valores significativos que indiquem a adsorção do metal, Tabela 4.14. A fração mássica apresentada na análise é próxima a zero, indicando assim, que o processo de lavagem também pode acarretar a dessorção do material. A partir deste efeito, de maneira análoga ao item 4.7.1 pode-se inferir a possível ocorrência da fisissorção como o mecanismo principal de adsorção pela celulose. A figura 4.21 apresenta a região do espectro 1 apresentado na tabela 4.14.

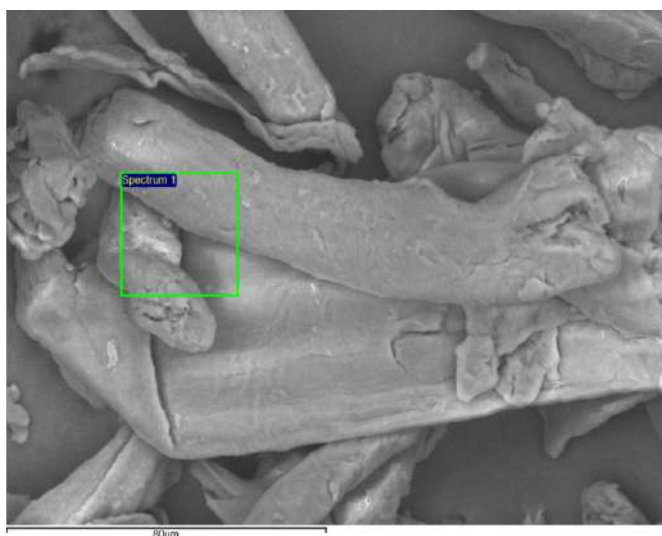


Figura 4.21: Região mapeada da CEL-Na, espectro 1, amplificação de 1000x.

Tabela 4.14: Porcentagem mássica da análise elementar após adsorção de sódio pela CEL.

Região	C	O	Al	Na
Espectro 1	46,39	53,34	0,24	0,04
Espectro 2	47,28	52,21	0,50	0,01
Espectro 3	46,93	52,90	0,14	0,03
Média	46,87	52,82	0,03	0,29
Desvio padrão	0,37	0,47	0,01	0,15

A figura 4.22 mostra o mapa de EDS da CNC, a distribuição dos elementos ao redor da amostra é verificada na Figura 4.22.b, 4.22.c, 4.22.d, 4.22. A análise da figura 4.22 juntamente com a tabela 4.15 permite observar a ocorrência da adsorção de sódio.

As frações mássicas obtidas, semi-quantitativamente, pela análise elementar apresentam novamente uma equivalência entre o conteúdo de sódio e o enxofre. Isto pode indicar que o sitio ativo da CNC é a hidroxila do grupo sulfato e que possivelmente uma reação de substituição, adsorção química, está ocorrendo, como a reação apresentada por Börjesson *et al.* [45].

Tabela 4.15: Porcentagem mássica da análise elementar após adsorção de sódio pela CNC.

Região	C	O	Na	Al	S
Espectro 1	48,67	50,52	0,22	0,29	0,30
Espectro 2	47,81	51,70	0,22	0,27	0,27
Espectro 3	48,18	51,07	0,26	0,22	0,27
Média	48,22	51,10	0,23	0,26	0,28
Desvio padrão	0,35	0,48	0,02	0,03	0,01

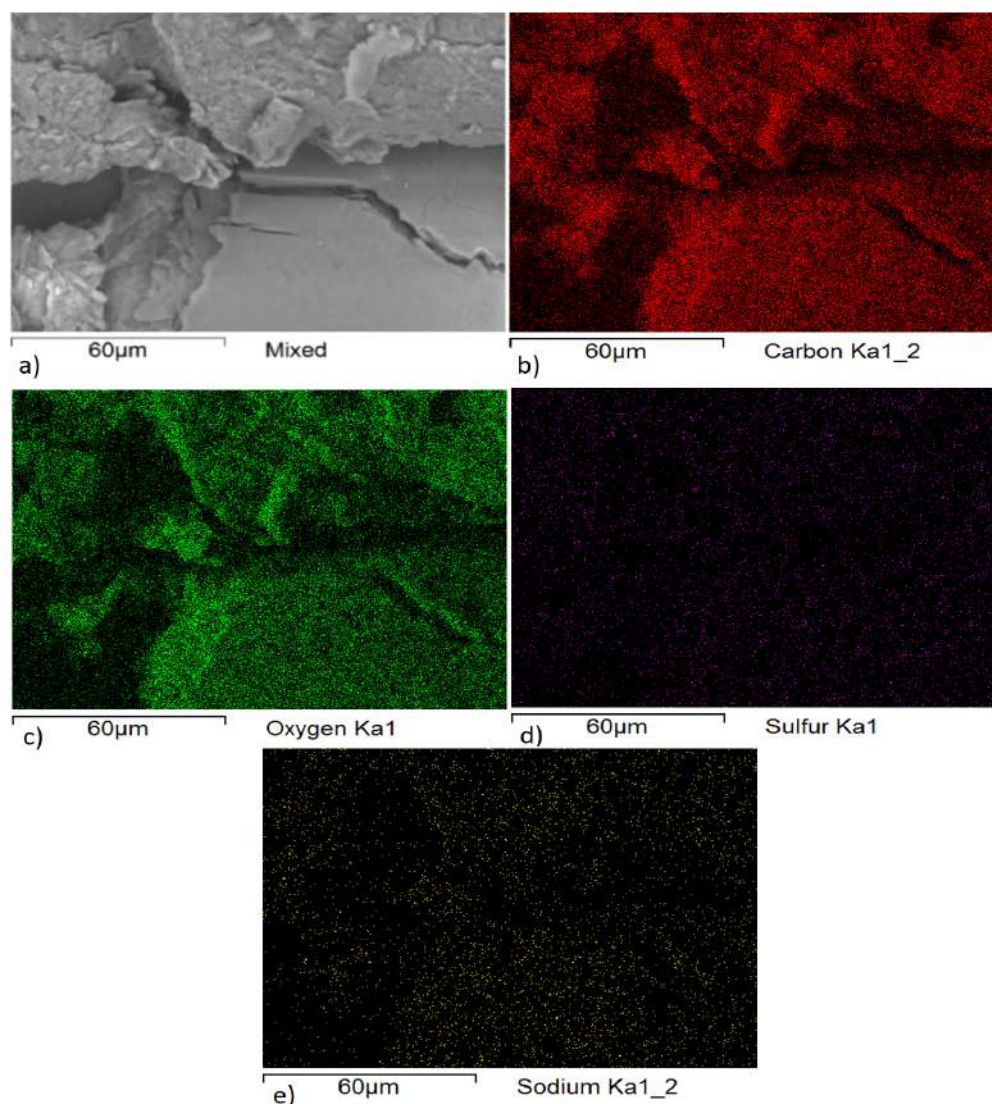


Figura 4.22: MEV e mapa de EDS da CNC-Na a) CNC com aumento de 800x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre e) Mapa de EDS do cobalto.

O mapa de EDS da CNC-Mod-Na é apresentado na figura 4.23. E as quantidades apresentadas de cada elemento podem ser observadas pela tabela 4.16. A CNC-Mod se apresentou com eficiência de adsorção de sódio próxima à da CNC, o que pode ser confirmada pela análise de ICP-OES figura 4.16 e tabela 4.9.

Os resultados da análise termogravimétrica da CEL-Na, CNC-Na e CNC-Mod-Na, apresentados na Figura 4.24 indicam uma mudança no mecanismo de degradação térmica da CNC e da CNC-Mod, que antes da adsorção ocorriam em duas etapas, passando a acontecer somente em etapa única, e com perfil similar ao apresentado pela CEL-Na e celulose.

Os picos da CNC-Na e CNC-Mod-Na se sobrepõem possivelmente indicando mecanismo de degradação térmica similar, o que pode ser confirmado

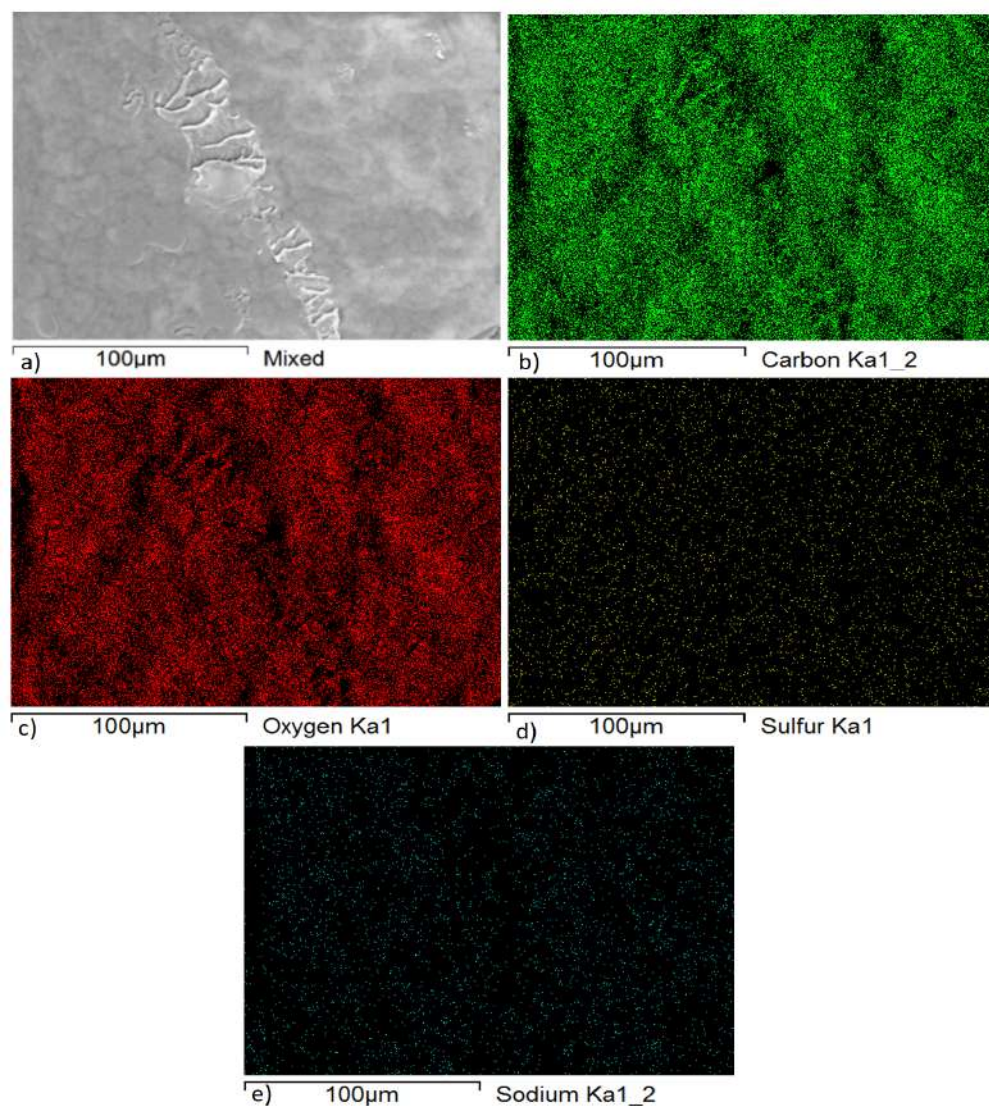


Figura 4.23: MEV e mapa de EDS da CNC-Mod-Na a) CNC-Mod-Na com aumento de 800x b) Mapa de EDS de carbono c) Mapa de EDS de oxigênio d) Mapa de EDS de enxofre e) Mapa de EDS do sódio.

