



Lucas Tonette Teixeira

**Síntese e caracterização de nanofibras de
celulose oxidada com TEMPO e estudo de sua
aplicação como adsorvente para metais**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador : Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira
Co-orientador: Prof. Omar Ginoble Pandoli

Rio de Janeiro
Setembro de 2019



Lucas Tonette Teixeira

**Síntese e caracterização de nanofibras de
celulose oxidada com TEMPO e estudo de sua
aplicação como adsorvente para metais**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. 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

Co-orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Rodrigo Fernandes Souza

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. José Brant de Campos

Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ

Rio de Janeiro, 19 de Setembro de 2019

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

Lucas Tonette Teixeira

Graduou-se em Engenharia Química (Universidade Federal do Espírito Santo – UFES) em 2016. Pesquisou nanofibras de celulose com o objetivo de avaliar o seu desempenho na adsorção de metais dissolvidos em meios aquosos, estudando formas de utilização do material.

Ficha Catalográfica

Teixeira, Lucas Tonette

Síntese e caracterização de nanofibras de celulose oxidada com TEMPO e estudo de sua aplicação como adsorvente para metais / Lucas Tonette Teixeira; orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira; co-orientador: Omar Ginoble Pandoli. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2019.

v., 99 f: il. color. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Nanofibras de celulose;. 3. CNF;. 4. adsorção;. 5. cobalto;. 6. mercurio;. 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

Para minha mãe, Regina, pelo apoio constante.

Agradecimentos

À Deus, por me conceder força nessa difícil caminhada de estudos.

Ao meu orientador, Rogério Navarro Correia de Siqueira, pela paciência e empenho, durante os anos de estudos e pesquisa.

Ao CNPq e à PUC – Rio, pelos auxílios, que sem os mesmos, não seria possível a realização do presente trabalho.

À central analítica da PUC-RIO e ao técnico Maurício Dupim, por se disponibilizar a realizar análises sempre que possível.

Ao meu coorientador, Omar Pandoli, por todo conhecimento e dedicação ao presente trabalho.

Ao professor Mauro Geraldês, do departamento de mineralogia e petrologia ígnea, e ao professor José Brant, da nanofab, por todas as horas disponibilizadas para caracterização das amostras do presente trabalho.

Ao CBPF, por disponibilizar o Laboratório de Cristalografia e Difrações de raios X para caracterização de materiais.

À minha mãe, meu pai e meu irmão, Regina, Marco e Gabriel, pelo apoio e confiança no sonho de me tornar mestre.

À família que me acolheu, Rita, José Augusto, Hugo e Raquel, por dedicarem, adaptarem sua rotina e não medirem esforços durante os dois anos para manter meu sonho vivo.

Ao meu querido amigo de infância, Wanderson e, sua esposa Tálita, por me incentivarem a continuar estudando, por confiar em meu trabalho e ser exemplo.

Aos meus amigos Nathália, Mônica, Wilker, Helbert e minha namorada, Dahyna, por sempre estarem dispostos a ouvir, aconselhar em todos os momentos de dúvidas e compreensão pelas faltas.

Ao departamento DEQM pelas aulas e ajustes necessário para finalização do presente trabalho.

Aos funcionários e amigos feitos na casa XXI, pelas horas dedicadas ao trabalho e auxílio no estudo.

A todos os amigos e familiares que contribuíram para vencer mais uma etapa nessa caminhada da vida.

A todos esses, minha eterna gratidão.

Resumo

Teixeira, Lucas Tonette; Siqueira, Rogério Navarro Correia de; Pandoli, Omar Ginoble. **Síntese e caracterização de nanofibras de celulose oxidada com TEMPO e estudo de sua aplicação como adsorvente para metais**. Rio de Janeiro, 2019. 99p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Atualmente as fontes hídricas estão em constante poluição por despejos de produtos químicos (incluindo metais pesados), biológicos e entre outros. Visto que a celulose pode ser encontrada em árvores e é caracterizada como um homopolímero de alto peso molecular que possui hidroxilas, que se projetam lateralmente, formando estruturas bastante ordenadas que nas regiões menos ordenadas, permite que esses grupos hidroxilas realizem ligações de hidrogênio com outras moléculas polares, podendo absorver grande quantidade de água. Quando se reduz o tamanho das fibras para uma escala nanométrica, caracterizando como nanocelulose que possui uma área superficial maior quando comparada a celulose em seu tamanho de origem. A nanocelulose (CNF) foi obtida por rota química, com os reagentes NaBr, NaClO em pH 10, NaOH, celulose e catalisador TEMPO. A reação ocorre à medida que o pH tende a diminuir, logo, quando o pH se manter constante em 10 a reação finalizou. A CNF obtida possui alta cristalinidade, largura entre 2 e 8nm, potencial zeta entre -30 e -10mV e, um início de degradação em 195°C e energia de ativação de 40,9358 e 45,5978kJ/mol. Dada tais características, água contaminada com metais dissolvidos como magnésio, cobalto e mercúrio foram colocadas em contato com a CNF, durante 3h com uma redução de mais de 90% da concentração, além disso, uma pequena curva de adsorção do cobalto foi plotada analisando a adsorção ao longo de 12h. Portanto, conclui-se que a CNF pode ser utilizada para adsorção de tais metais.

Palavras-chave

Nanofibras de celulose; CNF; adsorção; cobalto; mercurio;

Abstract

Teixeira, Lucas Tonette; Siqueira, Rogério Navarro Correia de (Advisor); Pandoli, Omar Ginoble (Co-Advisor). **Synthesis and characterization of TEMPO oxidized cellulose nanofibers and study of their use as metal adsorbent.** Rio de Janeiro, 2019. 99p. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Actually water sources are constantly polluted by chemicals (including heavy metals), biologicals and others. Since a cellulose can be found in plants and is characterized as a high molecular weight, homopolymer and has hydroxyls that are out of surface, forming well-ordered structures, that in the less orderly regions, it allows these hydroxyl groups to perform hydrogen bonding with other molecules polars, affording absorb a large amount of water and other polar molecule. When reducing size of the fibers to a nanometer scale, it is called as nanocellulose, has a larger surface area when compared to the cellulose in original size. Nanocellulose (CNF) was obtained by the chemical route with NaBr, NaClO at pH 10, NaOH, cellulose and TEMPO catalyzer. The reaction occurs as the pH decreases, so when the pH keeps constant at 10 the reaction ends. CNF has high crystallinity, width between 2 and 8nm and potential zeta between -30 and -10mV and, mass loss starts at 195°C with activation energy 40,9358 e 45,5978kJ/mol. Given these technical features, water contaminated with dissolved metals, such as magnesium, cobalt and mercury, were placed in contact with the CNF for 3h observing more 90% reduction of the concentration, besides, a small cobalt adsorption curve was plotted, by analyzing adsorption over 12h. Therefore, conclude that CNF can be used for adsorption of these metals.

Keywords

Cellulose nanofibres; CNF; adsorption; cobalt; mercury;

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
2.2.1	Desintegração mecânica	21
2.2.1.1	Esmerilhamento	21
2.2.1.2	Homogeneização	21
2.2.1.3	Refino	22
2.2.1.4	Extrusão	23
2.2.2	Tratamento biológico	24
2.2.3	Tratamento químico	25
2.2.3.1	Sulfonação	25
2.2.3.2	Carboximetilação	27
2.2.3.3	Hidrólise ácida	27
2.2.3.4	Oxidação catalisada por TEMPO	29
2.2.4	Aplicação das diferentes formas de nanocelulose	31
2.2.4.1	Medicinal	31
2.2.4.2	Adsorção	32
2.2.4.3	Compósitos	32
2.2.4.4	Celulose e papel	33
2.2.4.5	Tratamento de água	33
2.2.4.6	Membranas convencionais para tratamento de água	34
3	Metodologia	35
3.1	Obtenção da celulose nanofibrilada	35
3.2	Caracterização da CNF obtida	35
3.2.1	AFM	36
3.2.2	Análise elementar	36
3.2.3	DRX	36
3.2.4	FT-IR	37
3.2.5	Potencial zeta	37
3.2.6	Análise termogravimétrica	37
3.3	Adsorção de metais na superfície da CNF	38
3.3.1	ICP-OES	39
3.3.2	Análise termogravimétrica após adsorção	39
3.3.3	FT-IR para metais adsorvidos	39
3.3.4	Análise elementar	39
3.3.5	ICP-MS com ablação a laser	39
4	Resultados e Discussões	41
4.1	Caracterização da celulose nanofibrilada	41

4.1.1	AFM	41
4.1.2	Análise elementar	43
4.1.3	DRX	45
4.1.4	FT-IR	46
4.1.5	Potencial zeta	47
4.1.6	Análise termogravimétrica	49
4.1.6.1	Variação da taxa de aquecimento	52
4.2	Adsorção de metais na superfície da CNF	55
4.2.1	ICP-OES	55
4.2.2	Análise termogravimétrica após adsorção	57
4.2.3	FT-IR para metais adsorvidos	59
4.2.4	Análise elementar	61
4.2.4.1	CNF após adsorção do Co^{2+}	61
4.2.4.2	CNF após adsorção do Hg^{2+}	63
4.2.4.3	CNF após a adsorção de Mg^{2+}	64
4.2.4.4	Efeito da lavagem prévia	67
5	Conclusão	70
6	Trabalhos futuros	73
	Referências bibliográficas	74
A	Código utilizado para o ajuste de sigmoide e cálculo de energia de ativação	82
B	Gráficos de taxa de perda de massa pela temperatura para celulose e CNF e com CNF e seus metais adsorvidos	88
C	Gráficos para diferentes taxas de aquecimento: caracterização da CNF	90
D	Gráficos para diferentes taxas de aquecimento: Adsorção de metais nas nanofibras da CNF	95

Lista de figuras

Figura 2.1	Estrutura química da celulose. Adaptado [4].	19
Figura 2.2	Amostras de CNF medidas em MET para comprovação de espessura nanométrica. Adaptado [10].	22
Figura 2.3	Sistema de esmerilhamento de produção de CNF. Adaptado [3]	23
Figura 2.4	Homogeneizador. Adaptado [14]	23
Figura 2.5	Imagem de microscopia de força atômica. Adaptado [12]	24
Figura 2.6	Imagem de MET de CMF dispersa em água. Adaptado [15].	24
Figura 2.7	Imagens de MEV para amostras com 14 passes no TSE. Adaptado [18].	25
Figura 2.8	Rota química para o processo de sulfonação por oxidação de periodato de sódio e metabissulfato de sódio. Adaptado [22].	26
Figura 2.9	Imagens de MEV-FEG de nanofibras de celulose na presença de grupos com presença de enxofre. Adaptado [22].	26
Figura 2.10	Rota química de carboximetilação. Adaptado [3].	27
Figura 2.11	Reação química para hidrólise ácida em presença de ácido sulfúrico. Adaptado [28].	28
Figura 2.12	Imagens de MET para nanowhiskers de celulose obtido por hidrólise ácida. Adaptado [26].	28
Figura 2.13	Reação química para oxidação catalisada por TEMPO para TEMPO/NaBr/NaClO em pH = 10. Adaptado [7].	29
Figura 2.14	Imagem de MET de nanofibras obtidas por oxidação em meio catalítico por TEMPO. Adaptado [7].	30
Figura 2.15	Reação química para oxidação catalisada via TEMPO para os reagente TEMPO/NaClO/NaClO ₂ com pH entre 4,8 e 6,8. Adaptado [7].	31
Figura 3.1	Curva de calibração para o equipamento de ICP-MS com ablação a laser utilizando padrões NIST 612 e 610.	40
Figura 4.1	Imagem de AFM para CNF com escala de 1µm com a técnica de deposição de spincoating.	41
Figura 4.2	Imagem de AFM para CNF com a técnica de deposição de dropcoating, com uma escada de 400nm a) 2D b) 3D.	42
Figura 4.3	Imagens de MEV de bancada a) com aumento de x40 b) com aumento de x80 c) com aumento de x150 d) com aumento de x500.	43
Figura 4.4	Mapa de EDS para identificação dos elementos presentes nas amostras secas de CNF. Os elementos foram separados em a) carbono b) oxigênio c) sódio d) cloro.	44
Figura 4.5	EDS de um aglomerado de celulose com cristais de cloreto de sódio (NaCl) presente em sua superfície.	45
Figura 4.6	Difratograma de celulose pura, antes da funcionalização e CNF, descritos na imagem.	47