Tabela 4.16: Porcentagem mássica da análise elementar após adsorção de sódio pela CNC-Mod.

Região	C	O	Na	Al	S
Espectro 1	66,20	32,34	0,47	0,47	0,52
Espectro 2	47,11	51,93	0,23	0,49	0,24
Espectro 3	47,03	51,86	0,25	0,56	0,30
Espectro 4	47,61	51,40	0,23	0,53	0,24
Média	51,99	46,88	0,30	0,51	0,33
Desvio padrão	8,21	8,40	0,10	0,03	0,12

pelos dados cinéticos de energia de ativação e ordem de reação apresentados na tabela 4.17. Além disso, para as três amostras a degradação se inicia próxima a 210°C (9 min e 48 s). De maneira similar ao comportamento térmico apre-

sentado pelas amostras de celulose pura, Figura 4.14, e celulose com cobalto adsorvido, Figura 4.20, a amostra com sódio adsorvido tem o maior valor de energia de ativação, indicando maior estabilidade térmica frente as amostras de CNC e CNC-Mod com e sem metais adsorvidos.

O pico de máxima degradação da celulose, CEL-Na, figura 4.24.b apresenta perfil similar ao apresentado pela celulose, CEL, figura 4.14.b ocorrendo em 370,9°C (17 min e 12 s). Isto pode indicar que o sódio ou não interagiu com a celulose, ou foi retirado por dessorção no preparo da amostra para a análise em questão. Como a análise de ICP-OES do sobrenadante indica a adsorção do sódio pela celulose, a aplicação de outro método quantitativo para a amostra sólida de CEL-Na, como o ICP-MS, pode ser realizada para a confirmação da presença de sódio. A máxima degradação da CNC-Na e CNC-Mod-Na ocorrem ambas próximas a 307°C (14 min).

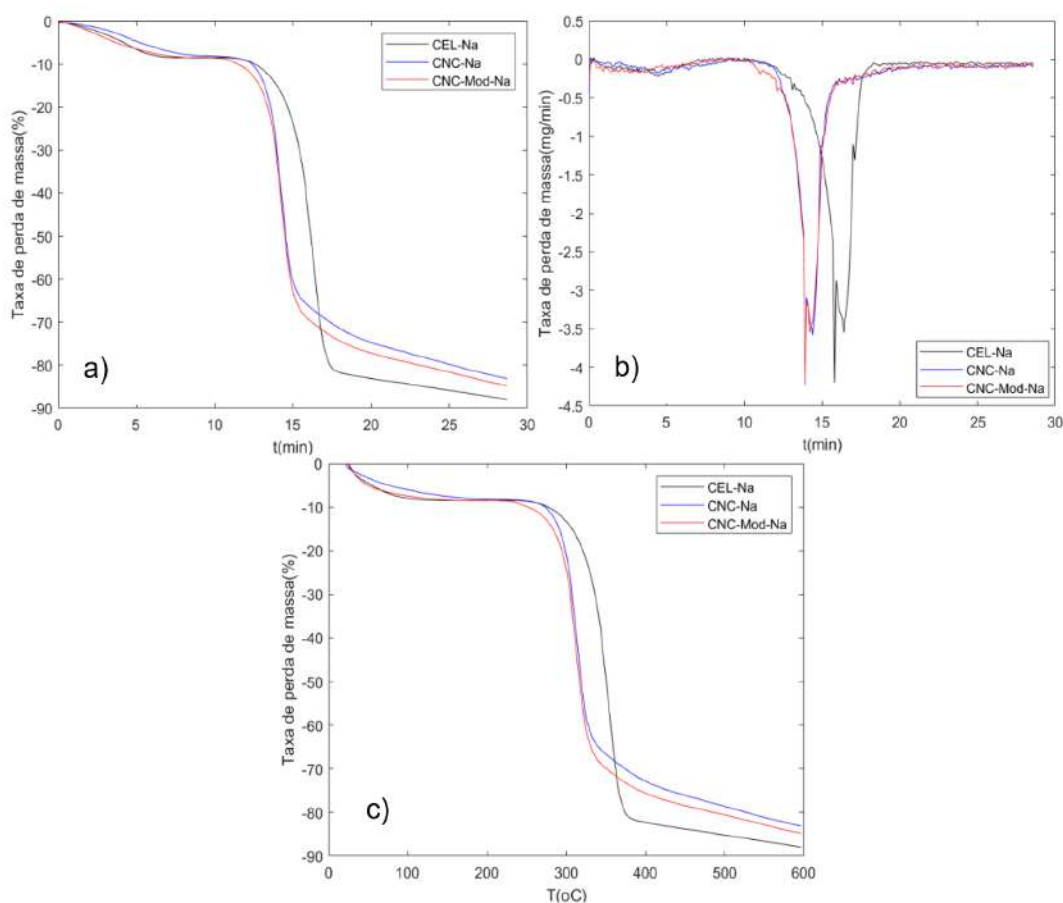


Figura 4.24: Diagrama comparativo da degradação térmica das amostras CEL-Na, CNC-Na e CNC-Mod-Na a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.

O resíduo final da CEL-Na, Tabela 4.18, aumentou significativamente, de 4.89% na CEL, tabela 4.8, para 12,93% na CEL-Na. Entretanto para a CNC-Na a quantidade se manteve constante se comparada à CNC, e obteve-se

Tabela 4.17: Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide após a adsorção de sódio.

Amostra	Energia de ativação Ea (kJ/mol)	Ordem de reação n
CEL-Na	57,24	1,63
CNC-Na	32,85	1,35
CNC-Mod-Na	31,81	1,35

Tabela 4.18: Resultados de perda água em diferentes temperaturas e massa residual após TGA das amostras CEL-Na, CNC-Na e CNC-Mod-Na.

Amostra	Perda de água 50°C (%)	Perda de água 100°C (%)	Massa residual (%)
CEL-Na	4,43	8,11	12,93
CNC-Na	3,35	6,29	17,73
CNC-Mod-Na	4,96	7,63	16,04

um conteúdo de biocarvão 27% menor do que a CNC-Co. A amostra de CNC-Mod-Na apresentou a menor quantidade de massa residual quando comparado com a CNC-Mod e com a CNC-Mod-Co.

4.7.3

MEV e análise termogravimétrica após adsorção de mercúrio

De maneira similar ao comportamento de adsorção de cobalto e sódio pelas amostras de celulose (CEL-Co e CEL-Na), a análise de EDS não indicou adsorção de mercúrio pela mesma. Além disso, a CNC-Hg e a CNC-Mod-Hg também não resultaram em quantidade significativa de mercúrio. Por outro lado, a análise de ICP-OES confirma que houve a adsorção do metal pelas amostras. O que pode indicar uma possível adsorção física, normalmente fraca, e a consequente ocorrência de dessorção do mercúrio nos processos de purificação. Entretanto, tal afirmação somente pode ser considerada após avaliação por outras técnicas como ICP-MS, EXAFS ou XPS. A figura 4.25 apresenta a imagem de MEV da CNC-Hg com a região do espectro 1 em destaque.

A análise de EDS da amostra de CNC-Mod indicou uma aparente contaminação por sódio na amostra o que pode ter impedido, em certo grau a adsorção do mercúrio. A figura 4.26 apresenta a imagem de MEV da CNC-Mod-Hg, observa-se a alta tendência da CNC-Mod-Hg de se aglomerar formando uma espécie de membrana. A presença de sódio, foi verificada por meio de análise pontual, espectro 1, apresentado pela figura 4.27.

O comportamento demonstrado pelas amostras na análise termogravi-

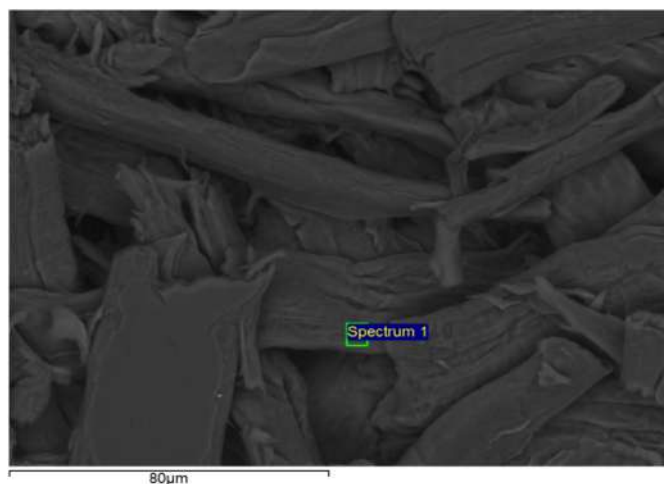


Figura 4.25: Região da CNC-Hg mapeada pelo EDS, espectro 1. Amplificação 1000x.

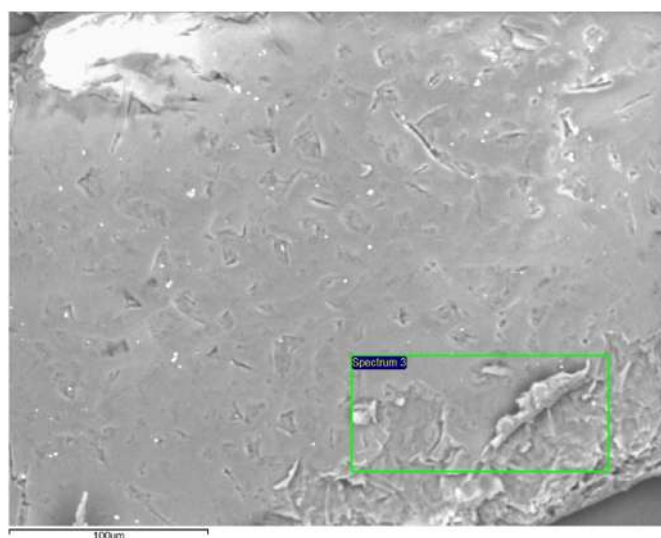


Figura 4.26: Região mapeada, espectro 3, da CNC-Mod-Hg. Amplificação 800x.

métrica da adsorção de mercúrio, Figura 4.29 e os dados cinéticos, tabela 4.21, inferem em mecanismos aparentemente diferentes. A degradação térmica da CNC-Mod-Hg ocorreu em dois estágios, sendo o segundo estágio, pico 2, com comportamento diferente dos apresentados pelas amostras CNC-Mod e CNC-Mod-Co. Análises posteriores devem ser realizadas para a melhor compreensão deste comportamento. A CNC-Mod-Hg inicia o processo de degradação térmica por volta de 206°C (9 min e 42 s), a CNC-Hg têm início em 208°C (9 min e 42 s) e a CEL-Hg em 251°C (11 min e 24 s).