Figura 4.7	Espectro no infravermelho com transformada de Fourier para α – <i>celulose</i> e <i>celulose nanofibrilada</i> .	48
Figura 4.8	Variação do potencial zeta de acordo com o aumento de pH.	49
Figura 4.9	Gráficos de degradação térmica comparando a <i>celulose</i> e a CNF a) analisando o tempo de degradação b) derivada primeira da degradação térmica.	51
Figura 4.10	Regressão de valores de degradação térmica para a <i>celulose</i> em a) sigmoide e b) linear.	52
Figura 4.11	Regressão para os picos demonstrados no DTG para a CNF a) sigmoide para pico 1 b) linear para pico 1 c) sigmoide para pico 2 d) linear para pico 2.	53
Figura 4.12	Efeito da taxa de aquecimento para amostras de <i>celulose</i> , analisando a taxa de perda de massa por a) temperatura (°C) e b) tempo (min).	54
Figura 4.13	Efeito da taxa de aquecimento para amostras de CNF, com taxa de perda de massa pela a) temperatura (°C) e b) tempo (min).	55
Figura 4.14	Curva de adsorção de cátions de cobalto II, a partir de uma solução de nitrato de cobalto II no decorrer de 12h.	57
Figura 4.15	Gráficos de degradação térmica comparando a CNF com os metais adsorvidos em suas nanofibras analisado a) o tempo de degradação b) a derivada primeira da degradação térmica amplificada.	59
Figura 4.16	Degradação térmica da CNF-Co e CNF-Hg com diferentes taxas de aquecimento analisando a) TG pela temperatura e b) DTG pelo tempo.	60
Figura 4.17	FT-IR para amostras de CNF, CNF-Co, CNF-Mg, CNF-Hg a) apresentando todo espectro gerado e b) amplificação na região do carboxilato (1611cm^{-1}).	62
Figura 4.18	EDS com aumento de 1000x para identificação dos elementos presentes na superfície da amostra de CNF seca após o processo de adsorção durante 3h, a) fibra analisada b) carbono c) oxigênio d) cobalto.	63
Figura 4.19	Espectro de elementos presentes nas fibras da CNF.	64
Figura 4.20	Espectro para identificação dos elementos adsorvidos nas nanofibras.	64
Figura 4.21	EDS com aumento de 2000x para identificação dos elementos presentes na superfície da amostra de CNF seca após o processo de adsorção durante 3h, a) fibra analisada b) carbono c) oxigênio d) cloro e) sódio e f) mercúrio.	65
Figura 4.22	Espectro de identificação dos elementos presentes na CNF após a adsorção de magnésio 2+.	66
Figura 4.23	Imagem de MEV de CNF adsorvido com íons de magnésio em sua superfície, escala de 80µm.	67
Figura 4.24	Imagens de MEV antes da dupla lavagem a 5000rpm em centrífuga depois da adsorção de a) mercúrio (2000x) e b) cobalto (2500x).	68

Figura 4.25 Espectro de EDS da amostra de CNF-Co antes da lavagem prévia.	68
Figura 4.26 Espectro de EDS para amostra de CNF-Hg sem lavagem prévia.	68
Figura 4.27 Difração de raios-X para CNF-Hg antes da lavagem prévia.	69
Figura B.1 Gráfico de perda de massa pela temperatura para amostras de celulose e CNF.	88
Figura B.2 Gráfico de perda de massa pela temperatura para amostras de CNF-Co, CNF-Mg e CNF-Hg comparadas com a CNF após a funcionalização.	89
Figura C.1 Derivada primeira da perda de massa para celulose com variação na taxa de aquecimento em 10K/min, 15K/min e 20K/min.	90
Figura C.2 Derivada primeira da perda de massa para CNF com variação na taxa de aquecimento em 10K/min, 15K/min e 20K/min.	90
Figura C.3 Ajustes sigmoide e linear, respectivamente, para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da celulose para taxa de aquecimento de 10K/min.	91
Figura C.4 Ajustes sigmoide e linear, respectivamente, para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da celulose para taxa de aquecimento de 15K/min.	91
Figura C.5 Ajustes sigmoide e linear, respectivamente, para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da celulose para taxa de aquecimento de 20K/min.	91
Figura C.6 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF para taxa de aquecimento de 10K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.	92
Figura C.7 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF para taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.	93
Figura C.8 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF para taxa de aquecimento de 20K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.	94
Figura D.1 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para reação de pirólise para CNF-Co a uma taxa de aquecimento de 10K/min a) sigmoide e b) linear.	95
Figura D.2 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para reação de pirólise para CNF-Co a uma taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide e b) linear.	96
Figura D.3 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para reação de pirólise para CNF-Co a uma taxa de aquecimento de 20K/min a) sigmoide e b) linear.	96

- Figura D.4 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF-Hg para taxa de aquecimento de 10K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico. 97
- Figura D.5 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF-Hg para taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico. 98
- Figura D.6 Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF-Hg para taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico. 99

Lista de tabelas

Tabela 3.1	Relação de quantidade de adsorvente por adsorbato e seus respectivos tempos de contato.	38
Tabela 4.1	EDS da Figura 16 com porcentagem dos elementos dos presentes na superfície do aglomerado seco de CNF, sendo informações qualitativas.	45
Tabela 4.2	Parâmetros de ajuste para regressão sigmoide e regressão linear ($y = y_0 + nx$, $y_0 = Ea\phi/R$).	52
Tabela 4.3	Energia de ativação e ordem de reação da celulose e CNF para as diferentes taxas de aquecimento, sendo 10K/min, 15K/min e 20K/min.	56
Tabela 4.4	Capacidade de adsorção das nanofibras de celulose funcionalizada com catalisador TEMPO durante um tempo de 3h	56
Tabela 4.5	Tempo e temperatura para cada metal adsorvido nas nanofibras para a degradação térmica.	58
Tabela 4.6	Energia de ativação e ordem de reação para reação de degradação térmica da CNF adsorvido com cobalto e mercúrio.	61
Tabela 4.7	Espectro da Figura 4.17 em porcentagens atômicas e porcentagens mássicas, para CNF após o processo de adsorção do cátion de Cobalto II, resultados qualitativos.	63
Tabela 4.8	Elementos identificados pela Figura 35 em porcentagens mássicas e porcentagens atômicas, para CNF após o processo de adsorção do cátion de Mercúrio II, resultados qualitativos.	66
Tabela 4.9	Quantidade de elementos detectados no espectro de EDS, resultados qualitativos.	66
Tabela 4.10	Fração atômica para os espectros das Figuras 41 e 42, resultados qualitativos.	69

Lista de Abreviaturas

ONU – Organização das Nações Unidas
CNF – Celulose Nanofibrilada
CNC – Celulose Nanocristalina
NFC – Nanofibras de Celulose
MFC – Microfibras de Celulose
NBC – Nanocelulose Bacteriana
CNF-Co – Nanocelulose com Cobalto adsorvido
CNF-Hg – Nanocelulose com Mercúrio adsorvido
CNF-Mg – Nanocelulose com Magnésio adsorvido
TEMPO – 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-N-oxil
AFM – Microscopia de Força Atômica
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Alta Resolução
MET – Microscopia de Transmissão Eletrônica
EDS – Energia dispersiva de Raios X
TGA – Análise Termogravimétrica
DTG – Termogravimetria Derivada
FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
DRX – Difração de Raios X
GOF – *Godness of Fit*
ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
TSE – *Twin-screw extruders*
PE – Polietileno
PP – Polipropileno
PET – Tereftalato de Polietileno
PVC – Cloreto de Polivinilo
PHBV – Poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
DEQM – Departamento de Engenharia Química e de Materiais
CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
PA – Para Análise

1

Introdução

A poluição do meio ambiente é um problema que a população mundial vem enfrentando de forma drástica e se tornou um tópico para ser discutido em congressos que envolvem líderes de Estado de muitos países, sendo mediada, principalmente, pela ONU. [1] Essa, que através do setor do Meio Ambiente, concluiu que cerca de 12,6 milhões de mortes por ano ocorrem pela degradação ambiental, afirma um relatório publicado pela Organização das Nações Unidas em 2017, além da destruição generalizada do ecossistema. Além disso, o mesmo órgão diz que cerca de 400 milhões de toneladas de poluentes são despejados em leitos hídricos, entre eles produtos químicos.

Um dos meios que poderiam auxiliar o desenvolvimento de técnicas ligadas à despoluição do meio ambiente são os materiais nano estruturados, pois além de promover um desenvolvimento tecnológico da indústria, as aplicações desses materiais vão além disso. Alguns exemplos dessas aplicações são o uso de nanotubos de carbono para transmissão de energia elétrica ajudam a reduzir a emissão de calor, realizada pelas linhas de distribuição convencionais; nanoaditivos em combustíveis diminuem emissão de poluentes, além de permitir um maior uso de óleos vegetais e minerais; membranas de nanoestruturas ou nanocompósitos para despoluição de leitos hídricos a fim de diminuir a concentração de metais presentes em água, entre outros. [2]

Nesse contexto, os nanopolímeros orgânicos podem se mostrar promissores na diminuição da concentração de contaminantes em efluentes industriais despejados em leitos hídricos, assim como nos meios aquosos provenientes de diferentes fontes. Um desses materiais orgânicos que pode ser citado são as nanofibras de celulose (CNF), pois possuem sítios ativos capazes de capturar metais dissolvidos em água, devido aos grupos funcionais que estão mais expostos em sua cadeia polimérica. Essas fibras nanoestruturadas são extraídas da celulose por alguns métodos, podendo ser físico (que consiste em abrasão mecânica para desfibrilamento das fibras de celulose), biológico (produzida em um meio bacteriano) e químico (através da oxidação das nanofibras e inserção de novos grupos funcionais). Por ser proveniente de fontes renováveis, e em sua maior parte de florestas plantadas, o uso da celulose se mostra uma vantagem, pois é um produto controlado para a produção em massa.

A aplicação da nanocelulose é vasta, podendo ser utilizada para compósitos, tratamento de água, medicinal e adsorção de íons dissolvidos em água. Alguns autores demonstram que as diversas CNF's produzidas por uma via química possuem grupos funcionais disponíveis para a captura desses íons, como as produzidas pela oxidação do carbono 6 por um catalisador denominado TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-N-oxil), pois foi possível a adsorção de metais como prata, dióxido de urânio, cádmio, chumbo, níquel, cromo, cobre, zinco e cobalto, por exemplo. Visto isso, o atual trabalho demonstra a adsorção de metais dissolvidos em água na CNF produzida por oxidação via TEMPO, com intuito de analisar propriedades de degradação térmica e a capacidade de adsorção das nanofibras dos metais de cobalto, magnésio e mercúrio dissolvidos em meio aquoso.

1.1

Objetivos

Buscar o desenvolvimento de rota de produção de nanofibras de celulose, com pH em torno de 10, mantido com adição de 0,5M NaOH, utilizando TEMPO como catalisador para a oxidação da celulose com NaBr e NaClO como reagentes, para funcionalização e redução do tamanho da celulose, comprovando as características nanoestruturais com técnicas de caracterização, aplicando na adsorção de metais dissolvidos em meio aquoso.

1.2

Objetivos específicos

- ▷ Síntese de CNF por método de oxidação via TEMPO em meio básico.
- ▷ Caracterização da CNF:
 - (a) AFM, para verificação da morfologia e dimensões das fibras;
 - (b) MEV com EDS acoplado, análise dos elementos químicos presentes nos aglomerados fibrosos secos;
 - (c) Potencial zeta, análise do potencial de aglomeração das nanofibras dispersas em meio aquoso;
 - (d) TGA, observação da degradação térmica ao longo do aumento da temperatura;
 - (e) FT-IR, confirmação dos grupos funcionais presentes na amostra antes e depois da funcionalização;
 - (f) DRX, para observação de picos e cálculo de tamanho médio de cristalito;

- ▷ Adsorção dos metais de cobalto, magnésio e mercúrio nas nanofibras de celulose observando:
 - (a) A composição dos elementos presentes em sua superfície através do MEV de bancada com EDS acoplado;
 - (b) Mudanças na degradação térmica devido a presença dos metais adsorvidos na superfície da CNF, por meio do TGA;
 - (c) Alterações nos espectros de transmitância no infravermelho através do FT-IR.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Celulose

A celulose pode ser encontrada em algas, fungos e diversas outras fontes, porém a produção comercial é proveniente de fontes colhidas, como cultivos de eucalipto (*Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*, para regiões tropicais). Além da celulose, a madeira contém hemicelulose e lignina, que dentre esses, é o componente que possui uma arquitetura bem organizada de elementos fibrilares que compõem a célula e é o responsável por sua resistência mecânica [3]. Sendo o polímero renovável mais abundante no planeta, atualmente, sua produção anual é estimada em 75 bilhões de toneladas. De modo geral, a celulose é uma fibra, resistente, insolúvel em água e uma substância que desempenha um papel essencial na manutenção da estrutura das paredes celulares de uma planta [4].

Independente da fonte, a celulose pode ser caracterizada como sendo um homopolímero de alto peso molecular, uma vez que seu monômero, $(C_6H_{10}O_5)_n$, se chama celobiose que é constituída por dois anéis de anidroglicose unidos pela ligação glicosídica $\beta - 1,4$, distorcida 180° com seus respectivos vizinhos e o segmento repetido é frequentemente considerado um dímero de glicose, como apresentado pela Figura 2.1 [4] [5].

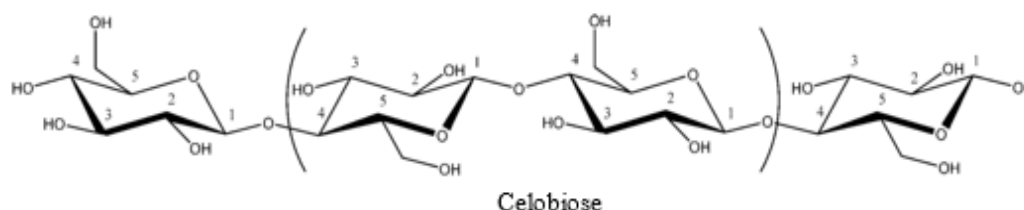


Figura 2.1: Estrutura química da celulose. Adaptado [4].

Por conta das posições equatoriais das hidroxilas na cadeia da celulose, que se projetam lateralmente por toda extensão da molécula, permite que as hidroxilas fiquem disponíveis para a formação de ligações de hidrogênio, que juntam com outras cadeias próximas formando estruturas bastante ordenadas (semelhante a uma estrutura cristalina). Essas ligações de hidrogênio entre as

cadeias das regiões cristalinas são fortes o suficiente para fazer com que as fibras de celulose tenham uma boa força e seja insolúvel em grande parte de solventes, prevenindo a celulose da fusão. Nas regiões menos ordenadas, onde as cadeias estão mais distantes, dão mais liberdade às hidroxilas realizarem ligações de hidrogênio com outras moléculas, como as de água, conseguindo absorver uma grande quantidade sem que seja dissolvida [6].

2.2

Nanocelulose

Partículas de celulose com uma espessura em nanoescala ($<100\text{nm}$) ou com tamanho micrometro e estruturas de seção transversal na escala nanométrica são consideradas nanocelulose [7]. As nanoceluloses são divididas em duas classes, que depende de como é produzida, de suas características, composições e propriedades. As classes são: (I) celulose nanocristalina (CNC) ou whiskers de celulose e (II) nanofibrilas de celulose (CNF), também chamada de celulose nanofibrilada (NFC), celulose microfibrilada (MFC) ou também por microfibras de celulose [3].

Segundo Siró e Plackett [8], a produção de nanofibras de celulose e suas aplicações em compósitos tem ganhado atenção devido a sua alta resistência e rigidez combinado com seu baixo peso, biodegradabilidade e renovabilidade. Essas fibras nanoestruturadas possuem uma grande área superficial, que fazem suas propriedades terem uma diferença significativa quando comparada à celulose em seu tamanho de origem, sendo assim, as pesquisas e desenvolvimentos de novas tecnologias na área de nanotecnologia tem sido realizada por parceria de universidades e indústrias do ramo de celulose [7].

Dependendo do tamanho final e da forma, a CNF pode ser produzida de duas formas, segundo Ramakrishna [9], sendo produzida por *top-down* ou por *bottom-up*. A produção de nanoestrutura por *top-down* refere-se ao ato de cortar ou reduzir o tamanho da celulose para uma escala nanométrica. Para o caso *bottom-up* utiliza-se blocos (átomos e moléculas) para a construção da nanoestrutura.

Alguns métodos de obtenção de nanocelulose, podem ser divididos por desintegração mecânica – homogeneização, microfluidização, grinding, refino, extrusão, blending, cryocrushing – pré tratamentos químicos e biológicos – hidrólise enzimática, hidrólise ácida, carboxilação via TEMPO-mediando a oxidação, sulfonação, carboximetilação, quaternization, NFC bacteriana – [3] que alguns são descritos abaixo.

2.2.1

Desintegração mecânica

Em regras gerais, o método mecânico é aplicado para que a celulose possa ser reduzida em pequenos pedaços [3]. Geralmente é utilizado forças de atrito e cisalhamento para que haja a quebra da cadeia principal, além da desfibrilação, que é a remoção das ramificações presentes nas fibras. Abaixo estão apresentados alguns métodos de desintegração mecânica da celulose para redução de seu tamanho.

2.2.1.1

Esmerilhamento

A celulose com uma consistência de 2% (m/m) passa por um equipamento (SuperMassColloider, modelo MKZA6-2, com um disco MKGA6-80#) projetado por *Masuko Sangyo Co., Ltd.*, onde dois discos são posicionados um em cima do outro, de modo que o mais abaixo gira numa rotação de 1500rpm e o posicionado acima se mantém estacionário [10]. A Figura 2.2 comprova o tamanho da fibra sendo nanométrico, pois a mesma se encontra em uma escala abaixo de 100nm e com uma espessura entre 20 e 50nm, segundo o mesmo autor. A Figura 2.3 mostra um sistema comumente utilizado para esse procedimento. A distância entre os discos pode ser ajustada para evitar que hajam colisões e entupimentos da suspensão de celulose. Como há uma rotação entre os discos, a solução é submetida a forças de cisalhamento, desfibrilando a celulose, individualizando as nanofibras.

Solução de celulose com 1% (m/m) de consistência também foi utilizada em experimento semelhante [11]. A amostra foi passada 1, 3, 5, 9, 15 e 30 vezes pelo grinder (MKCA6-3, *Masuko Sangyo Co., Ltd.*) numa rotação de 1500rpm. A medida que mais passes no grinder foram realizados, mais fibras de tamanho nanométrico, entre 20 e 50nm de espessura, foram obtidas.

2.2.1.2

Homogeneização

Durante o processo de homogeneização, a suspensão de celulose passa por um espaço minúsculo entre a válvula de homogeneização e o anel de impacto, submetendo as fibras de celulosas a forças de impacto e de cisalhamento [12]. Para uma temperatura de, no mínimo, 50°C (preferencialmente 80°C) o número de passes diminui [13]. A Figura 2.4 demonstra um esquema do descrito acima. A Figura 2.5 demonstra uma imagem de AFM que foi obtida comprovando que a espessura permaneceu entre 50 e 100nm.

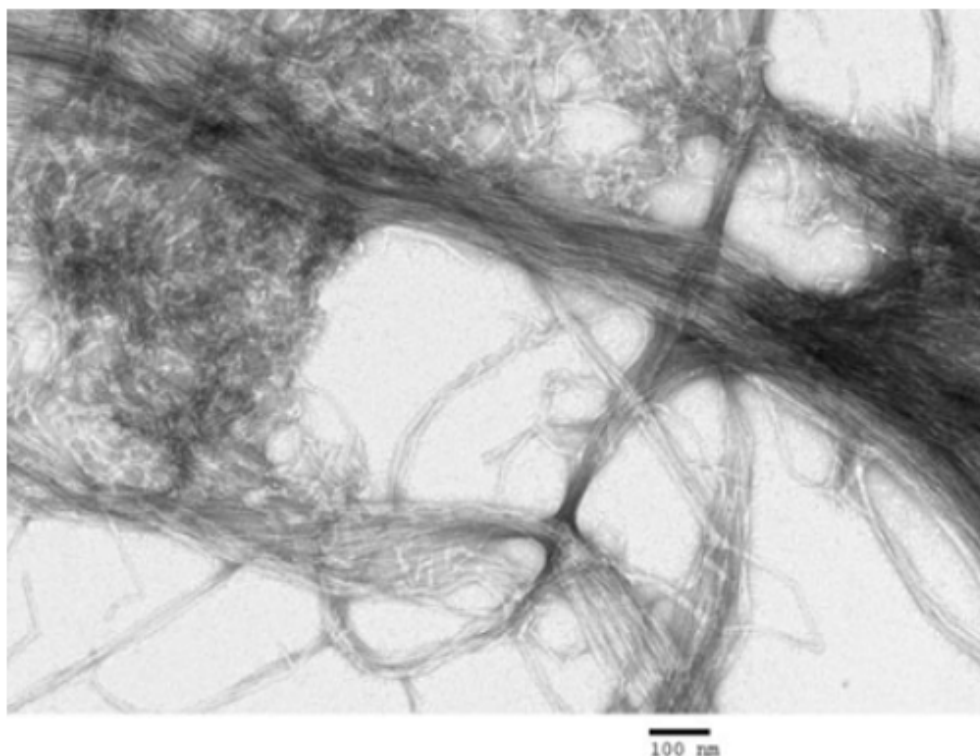


Figura 2.2: Amostras de CNF medidas em MET para comprovação de espessura nanométrica. Adaptado [10].

2.2.1.3 Refino

Chakraborty *et al* [15] realizou um experimento que utilizou 240g de polpa a 10% de consistência, em um refinador PFI com 125000 revoluções, produzindo força de cisalhamento suficiente para formar microfibrilas com diâmetros de 0,1 a 1µm, como apresentado pela Figura 2.6.

Um processo considerado refino, porém mais intensivo, é o esmerilhamento, descrito no Tópico 2.2.1.1 que utiliza uma polpa com uma consistência de 2% passando 30 vezes por um grinder de fricção ultrafina, ou *SuperMass-Collider*, produzido por *Masuko Sanguo* [16]. E para nanofibrilar ainda mais a celulose, é possível que se faça uma combinação de processos, como submeter a polpa primeiramente a um refinador e posteriormente a um homogeneizador, como Nakagaito e Yano [17], que utilizaram uma polpa de 3% de consistência aos seguintes processos: 1) um refinador (em até 30 passes) por um espaço de 0,1mm e; 2) a um homogeneizador em alta pressão, também em até 30 vezes.

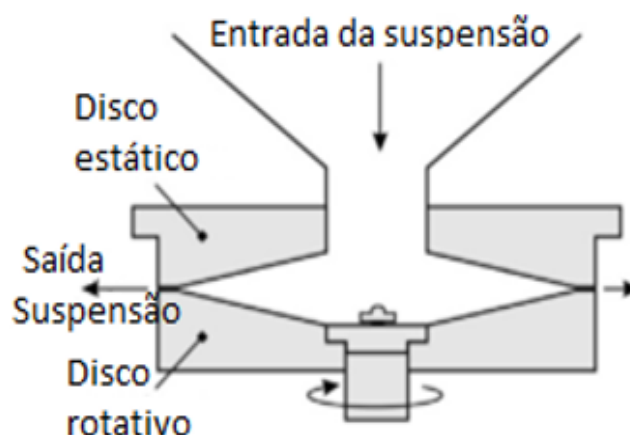


Figura 2.3: Sistema de esmerilhamento de produção de CNF. Adaptado [3]

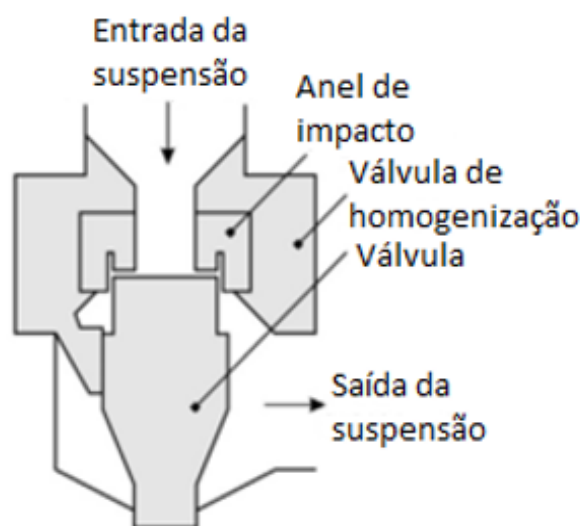


Figura 2.4: Homogeneizador. Adaptado [14]

2.2.1.4 Extrusão

O processo de extrusão foi proposto por Ho *et al* [18] e consiste na utilização de uma extrusora dupla rosca (*Twin-screw extruders*, TSE), que já é amplamente utilizada para processar polietileno (PE), polipropileno (PP), Tereftalato de polietileno (PET), cloreto de polivinilo (PVC). A polpa de celulose, com uma alta consistência, com cerca de 25 a 40% (m/m), passa por dois parafusos co-rotativos montados (com um design específico) dentro de um cilindro para desfibrilação.

A extrusora utilizada foi TSE, KZW15TW-30/45MG-NH (-2200), fabricada por *Technovel Corp.* (Osaka, Japão) com uma combinação de linha de

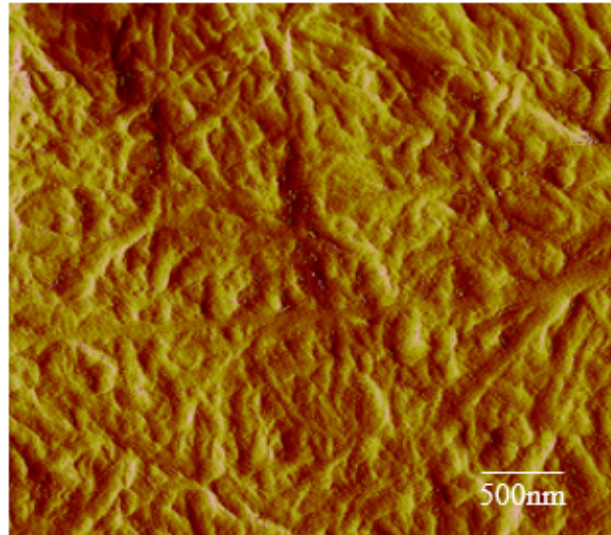


Figura 2.5: Imagem de microscopia de força atômica. Adaptado [12]

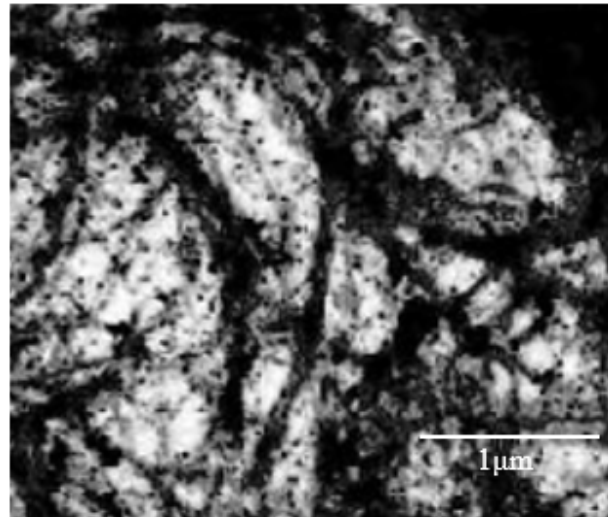


Figura 2.6: Imagem de MET de CMF dispersa em água. Adaptado [15].

alimentação e prensagem, sendo que o designe dos parafusos utilizados foram determinados por ensaios preliminares. A temperatura de operação foi calibrada para operar numa temperatura próxima de 0°C e a prensagem não excedia 40°C, com a rotação dos parafusos a 400rpm [18], no qual a Figura 2.7 mostra uma espessura de fibra por volta de 6µm.