O valor de energia de ativação da CEL-Hg aumenta em 8,2 kJ/mol e 9,8 kJ/mol em relação as amostras CEL e CEL-Na respectivamente. Porém, quando comparada com a CEL-Co observa-se uma diferença de somente 3.8 kJ/mol. O pico único da CNC-Hg apresenta energia de ativação maior que

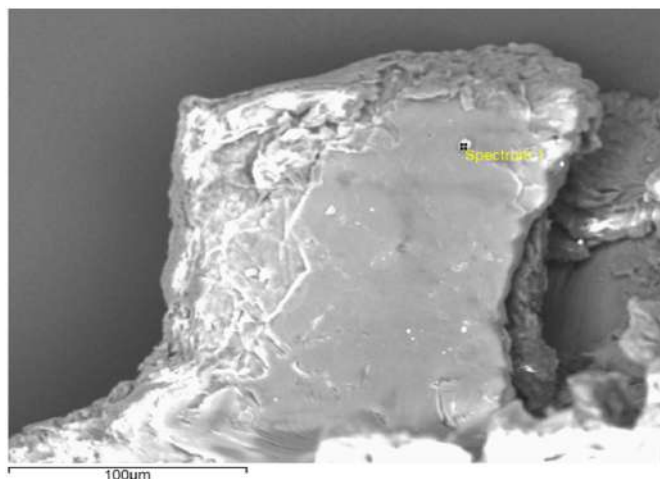


Figura 4.27: Espectro pontual da CNC-Mod-Hg indicando a presença de cristais com sódio. Amplificação 800x.

os primeiros estágios da CNC, e CNC-Na podendo indicar que o mercúrio interage com os grupos sulfatos, além disso, a redução, praticamente integral, do segundo estágio da CNC-Hg pode indicar também uma possível interação com a estrutura remanescente da celulose original.

O primeiro pico de máxima degradação térmica da CNC-Mod-Hg apresenta valor muito superior ao primeiro pico da CNC-Mod com uma diferença de 48 kJ/mol. Entretanto, o valor de energia de ativação do segundo estágio da CNC-Mod-Hg é 18kJ/mol menor do que o segundo pico da CNC-Mod. Estes resultados indicam possíveis mudanças de mecanismos para os dois estágios.

Tabela 4.19: Parâmetros cinéticos ajustados por regressão linear e sigmoide após a adsorção de mercúrio.

Amostra	Energia de ativação Ea (kJ/mol)	Ordem de reação n
CEL-Hg	67,04	1,65
CNC-Hg	25,12	1,42
CNC-Mod-Hg P1	64,22	1,75
CNC-Mod-Hg P2	26,42	1,47

Tabela 4.20: Resultados de perda água em diferentes temperaturas e massa residual após TGA das amostras CEL-Hg, CNC-Hg e CNC-Mod-Hg.

Amostra	Perda de água 50°C (%)	Perda de água 100°C (%)	Massa residual (%)
CEL-Hg	4,42	8,75	6,52
CNC-Hg	3,16	6,75	16,76
CNC-Mod-Hg	4,00	7,52	23,7

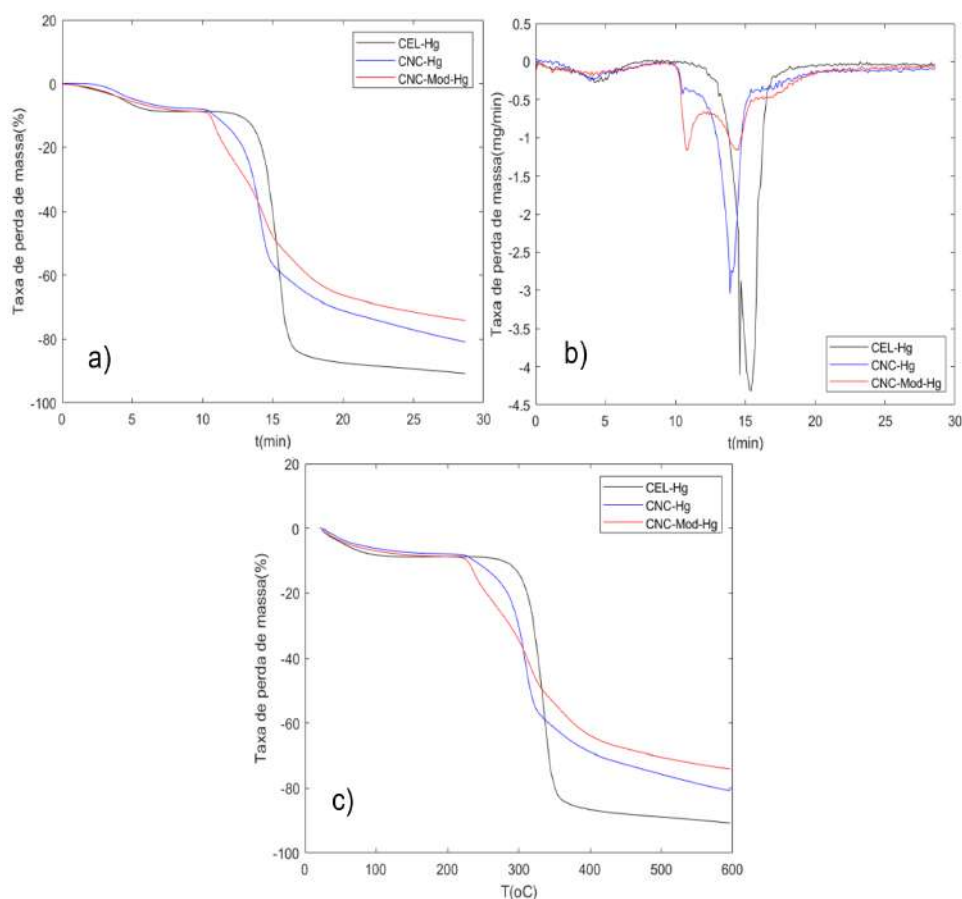


Figura 4.28: Diagrama comparativo da degradação térmica das amostras CEL-Hg, CNC-Hg e CNC-Mod-Hg a) tempo de degradação b) DTG c) temperatura.

A amostra CEL-Hg, em relação a CEL e CEL-CO não apresentou aumento significativo no conteúdo de resíduos após a pirólise, Tabela 4.22. Deste modo, o melhor resultado obtido para as amostras de celulose foi a CEL-Na, indicando que o sódio pode agir como retardador de chamas na celulose. De maneira análoga, a CNC-Hg, comparada a CNC e CNC-Na não apresenta alteração na quantidade de massa residual. Sendo assim, diferentemente da celulose, o cobalto pode agir com maior potencial retardante de chamas na CNC. Para a CNC-Mod, em todos os casos, a adição de metais não acrescentou no conteúdo de resíduos, tendo a funcionalização da CNC produzido maior porcentagem de biocarvão com aumento de 64,3%.

5

Conclusão

- O processo de obtenção da CNC por hidrólise com ácido sulfúrico foi bem-sucedida, o que pode ser confirmada pela análise de AFM com a presença de partículas em formato de agulha. Além disso, a análise de DRX mostra a alteração no índice de cristalinidade, o que pode indicar que a hidrólise se inicia nas regiões com prováveis defeitos cristalinos da celulose. Ainda que a análise por FTIR não apresente a presença de sulfatos devido à sobreposição dos picos, análises como, TGA (pela redução na resistência a degradação térmica e mudança do mecanismo) e EDS (pela distribuição do elemento enxofre ao longo da amostra) podem confirmar a presença do grupo sulfato na estrutura da celulose possivelmente formando ésteres de sulfato.
- A funcionalização da CNC se mostrou um procedimento relativamente simples, sendo realizada à temperatura ambiente e sem pré-tratamento. Entretanto, o mecanismo da reação ainda não é bem compreendido, podendo ocorrer tanto com a hidroxila do grupo sulfato quanto com a hidroxila nativa da celulose. A modificação pode ser confirmada por análises de como FTIR (alteração no espectro) e TGA (alteração no mecanismo de degradação térmica). A análise de AFM revela a alteração na tendência a formação de aglomerados, o que pode indicar a modificação. Entretanto, outras técnicas como a RMN podem ser aplicadas para esta confirmação.
- Análises de AFM apresentaram dimensões médias da CNC de $10,01 \pm 3,59$ nm de diâmetro e $63,89 \pm 53,43$ nm de comprimento. Com maior faixa de distribuição de comprimento entre 20 e 50 nm e de diâmetro entre 7 e 10 nm. Devido a aglomeração das partículas da CNC-Mod não foi possível definir suas dimensões.
- A análise de ICP-OES da solução sobrenadante após a adsorção confirmou a adsorção em diferentes níveis para todos os cátions metálicos avaliados (Co^{2+} , Na^+ e Hg^{2+}) e em todas as amostras CEL, CNC e CNC-Mod. Um resultado de destaque é a ocorrência do equilíbrio da adsorção em um tempo curto, menor que 45 minutos e em temperatura ambiente.

- O cobalto apresentou o maior índice de adsorção em todas as amostras estudadas, obtendo valores superiores a 82% (CEL). Tendo a CNC adsorvido cerca de 86% do cátion em solução, seguida da CNC-Mod com 85%.
- Apesar de ter adsorvido o mercúrio, todas as amostras não apresentaram eficiência para este metal. Os valores percentuais de adsorção estão entre 35% (CNC) e 56% (CEL).
- A adsorção de sódio em todas as amostras foi em torno de 60%. Apesar de não apresentar tanta eficiência quanto o cobalto, pode-se considerar um resultado aceitável, dada a dificuldade de remoção de sais de sódio de soluções por outros métodos convencionais como a nano e ultrafiltração e o alto gasto energético com métodos como a osmose inversa e destilação.
- Para cada cátion metálico em cada uma das amostras, observou-se um comportamento diferente de degradação térmica pela análise termogravimétrica. A CNC-Co e CNC-Mod-Co apresentaram comportamento ligeiramente similar. Como também a CNC-Na e CNC-Mod-Na. Não ocorrendo o mesmo entre a CNC-Hg e CNC-Mod-Hg.
- A presença de sulfato em ambas a CNC e CNC-Mod reduziu a estabilidade térmica em comparação com a celulose.
- A análise de EDS em diversos casos não apresentou conteúdo de metais adsorvidos no sólido, principalmente para a celulose. Este fato pode ser explicado pelo processo de lavagem e centrifugação da amostra após a adsorção. Podendo ter ocorrido a dessorção dos metais neste processo.

6

Trabalhos futuros

Sugere-se considerar os seguintes tópicos para futuras pesquisas:

- Realizar ensaios de BET para avaliar a área superficial e consequentemente, a capacidade de adsorção das amostras.
- Realizar análise de ICP-MS com ablação a laser, XPS ou EXAFS para avaliar as amostras sólidas após a adsorção e quantificar os íons adsorvidos.
- Utilizar o mesmo procedimento de preparo de amostra do AFM para as análises de MEV para evitar a aglomeração das fibras.
- Analisar as amostras com MET, para melhor visualização das regiões cristalinas da CNC.
- Realizar adsorção com tempos inferiores a 45 min e avaliar os modelos cinéticos e os diferentes mecanismos de adsorção da celulose, CNC e CNC-Mod.
- Promover a adsorção com solução sintética com diversos metais, como Fe^{2+} , Cu^{2+} simulando possíveis efluentes. E avaliar a seletividade das amostras CEL, CNC e CNC-Mod.
- Comparar os efeitos nas propriedades da CNC e CNF após a funcionalização com ácido cítrico.
- Realizar adsorção com concentrações variáveis de metais.
- Realizar processo de lavagem mais brando nas amostras após adsorção e verificar, por meio de EDS, a presença dos elementos na amostra.
- Estudar a funcionalização em função da temperatura visando avaliar a melhor condição para o processo.
- Analisar o resíduo de carbono fixo após a TGA por meio de EDS e DRX para verificar a possível obtenção de nano partículas dos metais estudados.

Referências bibliográficas

- [1] DIAS, MARCOS ANTONIO AND DOS SANTOS DINIZ, MARCO AURÉLIO AND PLACCA, JOSÉ AVELINO. **O panorama da gestão da demanda de água no brasil**. Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade –, 12(7):36–45, 2018.
- [2] UNESCO. **The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world**. Technical report, 2015.
- [3] UNESCO. **Fatos e dados Não deixar ninguém para trás World Water Assessment Programme United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization Sustainable Development Goals water and sanitation United Nations Educational, Scientific and Cultural Organizatio**. Technical report, 2018.
- [4] ZHOU, Y.; JIN, Q.; HU, X.; ZHANG, Q. ; MA, T.. **Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride**. Journal of Materials Science, 47(12):5019–5029, 2012.
- [5] YU, X.; TONG, S.; GE, M.; WU, L.; ZUO, J.; CAO, C. ; SONG, W.. **Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals**. Journal of Environmental Sciences (China), 25(5):933–943, 2013.
- [6] TRAKULSUJARITCHOK, T.; NOIPHOM, N.; TANGTREAMJITMUN, N. ; SAEENG, R.. **Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate): Effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption**. Journal of Materials Science, 46(16):5350–5362, 2011.
- [7] VOLESKY, B.; HOLAN, Z.. **Biosorption of heavy metals**. Biotechnolo. Prog., (11):235–250, 1995.
- [8] FAKHRE, N. A.; IBRAHIM, B. M.. **The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption**. Journal of Hazardous Materials, 343:324–331, 2018.

- [9] DEANS, J. R.; DIXON, B. R. N. G.; COD, C.; ST, P. O. B. M. ; BAY, B.. Uptake of Pb 2+ and Cu 2+ by novel biopolymers. 26(4):3–6, 1992.
- [10] BRADESCO, D.. Desempenho do setor de papel e celulose. Technical report, 2019.
- [11] MARTIN, C.. Indústria de celulose e papel registra bons resultados em 2017. Revista O papel, 5:48, 2018.
- [12] KANG, H.; LIU, R. ; HUANG, Y.. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications. Polymer, 70:A1–A16, 2015.
- [13] DUFRESNE, A.. Nanocellulose: From nature to high performance tailored materials, 2. Edition. 2017.
- [14] KARGARZADEH, H.; AHMAD, I.; THOMAS, S. ; DUFRESNE, A.. Methods for extraction of nanocelulose from various sources, volumen 1, p. 1–49.
- [15] SANTI, T.. Nanotecnologia: a oportunidade de crescimento do setor de celulose no mercado. Revista O papel, 11:86, 2018.
- [16] DAUD, JANNAH B.AND LEE, K.-Y.. Surface Modification of Nano-cellulose, volumen 1, p. 111–122.
- [17] MILLER, J.. Nanocellulose: State of the Industry, December, 2015. TAPPI Nano, p. 10, 2015.
- [18] MATHIAS, S. L.; MENEZES, A. J.; LONGARES, R. H. ; DA SILVA, M. P.. Caracterização E Obtenção De Nanocristais De Celulose De Diferentes Estádios Fenológicos Da Planta De Milho (Zea Mays L.). Anais do 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1132–1136, 2017.
- [19] VASCONCELOS, N. F.; PINHEIRO, J. A.; BRÍGIDA, A. I. S.; FILHO, M. S. M. S. ; ROSA, M. F.. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE DO PSEUDOCALÊ DA BANANEIRA POR HIDRÓLISE ÁCIDA. In: VII WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, p. 334–336. Embrapa, 2013.
- [20] WULANDARI, W. T.; ROCHLIADI, A. ; ARCANA, I. M.. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 107(1), 2016.

- [21] TEODORO, K. B.; DE ELIANGELA, M. T.; CORRÊA, A. C.; DE CAMPOS, A.; MARCONCINI, J. M. ; MATTOSO, L. H.. Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: Efeito do tempo e da temperatura de extração. *Polimeros*, 21(4):280–285, 2011.
- [22] TAIPINA, M. D. O.. *Nanocristais De Celulose: Obtenção, Caracterização E Modificação De Superfície*. PhD thesis, 2012.
- [23] DE M. TEIXEIRA, E.; DE OLIVEIRA, C.; MATTOSO, L.; CORRÊA, A. ; PALADIN, P.. Cotton nanofibers obtained by different hydrolytic acid conditions | Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polimeros*, 20(4), 2010.
- [24] ERIKSEN, Ø.; SYVERUD, K. ; GREGERSEN, Ø.. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 23(3):299–304, 2008.
- [25] ALILA, S.; BESBES, I.; VILAR, M. R.; MUTJÉ, P. ; BOUFI, S.. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41(1):250–259, 2013.
- [26] ABDUL KHALIL, H. P.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, M. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R. ; JAWAID, M.. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99:649–665, 2014.
- [27] LI, J.; WEI, X.; WANG, Q.; CHEN, J.; CHANG, G.; KONG, L.; SU, J. ; LIU, Y.. Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate Polymers*, 90(4):1609–1613, 2012.
- [28] CHIRAYIL, C. J.; MATHEW, L. ; THOMAS, S.. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Reviews on Advanced Materials Science*, 37(1-2):20–28, 2014.
- [29] NUNES, T. F. G.. *Produção , Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose*. p. 81, 2014.
- [30] HABIBI, Y.; LUCIA, L. A. ; ROJAS, O. J.. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6):3479–3500, 2010.

- [31] IOELOVICH, M.. **Study of Conversion of Cellulose Into Micro-and Nanocrystalline Particles During Acidic Hydrolysis**. 20(December 2018):3–9, 2018.
- [32] BACAKOVA, L.; PAJOROVA, J.; BACAKOVA, M.; SKOGBERG, A.; KALLIO, P.; KOLAROVA, K. ; SVORCIK, V.. **Versatile application of nanocellulose: From industry to skin tissue engineering and wound healing**. *Nanomaterials*, 9(2), 2019.
- [33] WANG, Z.; PAN, R.; RUAN, C.; EDSTRÖM, K.; STRØMME, M. ; NYHOLM, L.. **Redox-Active Separators for Lithium-Ion Batteries**. *Advanced Science*, 5(3), 2018.
- [34] PAN, R.; XU, X.; SUN, R.; WANG, Z.; LINDH, J.; EDSTRÖM, K.; STRØMME, M. ; NYHOLM, L.. **Nanocellulose Modified Polyethylene Separators for Lithium Metal Batteries**. *Small*, 14(21):1–9, 2018.
- [35] ZHOU, X.; LIU, Y.; DU, C.; REN, Y.; LI, X.; ZUO, P.; YIN, G.; MA, Y.; CHENG, X. ; GAO, Y.. **Free-Standing Sandwich-Type Graphene/Nanocellulose/Silicon Laminar Anode for Flexible Rechargeable Lithium Ion Batteries**. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(35):29638–29646, 2018.
- [36] KANG, Y. J.; CHUN, S. J.; LEE, S. S.; KIM, B. Y.; KIM, J. H.; CHUNG, H.; LEE, S. Y. ; KIM, W.. **All-solid-state flexible supercapacitors fabricated with bacterial nanocellulose papers, carbon nanotubes, and triblock-copolymer ion gels**. *ACS Nano*, 6(7):6400–6406, 2012.
- [37] SINGH, K.; ARORA, J. K.; SINHA, T. J. M. ; SRIVASTAVA, S.. **Functionalization of nanocrystalline cellulose for decontamination of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous system: Computational modeling approach**. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(6):1179–1191, 2014.
- [38] XU, T.; JIANG, Q.; GHIM, D.; LIU, K.-K.; SUN, H.; DERAMI, H. G.; WANG, Z.; TADEPALLI, S.; JUN, Y.-S.; ZHANG, Q. ; OTHERS. **Catalytically active bacterial nanocellulose-based ultrafiltration membrane**. *Small*, 14(15):1–8.
- [39] METREVELI, G.; WÅGBERG, L.; EMMOTH, E.; BELÁK, S.; STRØMME, M. ; MIHRANYAN, A.. **A Size-Exclusion Nanocellulose Filter Paper**