2.2.2

Tratamento biológico

Uma nova tendência de produção no âmbito de nanocelulose é a partir de bactérias, como relatado por Klemm *et al* [19]. Utilizando a bactéria

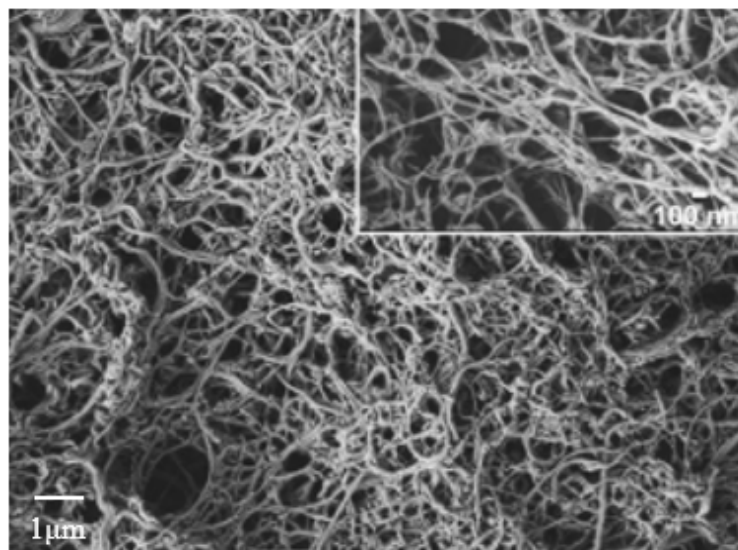


Figura 2.7: Imagens de MEV para amostras com 14 passes no TSE. Adaptado [18].

Gluconacetobacter xylinus em um meio de cultura, foram formados biofilmes compostos somente por celulose com estruturas em nano escala. Para sua produção, alguns fatores alteram a eficiência do processo, como o material do suporte de cultura, componentes da cultura e temperatura [19].

Jozala *et al* [20] cita que o trabalho de Mikkelsen *et al* [21] foi utilizado algumas fontes de carbono como meio de cultivo para a produção de nanocelulose bacteriana, pois o carbono é a principal elemento da cadeia polimérica da celulose.

2.2.3

Tratamento químico

Outro meio de produção de celulose com dimensões em escala nanométrica é através de tratamento químico, no qual se utiliza de reagentes para adição de grupos químicos no monômero de celulose, desestabilizando eletronicamente os grupos funcionais próximos ao adicionado, quebrando as ligações e reduzindo o tamanho da cadeia principal, assim como as ramificações presentes na fibra. Abaixo segue alguns meios de obtenção de nanofibras de celulose.

2.2.3.1

Sulfonação

Liimatainen *et al* [22] realizou ensaios com celulose de *Betula verrucosa* e *pendula* como matéria prima e reagentes periodato de sódio (NaIO_4), para quebra de ligação e metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), para a reação de

sulfonação, ou seja, inserção de grupos sulfatos no monômero da celulose. A Figura 2.8 mostra a reação química para o processo de sulfonação.

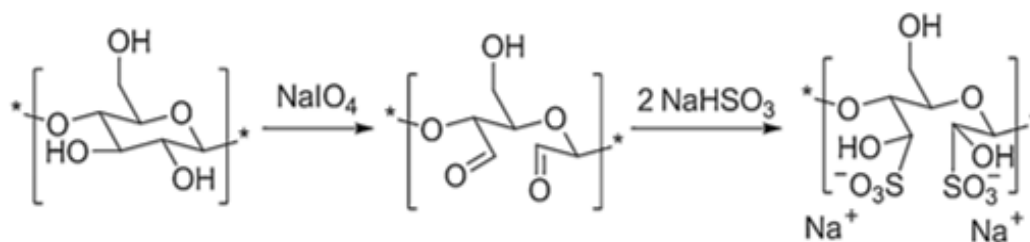


Figura 2.8: Rota química para o processo de sulfonação por oxidação de periodato de sódio e metabissulfato de sódio. Adaptado [22].

Pela Figura 2.8 é possível observar que há uma quebra da ligação entre os carbonos 2 e 3 do monômero, formando dois grupos aldeídos, um em cada carbono, através da oxidação com o reagente NaIO_4 . Posteriormente, em contato com o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), que quando em contato com água, gera bissulfito de sódio (NaHSO_3), se adiciona grandes grupos sulfonados.

Os resultados obtidos [22] mostram que a nanocelulose extraída decresceu de um comprimento inicial médio de 0,9mm (celulose) para 10 – 60nm, como apresentado pela Figura 2.9.

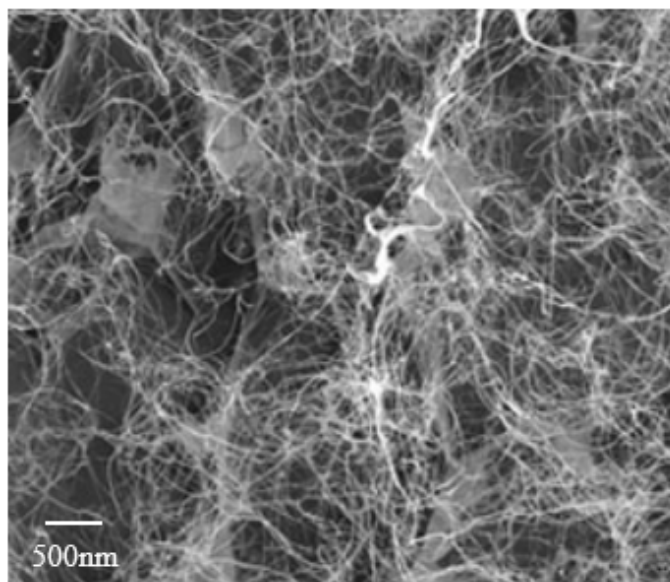


Figura 2.9: Imagens de MEV-FEG de nanofibras de celulose na presença de grupos com presença de enxofre. Adaptado [22].

2.2.3.2

Carboximetilação

Wågberg *et al* [23] relata que para produzir celulose carboximetilada é necessário que seja a partir de microcelulose. Para produção de MFC, a amostra de celulose foi submetida a um processo em um equipamento homogeneizador de alta pressão. A MFC foi então impregnada com 10g de ácido cloroacético dissolvidos em isopropanol, com um tempo de contato de 30min. Posteriormente, as fibras foram adicionadas em uma solução de NaOH dissolvidos em metanol e misturados com isopropanol. A reação ocorreu por 1h. Os passos seguintes do processo são lavagens com água deionizada, ácido acético e novamente com água deionizada. Por fim, a amostra é submetida a um fluidizador de alta pressão.

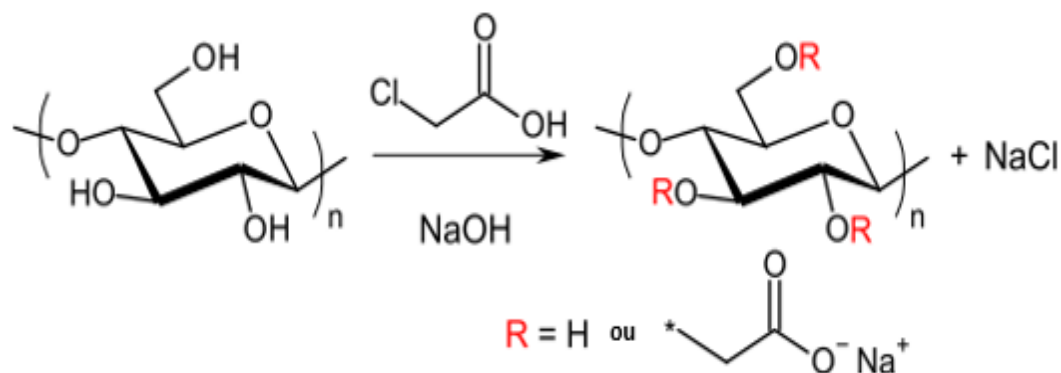


Figura 2.10: Rota química de carboximetilação. Adaptado [3].

É possível que haja um sódio ligado por uma ligação iônica, como mostrado na Figura 2.10. O sódio é adicionado por uma solução de NaHCO_3 , quando as fibras ficam em contato durante 60min [23], no qual se obteve uma espessura das nanofibras entre 5 e 15nm.

Aulin *et al* [24] mostrou um processo muito semelhante, assim como Eyholzer *et al* [25] que utiliza uma mistura de isopropanol e etanol, substituindo o metanol no método utilizado por Wågberg *et al* [23].

2.2.3.3

Hidrólise ácida

A hidrólise ácida se baseia na inserção de grupos sulfúricos no carbono 6 do monômero da celulose, como apresentado pela Figura 2.11. Teodoro *et al* [26] extraiu as nanofibras a partir de sisal, sendo que para 5g de fibra de sisal branqueada, utilizou-se 100mL de H_2SO_4 a 60% (m/m). A solução permaneceu em agitação em diferentes tempos e temperatura para cada

batelada realizada. Para remover o excesso de ácido presente, 500mL de água deionizada foi utilizada. Tal experimento proporcionou uma espessura de 3 a 7nm dos whiskers de celulose obtido, como mostrado na Figura 2.12.

De modo semelhante, Teixeira *et al* [27] realizou extrações de fibras de algodão com a mesma metodologia e também utilizando HCl a 1M ou uma razão de 1:1 (v/v) de ácido sulfúrico com ácido clorídrico.

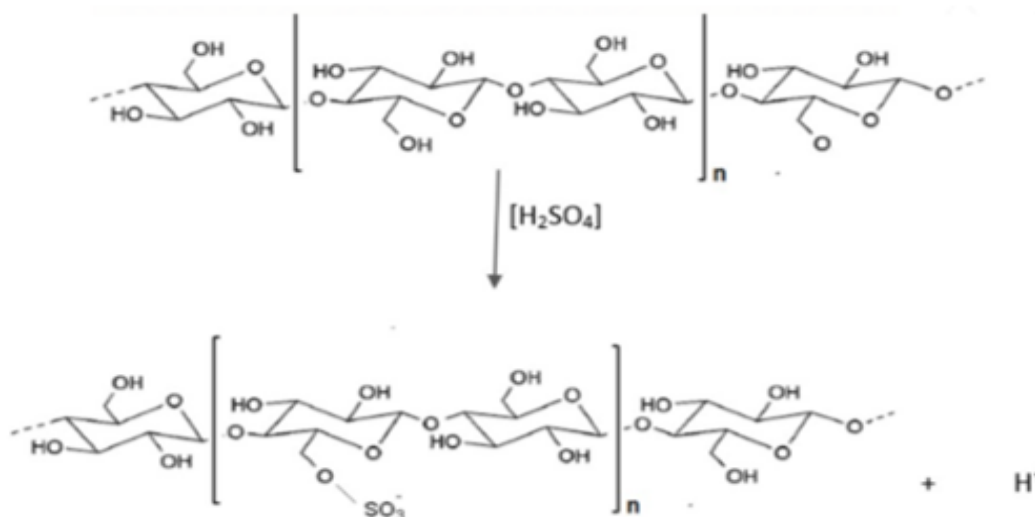


Figura 2.11: Reação química para hidrólise ácida em presença de ácido sulfúrico. Adaptado [28].

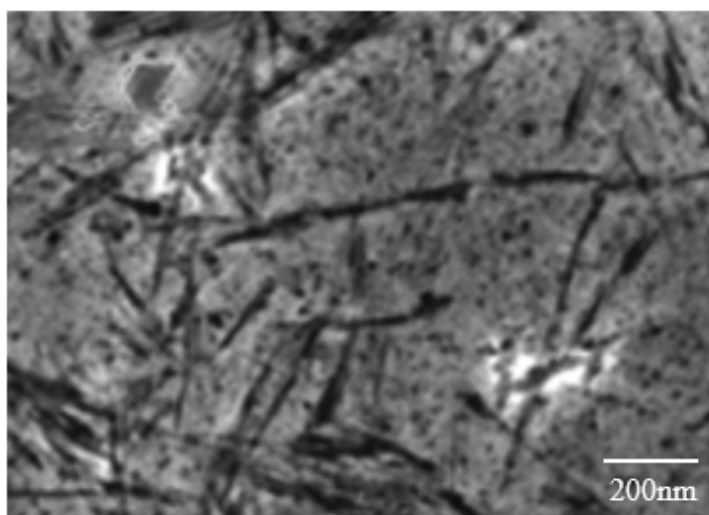


Figura 2.12: Imagens de MET para nanowhiskers de celulose obtido por hidrólise ácida. Adaptado [26].