- for Virus Removal. *Advanced Healthcare Materials*, 3(10):1546–1550, 2014.
- [40] GUSTAFSSON, O.; GUSTAFSSON, S.; MANUKYAN, L. ; MIHRANYAN, A.. Significance of Brownian motion for nanoparticle and virus capture in nanocellulose-based filter paper. *Membranes*, 8(4), 2018.
- [41] ZHAN, H.; PENG, N.; LEI, X.; HUANG, Y.; LI, D.; TAO, R. ; CHANG, C.. UV-induced self-cleanable TiO₂/nanocellulose membrane for selective separation of oil/water emulsion. *Carbohydrate Polymers*, 201:464–470, 2018.
- [42] FERRAZ, N.; CARLSSON, D. O.; HONG, J.; LARSSON, R.; FELLSTRÖM, B.; NYHOLM, L.; STRØMME, M. ; MIHRANYAN, A.. Haemocompatibility and ion exchange capability of nanocellulose polypyrrole membranes intended for blood purification. *Journal of the Royal Society Interface*, 9(73):1943–1955, 2012.
- [43] HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A. ; SILLANPÄÄ, M.. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91:156–173, 2016.
- [44] FERREIRA, B. C.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. ; FREITAS, R. P.. Obtaining a new carboxylated derivative of microcrystalline cellulose: An easy and solvent-free synthesis. *Revista Virtual de Química*, 9(1):431–451, 2017.
- [45] BÖRJESSON, M.; SAHLIN, K.; BERNIN, D. ; WESTMAN, G.. Increased thermal stability of nanocellulose composites by functionalization of the sulfate groups on cellulose nanocrystals with azetidinium ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(10):1–10, 2018.
- [46] BANSAL, M.; RAM, B.; CHAUHAN, G. S. ; KAUSHIK, A.. L-Cysteine functionalized bagasse cellulose nanofibers for mercury(II) ions adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112:728–736, 2018.
- [47] LOW, K. S.; LEE, C. K. ; MAK, S. M.. Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. *Wood Science and Technology*, 38(8):629–640, 2004.
- [48] RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A. ; BOTARO, V. R.. Adsorção de metais pesados em serragem de

- madeira tratada com ácido cítrico. Engenharia Sanitaria e Ambiental, 11(1):21–26, 2006.
- [49] AITH, F. M. A.; ROTHBARTH, R.. O estatuto jurídico das águas no Brasil. Estudos Avancados, 29(84):163–177, 2015.
- [50] Constituição da República Federativa do Brasil. Senado, Brasília, DF, 1988.
- [51] Constituição (1988). proposta de emenda constitucional nº258, de 4 de agosto de 2016. dá nova redação ao art. 6º da constituição federal, para introduzir o direito humano ao acesso à terra e à água como direito fundamental. Lex, out./dez. 2016.
- [52] DA SILVA, K. M. D.; REZENDE, L. C. S. H.; DA SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R. ; GONÇALVES, D. S.. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados.pdf. Engenharia, 15:43–50, 2013.
- [53] VIDAL, C. B.; DE LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. D. Q. ; DO NASCIMENTO, R. F.. Princípios básicos, volumen 1, p. 11–22. Imprensa Universitária UFC, Fortaleza-CE, 2014.
- [54] DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; BEZERRA, C. W. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C.; DO NASCIMENTO, R. F. ; NETO, V. D. O. S.. Termodinâmica de Adsorção, volumen 1, p. 11–22. Imprensa Universitária UFC, Fortaleza-CE, 2014.
- [55] FOUST, A. S.; WENZEL, L.; CLUMP, C.; MAUS, L. ; ANDERSEN, L.. Princípios das operações unitárias, 2ª edição. LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.
- [56] VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H.; PAVLICK, A. ; RANGEL-MENDEZ, J. R.. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. Industrial Crops and Products, 43(1):200–206, 2013.
- [57] WANG, N.; JIN, R. N.; OMER, A. M. ; KUN OUYANG, X.. Adsorption of Pb(II) from fish sauce using carboxylated cellulose nanocrystal: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. International Journal of Biological Macromolecules, 102:232–240, 2017.
- [58] SUOPAJÄRVI, T.; LIIMATAINEN, H.; KARJALAINEN, M.; UPOLA, H. ; NIINIMÄKI, J.. Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses. Journal of Water Process Engineering, 5:136–142, 2015.

- [59] ANIRUDHAN, T. S.; DEEPA, J. R. ; CHRISTA, J.. Nanocellulose/nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl functional groups as an adsorbent for the effective removal of Cobalt(II) from nuclear industry wastewater samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 467:307–320, 2016.
- [60] GURGEL, L. V. A.; PERIN DE MELO, J. C.; DE LENA, J. C. ; GIL, L. F.. Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. *Bioresource Technology*, 100(13):3214–3220, 2009.
- [61] JAIN, P.; VARSHNEY, S. ; SRIVASTAVA, S.. Synthetically modified nano-cellulose for the removal of chromium: A green nanotech perspective. *IET Nanobiotechnology*, 11(1):45–51, 2017.
- [62] LIU, P.; BORRELL, P. F.; BO[^]ZI[^]C, M.; KOKOL, V.; OKSMAN, K. ; MATHEW, A. P.. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, (294):177–185, 2015.
- [63] XIE, K.; JING, L.; ZHAO, W. ; ZHANG, Y.. Adsorption Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from Waste Water Using Nano-Cellulose Hybrids Containing Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 122:2864–2868, 2011.
- [64] ANIRUDHAN, T. S.; SHAINY, F. ; DEEPA, J. R.. Effective removal of Cobalt(II) ions from aqueous solutions and nuclear industry wastewater using sulfhydryl and carboxyl functionalised magnetite nanocellulose composite: batch adsorption studies. *Chemistry and Ecology*, 35(3):235–255, 2019.
- [65] SPEYER, R.. Differential thermal analysis. *Thermal Analysis of Materials*, p. 35–85, 1994.
- [66] BONDANCIA, T. J.. Biorrefinaria florestal : uma proposta para integração dos processos de obtenção de nanocelulose e etanol 2G a partir da polpa de celulose de eucalipto. São Paulo, p. 137, 2016.
- [67] LI, Y.-Y.; WANG, B.; MA, M.-G. ; WANG, B.. The Influence of Pre-treatment Time and Sulfuric Acid on Cellulose Nanocrystals. *BioResources*, 13(2), 2018.

- [68] SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E. ; CONRAD, C. M.. **An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer**. *Textile Research Journal*, 29(10):786–794, 1959.
- [69] JIN, E.; GUO, J.; YANG, F.; ZHU, Y.; SONG, J.; JIN, Y. ; ROJAS, O. J.. **On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II**. *Carbohydrate Polymers*, 143:327–335, 2016.
- [70] REID, M. S.; VILLALOBOS, M. ; CRANSTON, E. D.. **Benchmarking Cellulose Nanocrystals : From the Laboratory to Industrial Production Department of Chemical Engineering , McMaster University**. *Langmuir*, 33(7):1583–1598, 2017.
- [71] MORÁN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P. ; VÁZQUEZ, A.. **Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers**. *Cellulose*, 15(1):149–159, 2008.
- [72] KVIEN, I.; TANEM, B. S. ; OKSMAN, K.. **Characterization of cellulose whiskers and their nanocomposites by atomic force and electron microscopy**. *Biomacromolecules*, 6(6):3160–3165, 2005.
- [73] HEYDARZADEH, H.; NAJAFPOUR, G. ; NAZARI-MOGHADDAM, A.. **Catalyst-free conversion of alkali cellulose to fine carboxymethyl cellulose at mild conditions**. *World Applied Sciences Journal*, 6(4):564–569, 2009.
- [74] KUNUSA, W. R.; ISA, I.; LALIYO, L. A. ; IYABU, H.. **Ftir, xrd and sem analysis of microcrystalline cellulose (mcc) fibers from corncorbs in alkaline treatment**. In: *JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES*, volumen 1028, p. 012199. IOP Publishing, 2018.
- [75] MOHAMED, M. A.; SALLEH, W. N.; JAAFAR, J.; ASRI, S. E. ; ISMAIL, A. F.. **Physicochemical properties of "green"nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper**. *RSC Advances*, 5(38):29842–29849, 2015.
- [76] CHATTOPADHYAY, D.; PATEL, B. H.. **Synthesis, Characterization and Application of Nano Cellulose for Enhanced Performance of Textiles**. *Journal of Textile Science & Engineering*, 06(02):8, 2016.
- [77] SHURVELL, H.. **Spectra–structure correlations in the mid-and far-infrared**. *Handbook of vibrational spectroscopy*, 2006.

- [78] JANDURA, P.; KOKTA, B. V. ; RIEDL, B.. **Fibrous long-chain organic acid cellulose esters and their characterization by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, solid-state CP/MAS ^{13}C -NMR, and X-ray diffraction.** *Journal of Applied Polymer Science*, 78(7):1354–1365, 2000.
- [79] BICHARA, L. C.; LANÚS, H. E.; FERRER, E. G.; GRAMAJO, M. B. ; BRANDÁN, S. A.. **Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology.** *Advances in Physical Chemistry*, 2011, 2011.
- [80] QUELLMALZ, A.; MIHRANYAN, A.. **Citric Acid Cross-Linked Nanocellulose-Based Paper for Size-Exclusion Nanofiltration.** *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 1(4):271–276, 2015.
- [81] SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; PEREIRA, H. ; HINTERSTOISSER, B.. **Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose.** *Vibrational Spectroscopy*, 36(1):23–40, 2004.
- [82] BORYSIK, S.; GARBARCZYK, J.. **Applying the WAXS method to estimate the supermolecular structure of cellulose fibres after mercerisation.** *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11(5):104–106, 2003.
- [83] PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A. ; JOHNSON, D. K.. **Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance.** *Biotechnology for Biofuels*, 3(10):10, 2010.
- [84] ROMAN. M; WINTER. WT. **Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose.** *Biomacromolecules*, 5:1671–1677, 2004.
- [85] LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J. ; YAO, J.. **Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production.** *Carbohydrate Polymers*, 76(1):94–99, 2009.
- [86] WANG, N.; DING, E. ; CHENG, R.. **Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups.** *Polymer*, 48(12):3486–3493, 2007.

A

Código Matlab da função do ajuste de sigmoide e cálculo de energia de ativação

```
r=8.31451;
load dadostgcelna.txt
load dadostgcelnap1.txt

[tr,fi]=calctrfi(dadostgcelna)

dm=dadostgcelnap1(:,3);

t=dadostgcelnap1(:,2);

nexp=length(dm);
dm0degrau=dadostgcelnap1(1,3);
dminf=dadostgcelnap1(nexp,3);

f=zeros(nexp,1);
fcalc=zeros(nexp,1);
xexp=zeros(nexp,1);
yexp=zeros(nexp,1);

for k=1:nexp
f(k)=(dm(k)-dm0degrau)/(dminf-dm0degrau);
end

[matff,matdfdtf,matd2fdt2,fobj] = ajustasigmoide(t,f)

for k=1:nexp
fcalc(k)=matff(k,1);
end

[rq]=calcular2(fcalc,f)
```



```

figure(1)
plot(t,f,'rs',t,fcalc,'k')

[nexp,c]=size(matff);

for k=1:nexp
xexp(k)=((fi*matff(k,2)+tr)^2) * matdfdtf(k,1)/(1 - matff(k,1));
yexp(k) = ((fi * matff(k,2) + tr)^2) * (matd2fdt2(k,1)/matdfdtf(k,1));
end

figure(2)
plot(xexp,yexp,'rs')

[xexps,yexps]=datasmoothx(xexp,yexp);

figure(3)
plot(xexps,yexps,'gs')

[par,n,ea]=ajustedados(xexps,yexps,fi)

nexps=length(xexps);

[ycalc,rq]=calculay(par,nexps,xexps,yexps);

figure(4)
plot(xexps,yexps,'rs',xexps,ycalc,'k')

%%% function [tr,fi]=calctrfi(datatg)
t=datatg(:,2);
y=datatg(:,1);
parpol=polyfit(t,y,1);
fi=parpol(1);
tr=parpol(2);
end

function [matff,matdfdt,matd2fdt2,fobj] = ajustasigmoide(t,f)
%Define a função sigmoide, a(1) controla a suavidade da curva e a(2)
%controla em qual momento há a mudança de concavidade fcn = @(a,t)

```

```
1./(1+exp(-a(1)*(t-a(2))));
```

```
%Define a função objetivo
erro = @(a) sum((f - fcn(a,t)).^2);
%Chute inicial
x0 = [0.5, (t(1) + t(end))/2];
```

```
%Minimiza para achar os parâmetros a(1) e a(2) [x,fobj] = fminsearch(erro, x0);
```

```
%Calcula a função, primeira e segunda derivadas a partir dos parâmetros obtidos pela minimização
```

```
f_calc = 1./(1 + exp(-x(1) * (t - x(2))));
df_calc = ((x(1) * exp(x(1) * (x(2) - t)))./(exp(x(1) * (x(2) - t)) + 1).^2);
d2f_calc = ((2 * x(1)^2 * exp(2 * x(1) * (x(2) - t)))./(exp(x(1) * (x(2) - t)) + 1).^3 - (x(1)^2 * exp(x(1) * (x(2) - t)))./(exp(x(1) * (x(2) - t)) + 1).^2);
```

```
n=length(t);
matff=zeros(n,2);
matdfdt=zeros(n,2);
matd2fdt2=zeros(n,2);
```

```
for k=1:n
matff(k,2)=t(k);
matff(k,1)=f_calc(k);
matdfdt(k,2) = t(k);
matdfdt(k,1) = df_calc(k);
matd2fdt2(k,2) = t(k);
matd2fdt2(k,1) = d2f_calc(k);
end
end
```

```
function [xs,ys]=datasmoothx(x,y)
n=length(x);
xmin=8E3;
ns=0;
for k=1:n
if x(k)>=xmin
ns=ns+1;
```

```
else
end
end
xs=zeros(ns,1);
ys=zeros(ns,1);
j=0;
for k=1:n
if x(k)>=xmin
j=j+1;
ys(j)=y(k);
xs(j)=x(k);
else
end
end
end
```

```
function [xs,ys]=datasmorthy(x,y)
n=length(x);
yabsmax=1E6;
ns=0;
for k=1:n
if abs(y(k))<=yabsmax
ns=ns+1;
else
end
end
xs=zeros(ns,1);
ys=zeros(ns,1);
j=0;
for k=1:n
if abs(y(k))<=yabsmax
j=j+1;
ys(j)=y(k);
xs(j)=x(k);
else
end
end
end
```

```

function [par,n,ea]=ajustedados(x,y,fi)
r=8.31451;
par
=polyfit(x,y,1);
n=-par(1);
ea=par(2)*r/fi;
ea=ea*1e-3;
end

function [ycalc,rq]=calculay(par,nexps,xexpss,yexpss) ycalc=zeros(nexps,1);
ym=0;

for k=1:nexps
ym = ym+yexpss(k);
end

ym=ym/nexps;
st=0;

for k=1:nexps
st=st+(yexpss(k)-ym)^2;
end

sres=0;

for k=1:nexps
ycalc(k)=par(1)*xexpss(k)+par(2);
sres=sres+(ycalc(k)-yexpss(k))^2;
end

rq = 1 - (sres/st);
disp(rq)
end

function [rq]=calcular2(fcalc,f)
ym=0;
nexps=length(f);

for k=1:nexps
ym = ym+f(k);

```

end

ym=ym/nexps;
st=0;

for k=1:nexps
st=st+(f(k)-ym)²;
end

sres=0;

for k=1:nexps
sres=sres+(fcalc(k)-f(k))²;
end

rq=1-(sres/st);
disp(rq)
end

B

Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação Térmica da CEL, CNC e CNC-Mod.

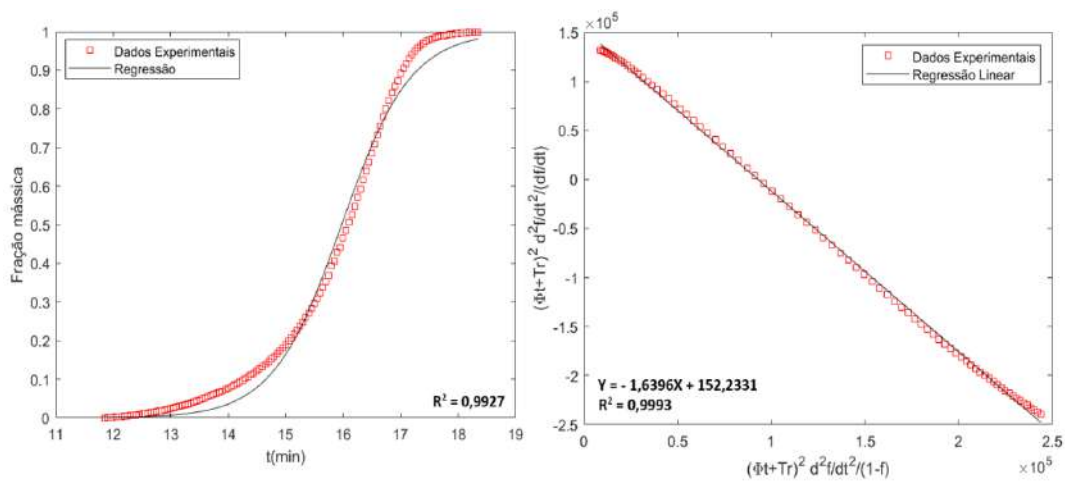


Figura B.1: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da celulose

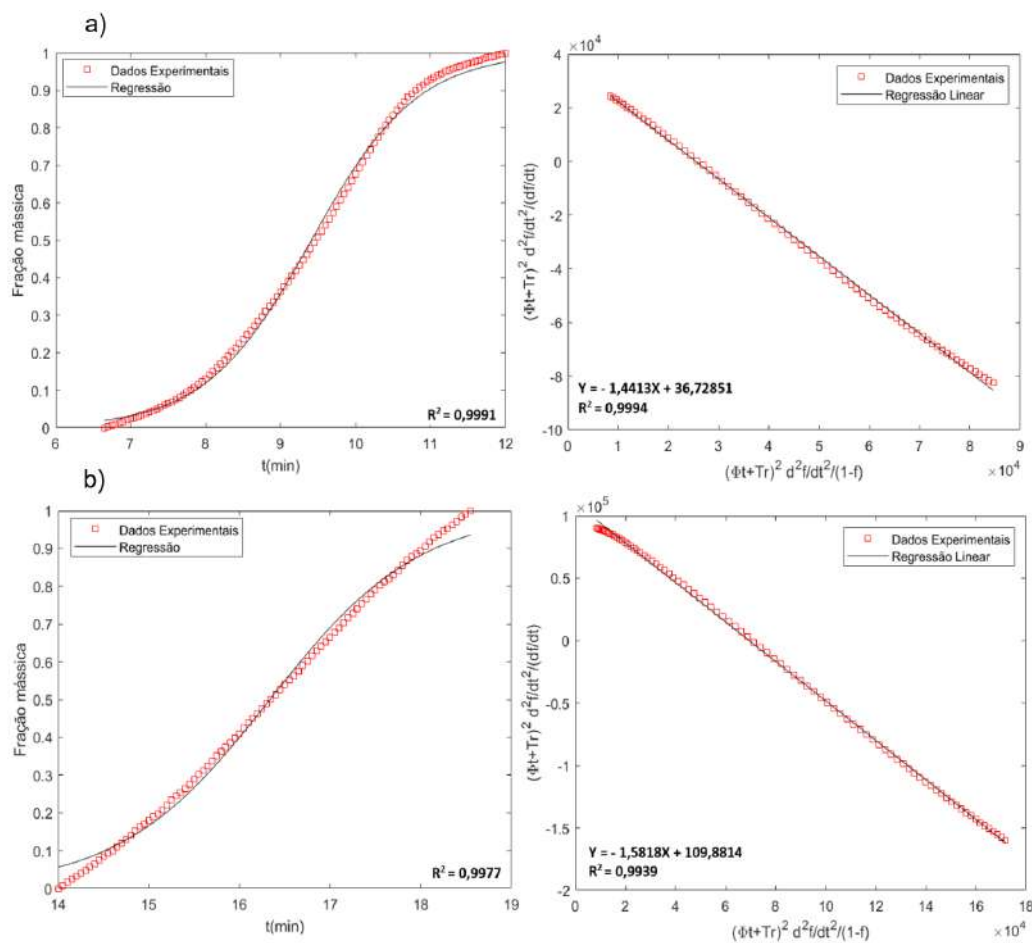


Figura B.2: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC a) primeiro pico b) segundo pico.

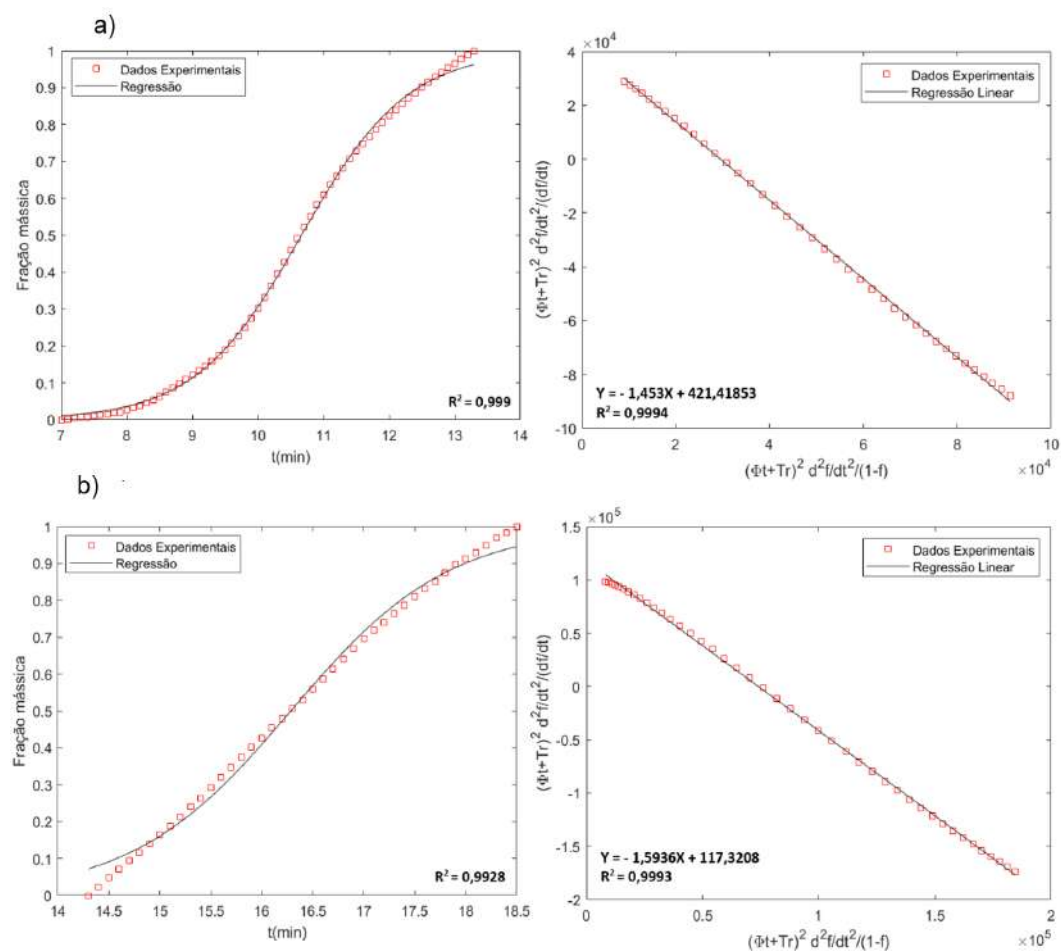


Figura B.3: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod a) primeiro pico b) segundo pico.