2.2.3.4

Oxidação catalisada por TEMPO

O catalisador denominado TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidínil-N-oxil) já era utilizado para oxidação de grupos alcoólicos primários de monossacarídeos, como mencionado por Nechyporchuk *et al* [3], desde o ano de 1993. Com isso, Isogai *et al* [7] propôs a utilização do catalisador para oxidação do álcool primário presente no carbono 6 do monômero da celulose (apresentado pela Figura 2.13), por reação em meio aquoso ácido e em meio aquoso básico, como pré-tratamento para um método mecânico, visando diminuir consideravelmente o consumo energético.

Saito *et al* [29] descreve que o método utiliza duas soluções: solução A) celulose com 1% (m/m) de consistência (1g celulose/100mL água deionizada), com 0,016g de TEMPO (0,1mmol) e 0,1g de NaBr (1mmol) e; solução B) NaClO a 12% com o pH ajustado para 10 por HCl a 0,1M. Assim que as soluções A e B são misturadas sob agitação severa, a reação ocorre, de acordo com a Figura 2.13.

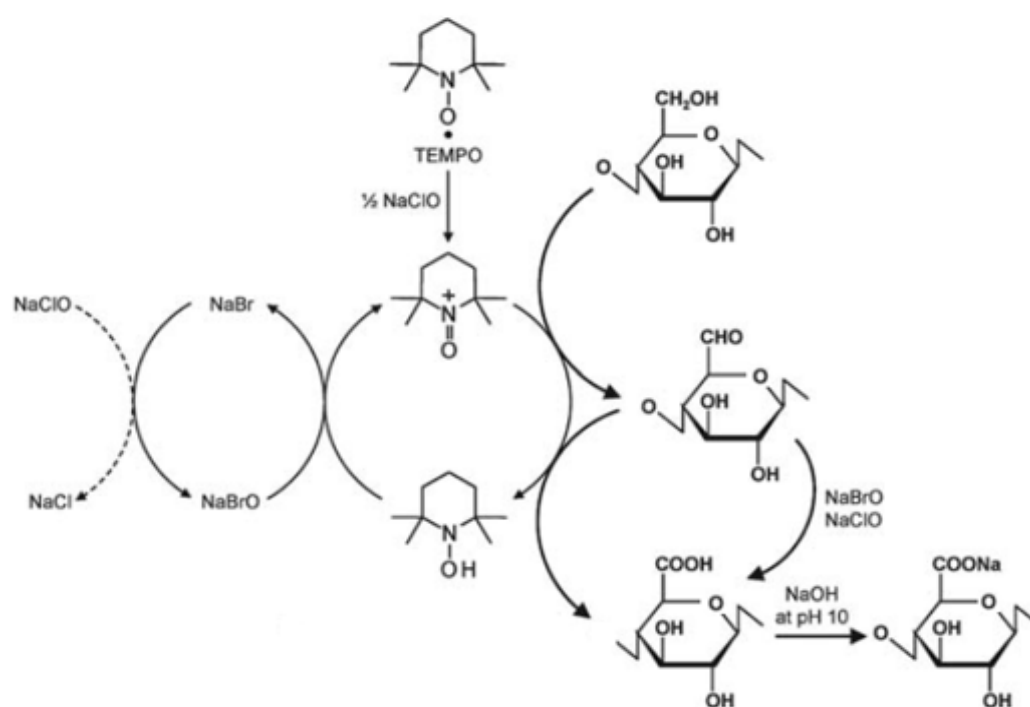


Figura 2.13: Reação química para oxidação catalisada por TEMPO para TEMPO/NaBr/NaClO em pH = 10. Adaptado [7].

De acordo com a Figura 2.13, o pH deve ser mantido em torno de 10 com uma solução de 0,5M de NaOH, pois a base presente em solução é consumida, diminuindo o seu valor com o decorrer da reação. Quando o pH se mantém

constante, sem alteração, a reação atinge sua máxima conversão. Assim que a reação finaliza, a solução é filtrada e lavada várias vezes com água deionizada e armazenada a uma temperatura de 4°C, para evitar que a amostra crie fungos.

É possível notar que o TEMPO, ativado pelo NaClO, começa o processo de oxidação do monômero funcionalizando o álcool da celulose original para um aldeído e, posteriormente, a um ácido carboxílico. Uma vez que se tem um ácido carboxílico ao final da reação com TEMPO, o controle da reação por NaOH acontece com a substituição do hidrogênio do radical adicionado pelo sódio dissolvido em solução, como apresentado pela última etapa da reação da Figura 2.13. A Figura 2.14 mostra a nanocelulose obtida por oxidação via TEMPO com espessura de 3 a 4nm.



Figura 2.14: Imagem de MET de nanofibras obtidas por oxidação em meio catalítico por TEMPO. Adaptado [7].

Como alternativa ao método anterior, Isogai *et al* [7] propôs a substituição do NaBr por NaClO₂ em um tampão com pH entre 4,8 e 6,8. A Figura 2.15 apresenta a reação química para a oxidação em meio ácido.

A principal diferença dos mecanismos são as duas reduções seguidas que o NaClO₂, para o mecanismo de funcionalização do aldeído para o ácido carboxílico e recuperação do catalisador, diferente da rota básica, que ambas etapas são realizadas com auxílio do catalisador.

Após o processo de oxidação catalisada por TEMPO, as amostras necessitam de tratamento mecânico durante um intervalo de 5 a 10min, podendo ser submetido a ultrassom ou blender doméstico.

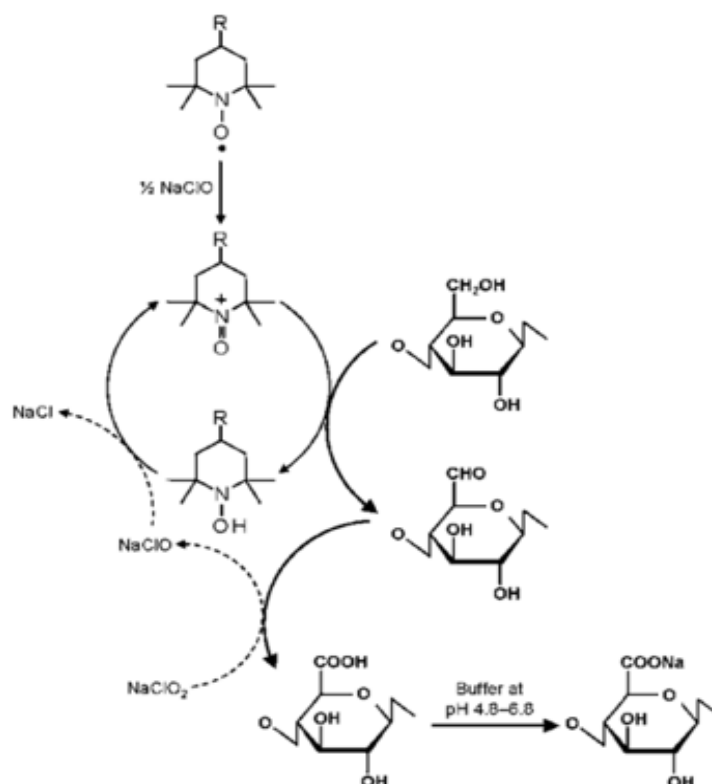


Figura 2.15: Reação química para oxidação catalisada via TEMPO para os reagente TEMPO/NaClO/NaClO₂ com pH entre 4,8 e 6,8. Adaptado [7].

2.2.4

Aplicação das diferentes formas de nanocelulose

Nechyporchuk *et al* [3] cita em sua revisão que a nanocelulose pode ser aplicada em diversas formas, em suspensão, em pó, filmes, hidrogel e aerogel. Além disso, alguns autores apresentam trabalhos mostrando que há outros campos de aplicação para a nanocelulose, que ainda estão em desenvolvimento/pesquisa. Abaixo segue alguns exemplos de campos de aplicação.

2.2.4.1

Medicinal

A nanocelulose na forma de hidrogel está sendo pesquisada para aplicação como biomaterial em humanos. Kelmm *et al* [19] cita que grupos de pesquisadores estão desenvolvendo protótipos de tubos de nanocelulose bacteriana, pois apresentam boa resistência mecânica à sutura e é permeável em água, outros líquidos, íons e moléculas pequenas.

A nanocelulose bacteriana (BNC) pode ser aplicada na produção de neocartilagens, como relatado por Ávila *et al* [30], que realizou ensaios para

a produção e monitoramento do material produzido a partir de BNC. Devido as características apresentadas, a nanocelulose foi utilizada para produção de tecido cartilaginoso a partir de impressoras 3D, se mostrando altamente fiel e estável [31]. As propriedades reológicas da BNC utilizada como biotinta se mostraram excelente para impressão a temperatura ambiente e baixas pressões.

2.2.4.2

Adsorção

Devido a algumas propriedades da celulose nanoestruturada, alguns estudos estão sendo realizados na área de adsorção, por ser um material não perigoso, biodegradável e possuir uma superfície reativa [32]. Além dessas características, os mesmos listaram em uma tabela as principais propriedades que são positivas para a adsorção, como alta área superficial, alta resistência mecânica, alto grau de cristalinidade, capacidade de funcionalização superficial, estabilidade em meio aquoso e alta tensão superficial.

Uma vez que a nanocelulose é funcionalizada, é possível que se utilize para adsorver substâncias presentes em solução aquosa. Madivoli *et al* [33] utilizou ácido cítrico para ativação/funcionalização da nanocelulose para remoção de metais pesados presentes em água (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Gomes *et al* [34] utilizou compósito de amido, acrilato de sódio e *whiskers* de celulose para a remoção de azul de metileno de uma solução aquosa.

Mahfoudhi e Boufi [32] descreveram outros campos para adsorção ligados ao meio ambiente, como adsorção de poluentes orgânicos, óleo, corantes, ar contaminado e floculante para efluente de águas residuais.

2.2.4.3

Compósitos

Mondal, S. [35] reuniu alguns autores e resumiu o motivo de se usar celulose nanofibrilada como compósito, que se deve aos fatos de ser atóxica, biodegradável, ter baixa densidade, possuir boas propriedades mecânicas e tamanho nanométrico com uma alta área superficial, possibilitando uma enorme interface com a matriz polimérica.

Assim como o Tópico 2.2.4.1 que descreve algumas formas de aplicação na área medicinal da celulose nanofibrilada, os compósitos com nanocelulose também podem ser aplicados para fins de saúde. Como o biocompósito de hidrogel e pó de celulose nanofibrilada e nanocelulose carboximetilada aplicada em núcleos pulposos humanos nos discos invertebrados [36].

Willgert *et al* [37] utilizou nanocelulose como reforço em compósito eletrólito para baterias de íon lítio. Diferentes concentrações de CNF, foram

adicionadas, sem modificação em sua superfície e com funcionalização ao longo de sua área superficial para garantir ligações covalentes das nanofibras com a matriz polimérica.

Alguns outros trabalhos utilizaram celulose nanofibrilada na matriz polimérica para criação de compósitos, com o objetivo de melhorar algumas propriedades. Alguns exemplos dos estudos são: aplicação por manta microfibrilada com compósito de nanocelulose e PHBV, que é polímero natural [38]; nanocelulose em conjunto com celulose bacteriana como compósito de epoxy para materiais com intuito de diminuir impactos ambientais e ter credenciais mais verdes [39]; aumentar propriedades mecânicas, adicionando CNF, juntamente com glicerol, em uma matriz de chitosam [40].

2.2.4.4

Celulose e papel

Com objetivo de aumentar a resistência a tração, rasgo e estouro de “polpas fardos” de celulose e papeis, uma quantidade de CNF é adicionada à linha de produção para aumentar tal resistência mecânica.

Cerro [41] defendeu uma dissertação que mostrava o aumento das propriedades mecânicas com adição de apenas 1% (m/m) de CNF, tendo um aumento mais significativo do que os outros aditivos adicionados para efeito de comparação em uma folha de papel produzida a partir de pasta kraft de eucalipto branqueada e por pasta kraft de pinusarrom. De forma semelhante, Nunes [42] fez análises com teor de CNF a 3% (m/m) para produção de folhas.

Alcalá *et al* [43] realizou alguns ensaios com diferentes quantidades de CNF (0, 3, 6, 9 e 12% m/m) adicionada a polpa seca de eucalipto não branqueada para testar a fator de eficiência, fator de acoplamento e também propriedades mecânicas com a adição das nanofibras na matriz de celulose.

2.2.4.5

Tratamento de água

Alguns estudos estão sendo desenvolvidos na área de tratamento de água com auxílio de nanocelulose. Duas principais aplicações geram mais interesse nesse âmbito, que é utilização como material adsorvente para contaminantes (descrito no Tópico 2.2.4.2) e como estabilizador para outras partículas [44].

Devido a sua alta área superficial e boa capacidade de funcionalização, é possível direcionar as funções da CNF utilizada para o tratamento de água, como Korhonen *et al* [45] que utilizou dióxido de titânio (TiO₂) para criar um revestimento hidrofílico, mas oleofílico, capturando assim o óleo disperso em água. Tal pesquisa avaliou a recuperação da CNF modificada depois da captura

do óleo presente na água. Após sua recuperação, a capacidade de adsorver o óleo permaneceu inalterada, assim como sua capacidade hidrofílica.

Snyder *et al* [46] avaliou o desempenho do filme de compósito Au-TiO₂-CNF, Ag-TiO₂-CNF para remoção de azul de metileno com mediação de um simulador de luz solar (degradação fotocatalítica). Essas modificações alteraram a atividade fotocatalítica do compósito, sendo que os metais adicionados aumentaram a atividade, além disso, a capacidade de reuso do material aumentou, pois, a deterioração mecânica diminuiu.