C

Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL, CNC e CNC-Mod após a adsorção de cobalto.

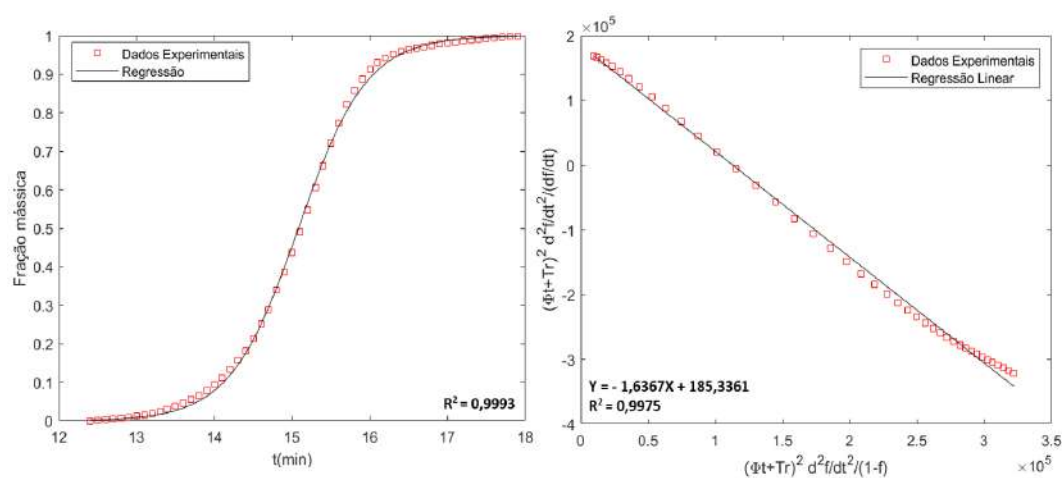


Figura C.1: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL-Co.

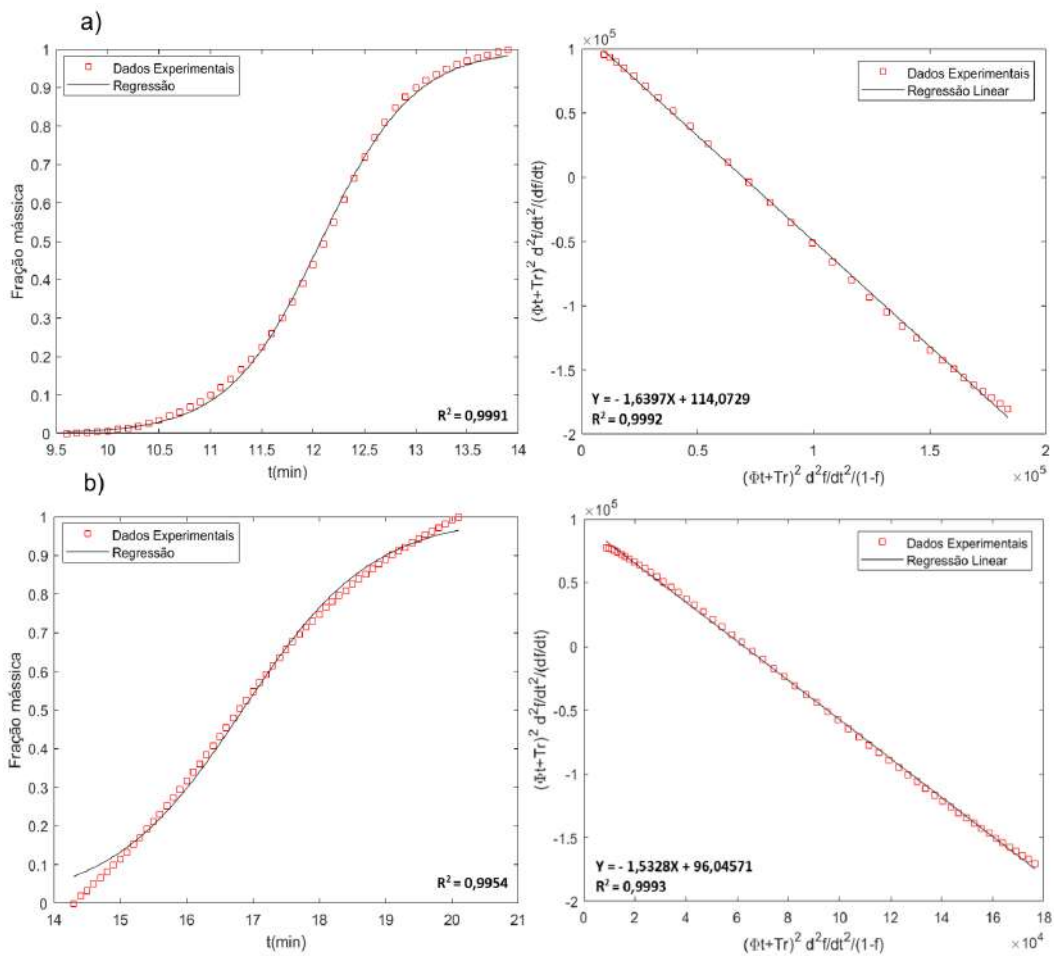


Figura C.2: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Co a) primeiro pico b) segundo pico.

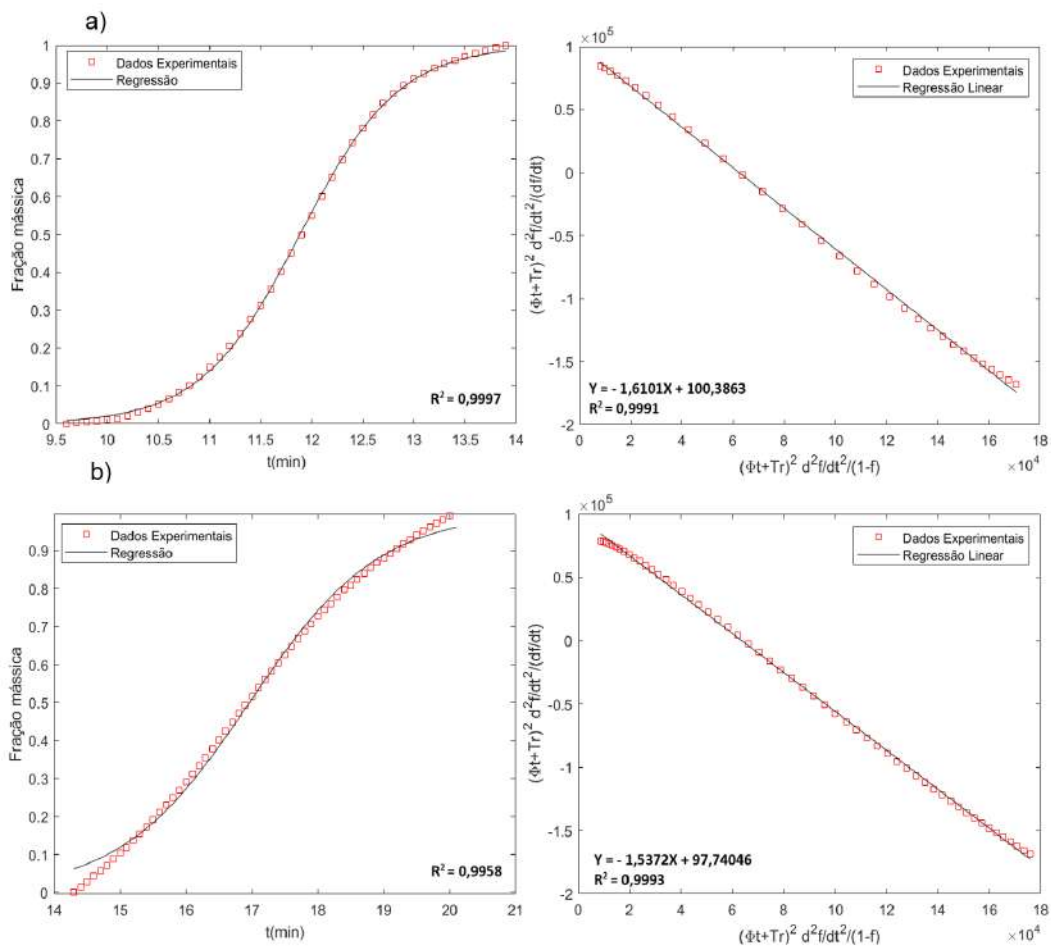


Figura C.3: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod-Co a) primeiro pico b) segundo pico.

D

Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL, CNC e CNC-Mod após a adsorção de sódio.

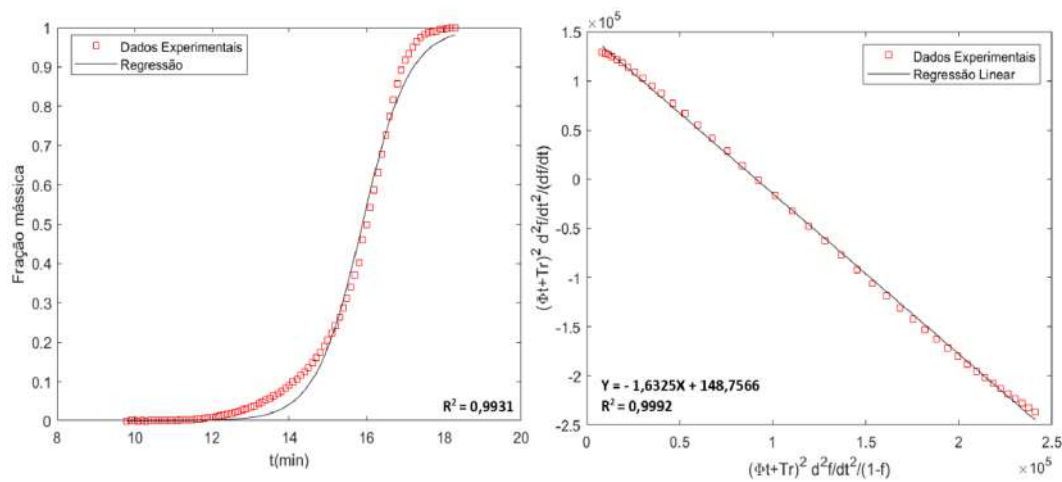


Figura D.1: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL-Na.