Devido as dimensões da nano e microfibras de celulose além de sua resistência mecânica, o material pôde ser explorado na área de membranas para tratamento de água [44]. Sendo utilizada pequenas porcentagens de CNF em matriz polimérica, as principais características que tiveram um aumento considerável foram: resistência mecânica, capacidade hidrofílica da superfície da membrana, boa permeabilidade, boa seletividade e maior resistência a entupimentos biológicos.

2.2.4.6

Membranas convencionais para tratamento de água

Membrana pode ser definida como uma interface que se mantém entre duas fases atuando como uma barreira seletiva [47]. Essa interface pode ser molecularmente homogênea, ou seja, possuir uma uniformidade em sua estrutura e em sua composição, ou pode ser quimicamente ou fisicamente heterogênea, ou seja, contém poros ou buracos em sua interface de dimensões finitas ou consiste em uma estrutura organizada por camadas [48].

Para fins comerciais e algumas aplicações da membrana de acetato de celulose, a porcentagem de rejeição de NaCl da membrana é considerado baixo e em torno de 96% [48] [49]. Com o objetivo de aumentar essa eficiência de remoção/rejeição de cloreto de sódio de uma solução aquosa, diversos autores propõem a utilização de compósitos adicionados a matriz polimérica do acetato de celulose.

Ohland e Salim [49], que utilizou nanoestruturas inorgânicas (carbono expandido) em diferentes quantidades em massa, avaliando a permeabilidade e sua rejeição. Kong *et al* [50] utilizou CNF oxidada por TEMPO em uma matriz de triacetato de celulose em ultrafiltração, variando uma porcentagem em massa de 0 a 2,5% de CNF na matriz, avaliando, entre outras propriedades, a eficiência de fluxo de água pura.

3 Metodologia

3.1

Obtenção da celulose nanofibrilada

Foi utilizado 1g de α - celulose (Sigma-Aldrich) em 100mL de água deionizada no processo de obtenção de CNF em pH básico, com as seguintes quantidades de reagentes: 1mmol(0,1g) NaBr 0,1mmol(0,016g) do catalisador *N* - oxil - 2, 2, 6, 6 - tetrametilpiperidina (TEMPO). Sob agitação constante de um agitador magnético, a reação de oxidação da celulose se inicia quando 1,8M (10mmol) da solução de 12% NaClO, com pH ajustado para 10, é adicionado à solução de 100mL de celulose, o pH é medido pelo pHmetro (IONPHS - 3E). Assim que a reação se inicia, o pH da solução, que inicialmente é 10, gradualmente diminui. Para se manter o pH entre 10 e 11, utiliza-se uma solução de 0,5M de NaOH para controle reacional adicionando pequenas alíquotas. Quando o pH se estabiliza em torno de 10, após 3h de reação, a reação foi interrompida. A rota de reação é descrita pela Figura 2.13.

De forma semelhante, foram preparadas duas amostras de CNF para adsorção de cátions de Magnésio e Mercúrio, porém com uma massa de 0,5g de celulose para 100mL de água deionizada.

Após a obtenção da celulose funcionalizada com um grupo carboxilato no carbono 6 do monômero da celulose, a solução é submetida a uma centrifugação de 5000rpm durante 15min em um centrifugador (CIENTEC CT-6000), por quatro vezes, para lavagem do meio reacional. A solução então é submetida a um tratamento mecânico de um ultrassom (ULTRONIC, Q1.8/40A) durante 8min e estocada a 4°C para análises posteriores.

Para a CNF seca, utilizou-se um dessecador de silício a vácuo durante um tempo de 4 dias, a fim de retirar toda a água, sem que houvesse qualquer alteração na estrutura do biopolímero.

3.2

Caracterização da CNF obtida

3.2.1

AFM

Para análise no Microscópio de Força Atômica (AFM) Bruker AFM multimode8, com software de operação Nanoscope V controller e Nanoscope software versões 7.3 e 8.1, presente no Departamento de Química sob supervisão do Professor Omar Pandoli, um volume de 0,5mL da solução de CNF/água deionizada foi retirada e diluída em 100mL de água deionizada, homogeneizada. Uma gota de 20µL foi depositada na superfície de silício. A preparação do conjunto (suporte + CNF) foi realizada de duas maneiras: *spincoating* iniciando com uma rotação de 500rpm durante 30s e aumentado para 3000rpm durante 30s, com áreas de 1µm e 400nm e; *dropcoating*, deixando que a gotícula da solução secasse durante 3h, mantendo o material sobre o conjunto, com área de 1µm e 400nm.

3.2.2

Análise elementar

A CNF seca e em pó foi presa a uma fita de carbono e inserida no MEV de bancada TM 3000, HITACHI, do Departamento de Engenharia de Materiais e Processos químicos da PUC-Rio, para visualização da celulose nanofibrilada em aumentos máximo de 500 vezes e realizada o EDS SwiftED3000 para detecção de elementos presentes na superfície do material.

3.2.3

DRX

A Difração de Raios X foi realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelo equipamento Sistema Gerador/Difratômetro X'Pert PRO (Philips, Panalytical), com uma alíquota da CNF seca no suporte de cobre, enquanto para a celulose, foi utilizado o equipamento Brucker Discover 8, tubo de cobre detector Lynxeye, do laboratório de difração de Raios-X da PUC-Rio. Iniciando a difração em uma angulação de 13° e indo até 47°, com um passo de 0,02° com um tempo de 7s em cada passo. Para a celulose, as condições de operação foram de 10 a 90°, com passo de 0,02° de acréscimo em um tempo de 7s em cada passo. Com o objetivo de analisar as difrações resultantes do feixe incidido sobre a CNF, observando seu ângulo e sua possível cristalinidade com tamanho de seu cristalito calculado pelo ajuste de Rietveld no software TOPAS, Bruker AXS, versão 5.

3.2.4 FT-IR

Com 2mg da amostra de CNF seca foi submetida à espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (PerkinElmer – Frontier FT-IR, presente na Casa XXI da PUC-Rio) com base de KBr, observando a transmitância, em um intervalo de 400 a 4000cm⁻¹ do comprimento de onda. Os espectros de transmitância foram criados com os respectivos comprimentos de onda e comparados com as tabelas de comprimentos de onda proposto por Coats, J. [51], para identificação dos picos característicos de grupos funcionais, relacionando-os com os picos observados pelo espectro resultante da análise.

3.2.5 Potencial zeta

Uma alíquota, com concentração em torno de 200ppm (concentração ideal para análise no equipamento utilizado), foi retirada da suspensão de CNF e colocada em um equipamento Nano – ZS, Nano series, Zetasizer, da Casa XXI, do Professor Maurício Torem do Departamento de Engenharia de Materiais e Processos Químicos da PUC-Rio, com objetivo de medir o potencial zeta da suspensão de CNF, no intervalo de pH de 3 a 10, variando o pH em 1 a cada passo, com ajuste automático. Em diferentes pontos de pH foi possível construir uma curva que apresenta valores de potencial zeta pelo pH da amostra.

3.2.6 Análise termogravimétrica

No equipamento alocado na Casa XXI do Departamento de Engenharia de Materiais e Processos Químicos foi posto cerca de 20mg de CNF seca foi posta no equipamento termogravimétrico (Nietzsch STA449 F3 – TGA) sob as condições de atmosfera inerte, variação de temperatura de 25 a 600°C, com uma taxa de aquecimento de 20K/min, 15K/min e 10K/min com camada protetiva, com o objetivo de analisar a diferença da degradação entre a celulose e a CNF e o efeito da taxa de aquecimento sobre os parâmetros ordem de reação e energia de ativação de degradação térmica, calculada pela Equação 3-1, proposta por Speyer, R. F [52].

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

Em que ϕ é a taxa de aquecimento utilizada no equipamento, n é a ordem da reação de decomposição da amostra e E_a é a energia de ativação da reação. A conversão (f), é calculada pela divisão da perda de massa em um determinado ponto (w) pela máxima perda de massa (w_∞), $f = w / w_\infty$, df / dt e $d^2 f / dt^2$ são

obtidos pelo ajuste da conversão a uma função sigmoïdal, permitindo o cálculo analítico das mesmas. Os intervalos utilizados nos ajustes foram determinados com base na primeira derivada da perda de massa, selecionando somente o intervalo em que houve a degradação da amostra. Com isso, uma regressão linear é feita onde a inclinação da reta é a ordem da degradação e a intercessão com o eixo y é o fator $E_a\phi/R$. Os ajustes foram realizados através de um código estabelecido para interpolação no software Matlab® R2019a que estão disponíveis no Apêndice A.

3.3

Adsorção de metais na superfície da CNF

As CNF úmidas obtidas pelos métodos descritos no Tópico 3.1 com o pH ajustado em torno de 6, por meio de uma solução de 0.1M HCl, foram postas em contato com uma solução de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e cloreto de mercúrio (HgCl_2), durante determinados tempos de contato, apresentados na Tabela 3.1, em temperatura ambiente e sob agitação de 150rpm no *shaker* (CIENTEC CT-712 RNT). As soluções retiradas foram submetidas a centrifugação de 5000rpm por 15min na centrífuga apresentada anteriormente, retirando-se o aglomerado mais denso. As concentrações iniciais foram estabelecidas para observação do decrescimento da concentração ao longo do tempo de adsorção, podendo estar acima dos níveis estabelecidos por órgãos ambientais (como CONAMA), mesmo ao final do processo de adsorção, uma vez que as soluções sintetizadas foram com concentração demasiadamente superior aos estabelecidos pelas resoluções N° 357 (2005) e N° 430 (2011) que determinam condições de despejos de efluentes e classificação dos corpos hídricos, respectivamente. O objetivo foi observar o máximo valor adsorvido pela CNF nas condições de concentrações extremas dos contaminantes.

Tabela 3.1: Relação de quantidade de adsorvente por adsorbato e seus respectivos tempos de contato.

Massa de CNF (g)	Adsorbato	Concentração (g/L)	Volume de solução (mL)	Tempo (h)
1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1	100	0,5; 1; 1,5; 3; 6; 12
0,5	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$2,4 \times 10^{-3}$	100	3
0,5	Cl_2Hg	1,031	100	3

3.3.1 ICP-OES

Segundo a Tabela 3.1, as soluções ao final de cada tempo foram analisadas pelo ICP-OES do departamento de química da PUC-Rio pelo equipamento 7300DV, PerkinElmer, com objetivo de se encontrar as concentrações após o processo de adsorção de cada metal posto em contato com a CNF.

3.3.2 Análise termogravimétrica após adsorção

Cerca de 10mg da CNF com o metal adsorvido foi posta no TGA, sob as mesmas condições do ensaio de caracterização, com o objetivo de analisar a mudança na degradação térmica da celulose nanofibrilada com o metal adsorvido (CNF-Co, CNF-Mg e CNF-Hg), assim como o estudo da mudança de ordem de reação e energia de ativação para cada metal adsorvido na superfície da CNF, calculado segundo a Equação 3-1, avaliando o efeito da adsorção na reação de degradação do material.

3.3.3 FT-IR para metais adsorvidos

As amostras foram submetidas novamente ao FT-IR com intuito de se observar o surgimento de novos picos devido aos íons metálicos adsorvidos nos sítios ativos da CNF.

3.3.4 Análise elementar

A CNF com metal adsorvido seca e em pó foi presa a uma fita de carbono e inserida no MEV de bancada para visualização da celulose nanofibrilada e realização do EDS para detecção de elementos presentes na superfície do material, sendo para observação do sucesso do processo aplicado.

3.3.5 ICP-MS com ablação a laser

A CNF com o Cobalto II adsorvido foi analisada no equipamento NEPTUNE Plus Multicollector ICP-MS, ThermoScientific, sob supervisão do Prof. Mauro Geraldês, do Departamento de Mineralogia e Petrologia Ignea, da UERJ, com objetivo de quantificar os metais presentes na superfície da CNF após o processo de adsorção durante 3h. A amostra seca, prensada, sofre uma ablação a laser com energia de 2,78J/cm², numa frequência de 3Hz, durante 10s, em disparo contínuo e um diâmetro de 10µm, realizando 10 tiros para cada

amostra, com objetivo de volatilizar a amostra presente nessa área de disparo e seguir para um ICP-MS para quantificar os metais presentes na amostra seca. No decorrer da análise, três brancos foram medidos para correção a cada amostra, sendo o primeiro antes de todas as análises, o segundo após a calibração com dois padrões (Nist 610 e 612, possuindo concentração de Cobalto II de 390 e 35,5ppm, respectivamente) e o terceiro após a medida da amostra de CNF. Uma média foi calculada entre os 3 brancos e corrigida. Com os dois padrões quantificados, uma curva de calibração foi plotada para que a regressão linear fosse utilizada para cálculo da concentração da amostra a partir da média de cada tiro. De acordo com a Figura 16, a curva de calibração pôde ser plotada, utilizando uma regressão linear com os pontos iniciais sendo (0,0), uma vez que não havendo intensidade analisada pelo equipamento, não haverá concentração relacionada. A regressão encontrada foi ajustada pela Equação 3-2, com um valor de $R^2 = 0,99491$.

$$C = 10,6698 + 7664,11762i \quad (3-2)$$

Em que C é a concentração em ppm de cobalto presente na amostra e i é a intensidade do sinal medido, em eV.

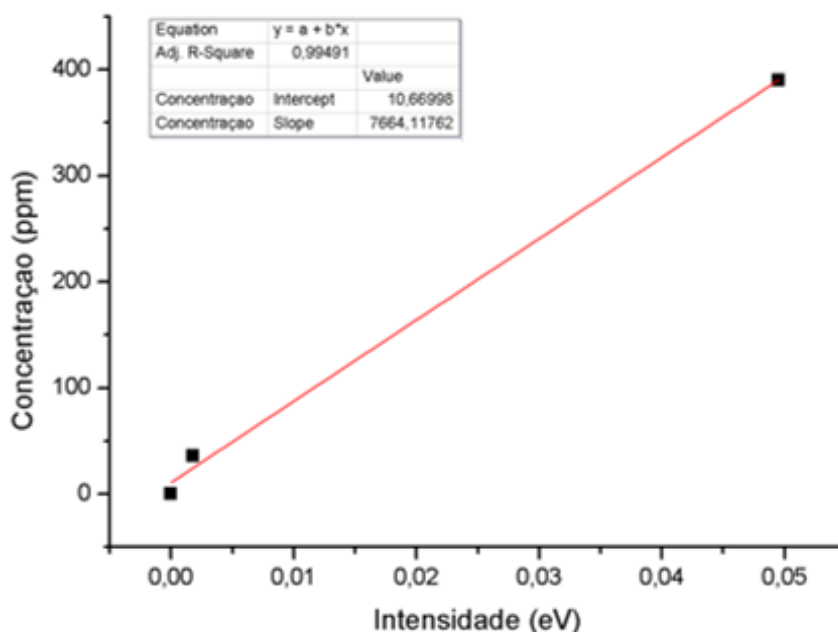


Figura 3.1: Curva de calibração para o equipamento de ICP-MS com ablação a laser utilizando padrões NIST 612 e 610.

4

Resultados e Discussões

4.1

Caracterização da celulose nanofibrilada

4.1.1

AFM

A CNF submetida a técnica de *spincoating* foi analisada no AFM e obteve-se a Figura 4.1. Segundo a imagem, há somente partículas globulares de cerca 60nm de diâmetro, o que entra em conflito com o que Isogai *et al* [7] apresentou em seu trabalho, sendo materiais fibrosos. Com isso, a necessidade de outra técnica de deposição se fez necessária, utilizando deposição em *dropcoating*, apresentada pela Figura 4.2.

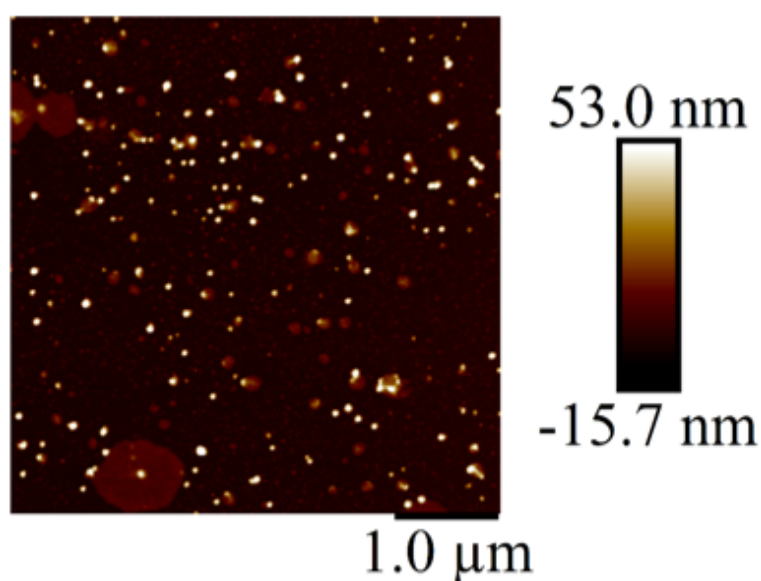


Figura 4.1: Imagem de AFM para CNF com escala de 1μm com a técnica de deposição de spincoating.

Por essa imagem é possível observar as fibras de CNF, confirmando a hipótese de celulose nanofibrilada, como reportado por Saito *et al* [29], Sirviö *et al* [53] e Zhang *et al* [54]. Na Figura 4.2.a é possível notar a presença de fibras no plano 2D, com pequenos elementos de espessura e com um comprimento muito

maior quando comparado com a dimensão supracitada. Além disso, é possível observar que as fibras formam emaranhados, como uma espécie de trança, aumentando sua espessura de forma considerável, possivelmente explicado pelas interações intermoleculares com os radicais de hidroxila e carboxilato proeminentes da cadeia polimérica de celulose. Analisando a Figura 4.2.b é possível notar que há fibras com espessuras entre 2 e 8nm, procurando analisar as fibras que se encontram isoladas, sem que estivessem em um aglomerado. Tais resultados confirmam o que a literatura apresenta para nanofibras de celulose, descrito no Tópico 2.2.3.4.

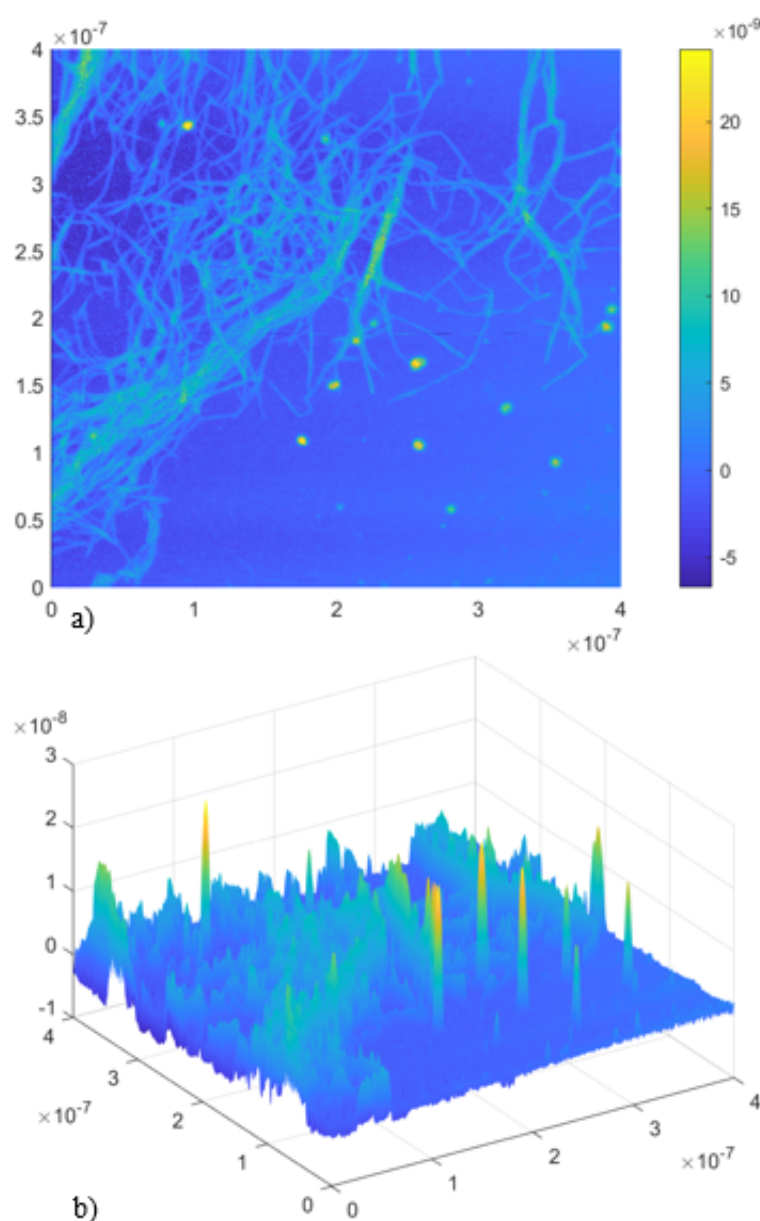


Figura 4.2: Imagem de AFM para CNF com a técnica de deposição de dropcoating, com uma escada de 400nm a) 2D b) 3D.

4.1.2

Análise elementar

Conforme exibido pela Figura 4.3, podemos observar que quando a CNF é seca, há uma aglomeração das fibras em geral, como apresentado pela Figura 19.a. Nas Figuras 4.3.b e 4.3.c é possível observar alguns focos que estão apresentados com colorações mais claras, podendo ser interpretados como cristais de NaCl. Tais cristais são explicados pela reação esquemática da Figura 2.13, onde o cloreto de sódio é um subproduto da reação de oxidação da celulose, pois o NaClO perde o oxigênio capturado pelo NaBr para ativar o catalisador e diminuir a energia de ativação da reação de oxidação do carbono 6 da celulose. Na Figura 4.3.d é possível observar um carregamento de elétrons no centro da imagem por ser uma amostra que é pouco condutora.

A Figura 4.3.d foi utilizada para realização de EDS com o objetivo de identificar os elementos presentes na superfície da CNF seca, apresentado pela Figura 4.4.

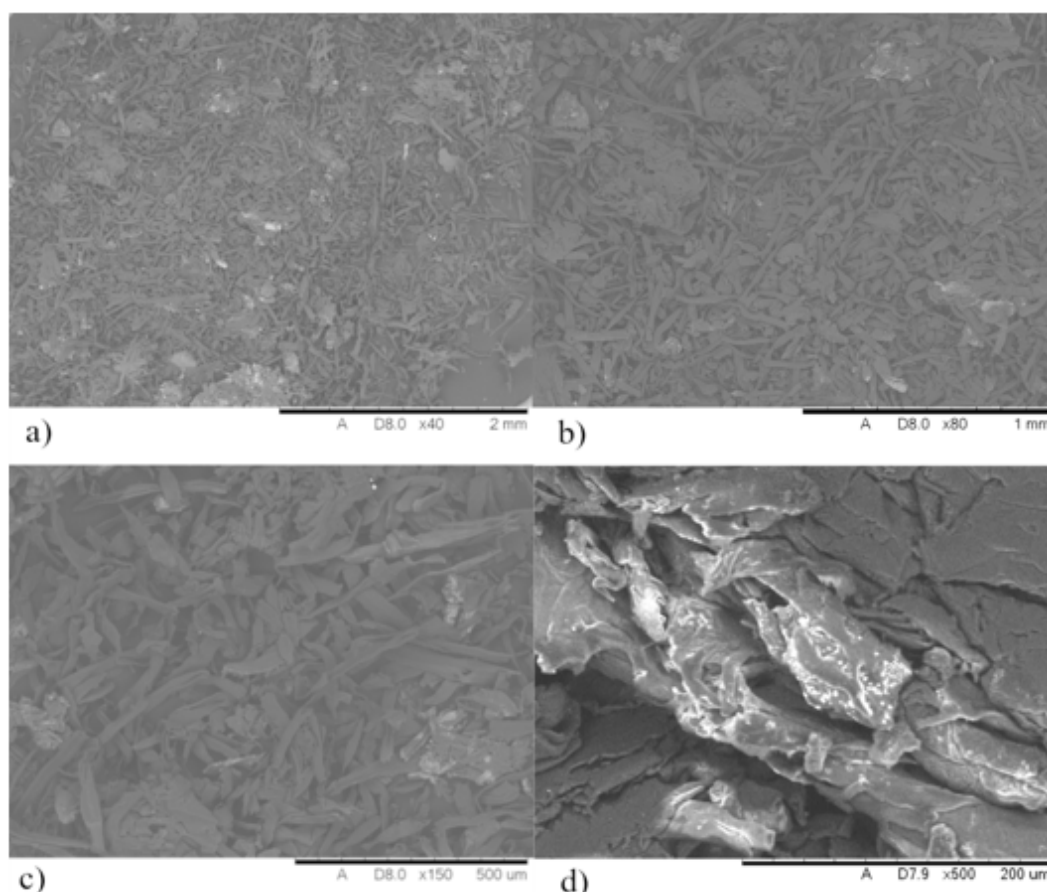


Figura 4.3: Imagens de MEV de bancada a) com aumento de x40 b) com aumento de x80 c) com aumento de x150 d) com aumento de x500.