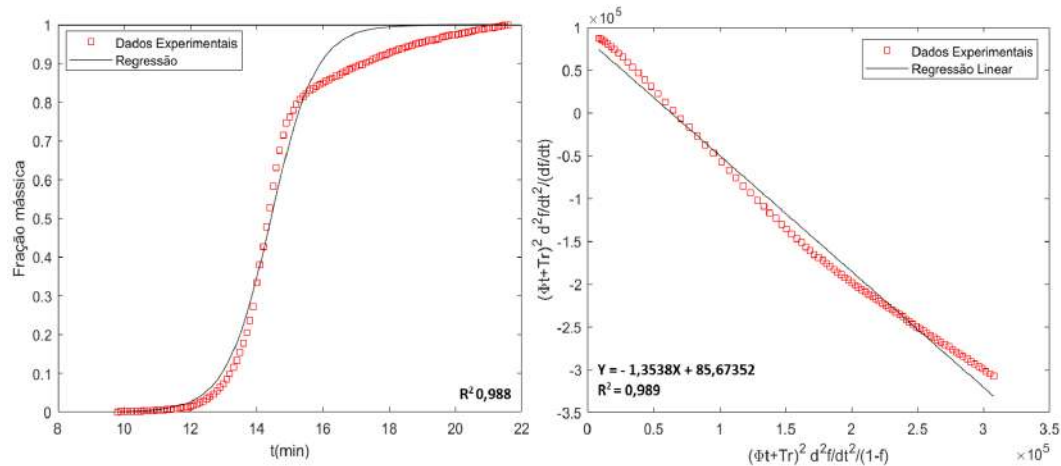


Figura D.2: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Na.

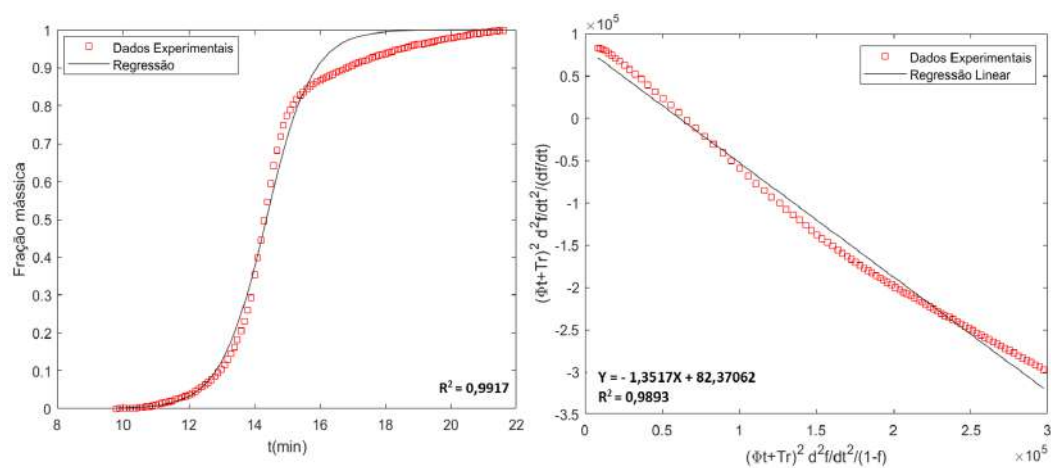


Figura D.3: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod-Na.

E

Gráficos do ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL, CNC e CNC-Mod após a adsorção de mercúrio.

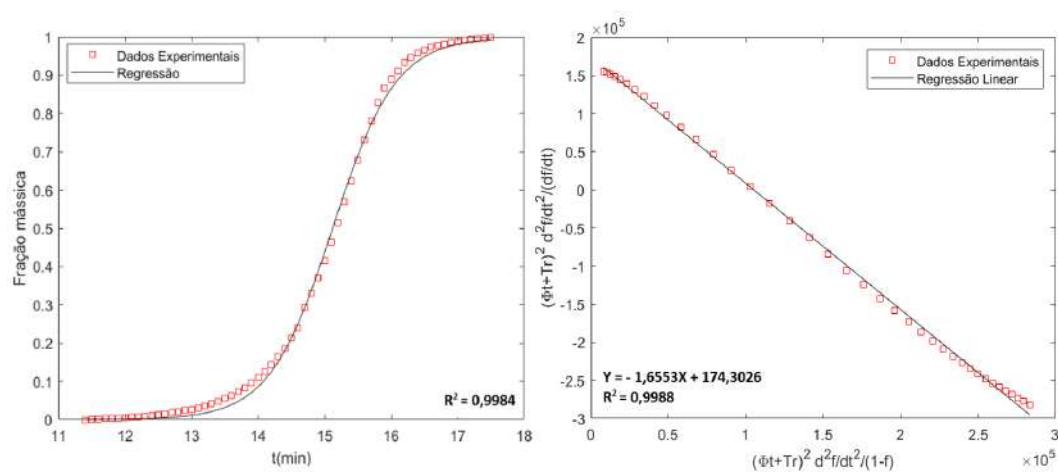


Figura E.1: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CEL-Hg.

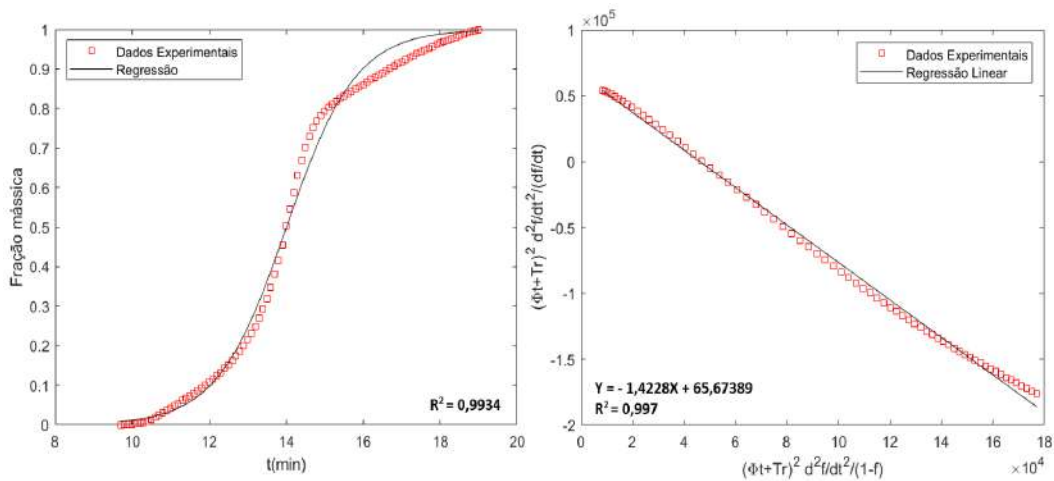


Figura E.2: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Hg..

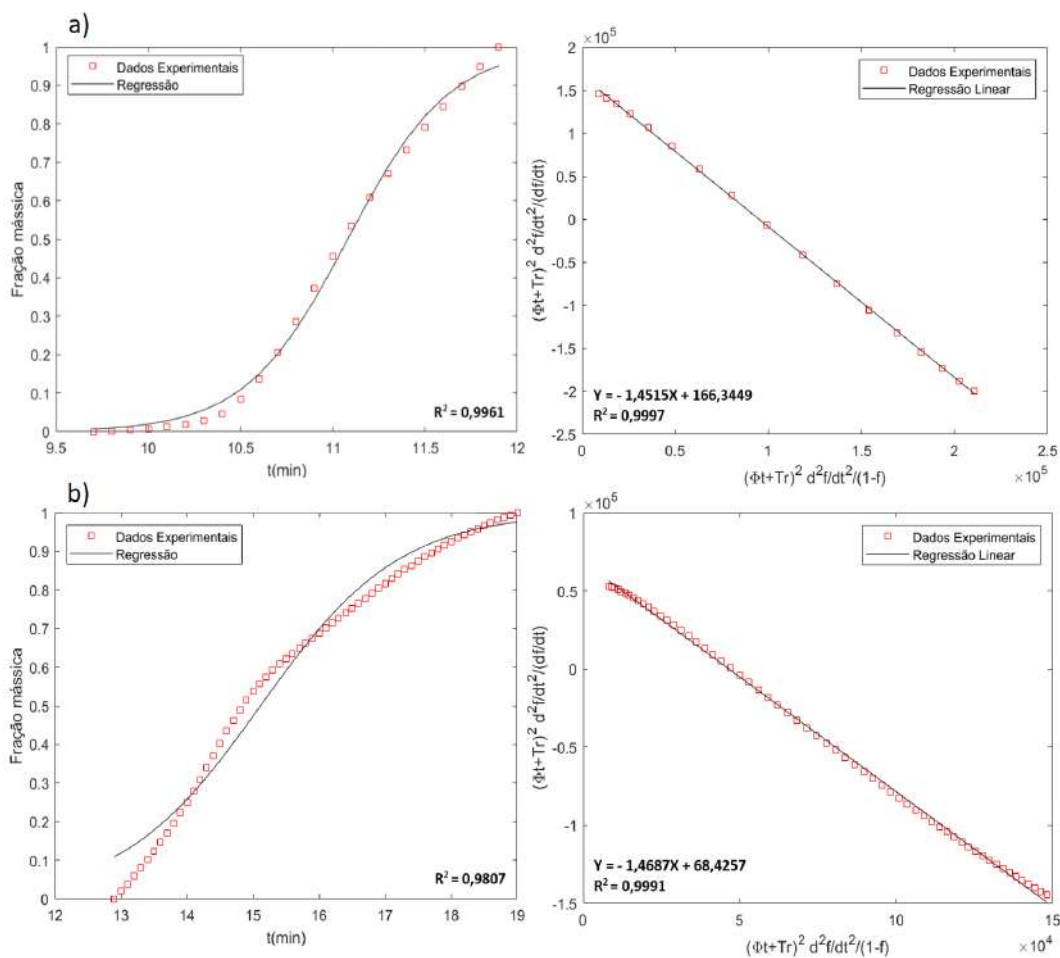


Figura E.3: Ajuste sigmoide e ajuste linear realizado na análise cinética de degradação térmica da CNC-Mod-Hg a) primeiro pico b) segundo pico.