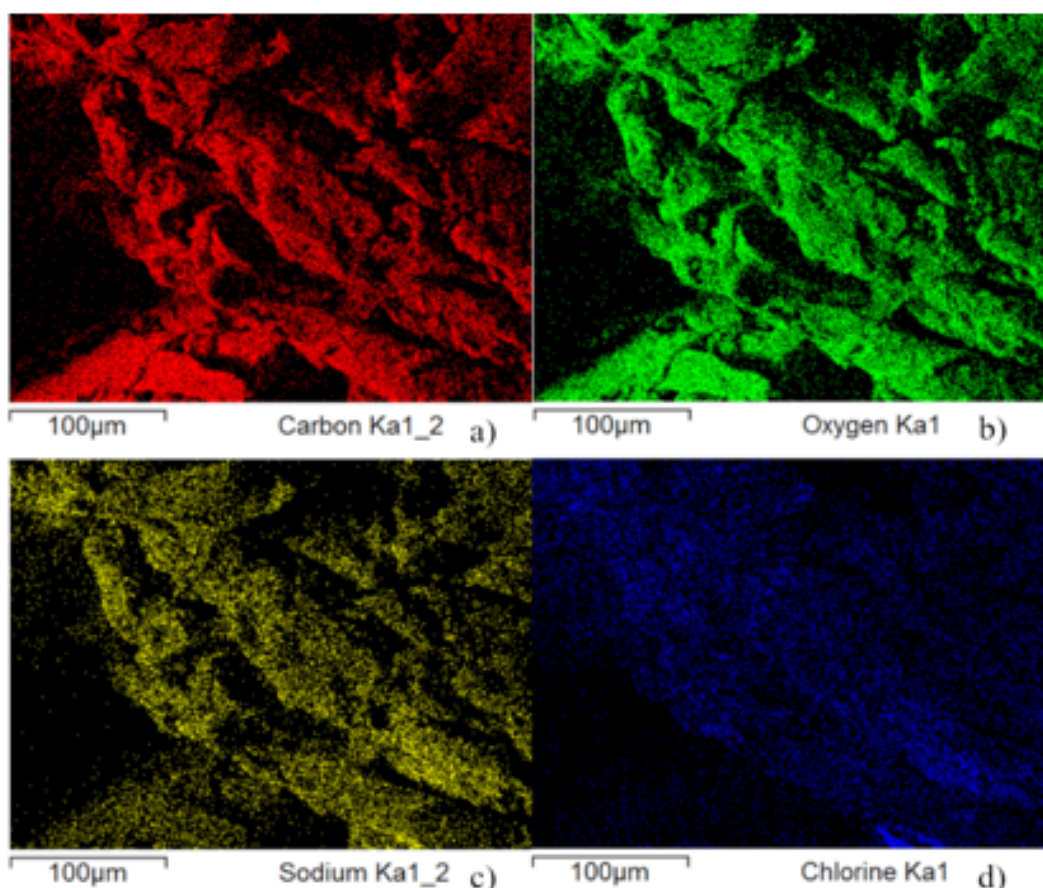


Figura 4.4: Mapa de EDS para identificação dos elementos presentes nas amostras secas de CNF. Os elementos foram separados em a) carbono b) oxigênio c) sódio d) cloro.

Como apresentado pela Figura 4.4, os elementos carbono e oxigênio (Figuras 4.4.a e 4.4.b) são a base do monômero de celulose, exemplificado pela Figura 2.1, como muitas moléculas orgânicas. As Figuras 4.4.c e 4.4.d comprovam a presença dos íons de sódio e cloro. O sódio, por sua vez, descreve com maiores detalhes a morfologia das fibras secas, pois há íons Na^+ adsorvido na superfície das nanofibras por conta da quantidade de suas fontes, sendo que o íon de cloro não descreve com tantos detalhes (Figura 4.3.d). A Figura 4.5, juntamente com a Tabela 4.1, comprova a presença dos cristais de cloreto de sódio, pois o espectro realizado na região apresentada acima demonstra que há grandes quantidades de sódio e cloro, sendo de cerca de 33% e 55% em porcentagem mássica, respectivamente, uma vez que os valores mencionados são aproximações não muito favoráveis, sendo números qualitativos. Os outros elementos apresentados na Tabela 4.1, como oxigênio e alumínio, podem ser explicados pela parte não reagida do hipoclorito de sódio (NaClO), pois a reação não se completa em sua totalidade, restando assim um resquício de

hipoclorito de sódio nas fibras após ser seca. O alumínio presente é proveniente do suporte para análise, pois em todos os resultados do equipamento a espécie aparece, além de apresentar valores muito baixos de porcentagens mássicas e atômicas na análise.

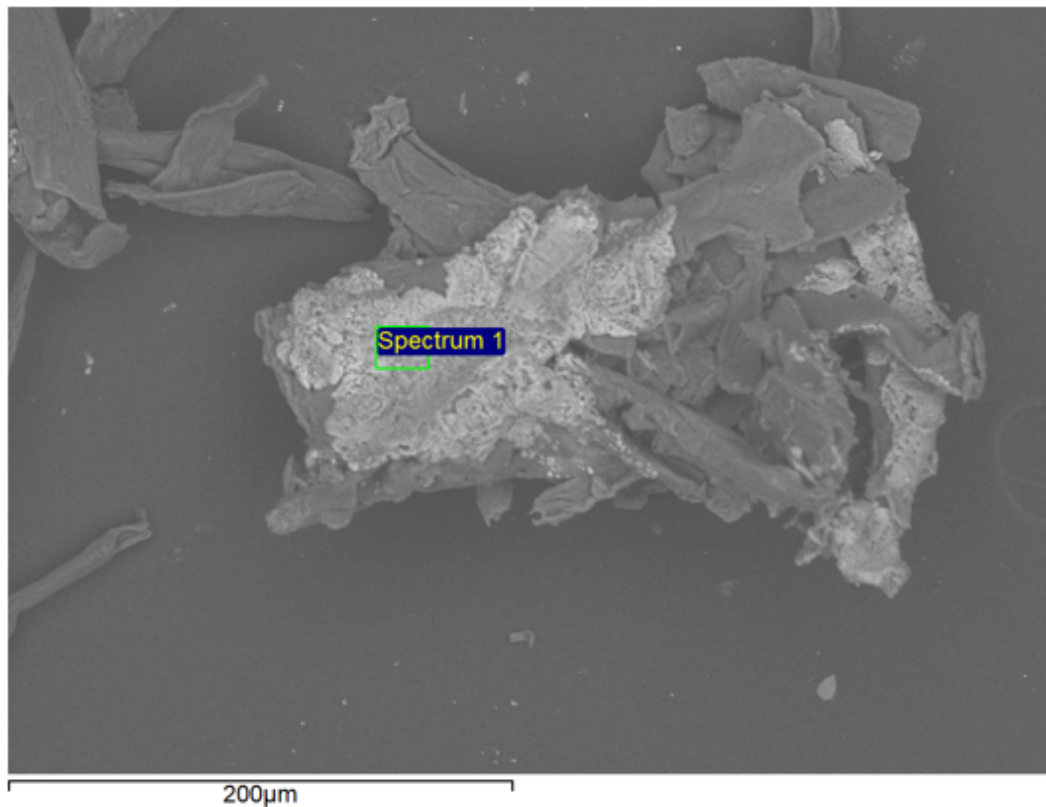


Figura 4.5: EDS de um aglomerado de celulose com cristais de cloreto de sódio (NaCl) presente em sua superfície.

Tabela 4.1: EDS da Figura 16 com porcentagem dos elementos dos presentes na superfície do aglomerado seco de CNF, sendo informações qualitativas.

Elemento	Fração mássica (%)	Fração atômica (%)
Oxigênio	9,291	15,815
Sódio	33,396	39,561
Alumínio	2,484	2,507
Cloro	54,829	42,117

4.1.3 DRX

Como observado pela Figura 4.6, os picos característicos dos materiais de celulose estão presentes em dois intervalos, sendo eles entre 14-17° e 18-25°, como relatado por Isogai *et al* [7], Jiang e Hsieh [55], Zhang *et al* [54],

Sirviö *et al* [53] e Zhang *et al* [56]. Porém, Isogai explica que por ter usado a α – *celulose* (fração da celulose que é cristalina, ou seja, as estruturas amorfas foram removidas) como matéria-prima, que possui alto índice de cristalinidade, as difrações não apresentam alterações significativas, assim como os valores apresentados neste trabalho. Tal explicação se mostra bastante plausível, uma vez que a matéria-prima utilizada não possui tantas regiões amorfas para serem quebradas, portanto, somente grupos hidroxílicos para serem funcionalizados no carbono 6. O formato dos picos é bastante semelhante entre a celulose e da CNF, confirmando os resultados da literatura, que a cristalinidade não se altera quando se utiliza α – *celulose* como matéria prima, o que altera é somente o tamanho das fibras após o processo de funcionalização (inserção do carboxilato) e após 8min de sonicação. Um terceiro pico é observado em torno de 35° , semelhante para os dois DRX's, da celulose e CNF.

Após o ajuste de Rietveld no software TOPAS, Bruker AXS, as difrações medidas com as disponíveis na literatura da base de ajustes, o GOF (*Goodness of Fit*) foi de 1,38 e 1,19 para a celulose e CNF, respectivamente. O valor de GOF se mostra bastante favorável, quando entre 1 e 2, porém, se próximo de 1, o ajuste se aproxima ao encontrado na literatura. Com isso, o valor do tamanho médio do cristalito pôde ser calculado, resultando em 4,4nm para celulose e 4,7nm para a CNF. Convém notar que o tamanho médio do cristalito é praticamente idêntico, o que já era esperado, pois somente a espessura das fibras sofreu a alteração, preservando-se o tamanho dos cristalitos constituintes, que são as menores unidade cristalinas presentes.

4.1.4 FT-IR

A Figura 4.7 nos mostra dois espectros de infravermelhos para a celulose e para CNF, representados pelas cores preto e vermelho, respectivamente. Em ambas curvas podemos observar alguns picos que comprovam a presença de grupos funcionais característicos da celulose. Como no comprimento de onda de 3346cm^{-1} , quando observado na interpretação de Coates [51] podemos atribuir à presença de grupos de hidroxilas, semelhantes ao que Madivoli *et al* [33] encontrou em seu estudo. Outros picos comprovam a presença dos grupos de hidroxilas primárias e terciárias nos comprimentos de onda 1330 e 1380cm^{-1} , respectivamente. Madivoli *et al* [33], encontra outros picos característicos da celulose, como das ligações de C-H e ligações de grupos ésteres (C-O-C), demonstrados pelos picos em 2900cm^{-1} e no intervalo de 1120 a 1053cm^{-1} , respectivamente, assim como a Figura 2.1 representa.

Ao analisarmos a curva referente à CNF, vemos algumas pequenas

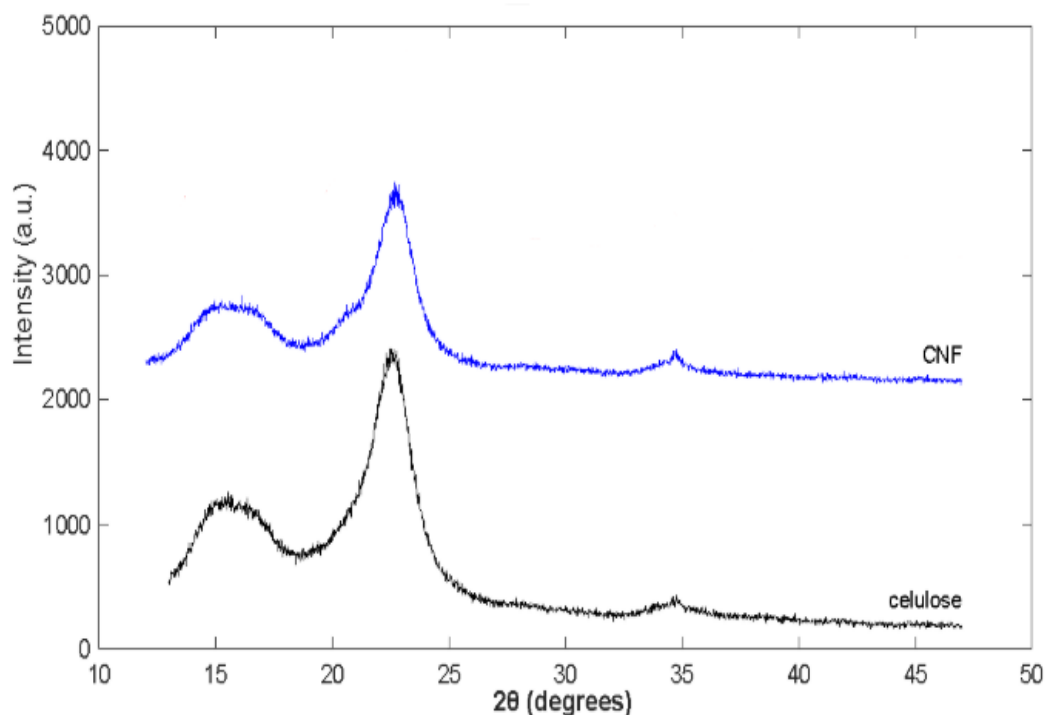


Figura 4.6: Difratrograma de celulose pura, antes da funcionalização e CNF, discriminados na imagem.

diferenças no geral, como aparecimento de um pico em 1611cm^{-1} , que se dá pela presença de grupos R-COO-Na^+ [57] [55]. Jiang e Hsieh [55] também observam uma pequena alteração nos comprimentos de onda próximos a 815cm^{-1} e explicam pela distorção glicosídica C-O-C (que une dois monômeros de celulose), que pode ser devido aos tratamentos químicos e mecânicos que a celulose sofreu durante a reação química, sugerindo que houve uma quebra da cadeia polimérica da celulose que, por consequência, diminui seu tamanho. Outra pequena alteração observada é em 1268cm^{-1} , onde há um pequeno pico quando se observa a curva de celulose, já para a curva de CNF esse pico é menos proeminente. Esse comprimento de onda é característico para radicais hidroxílicos primários, na reação de oxidação, o único carbono primário presente no carbono 6 é substituído pelo grupo funcional carboxilato (R-COO^-), respondendo assim, a pequena diminuição do pico, como apresentado pela rota de reação da Figura 2.13.

4.1.5

Potencial zeta

A amostra em solução aquosa foi posta em um equipamento para monitorar o comportamento do potencial zeta de acordo com a variação do

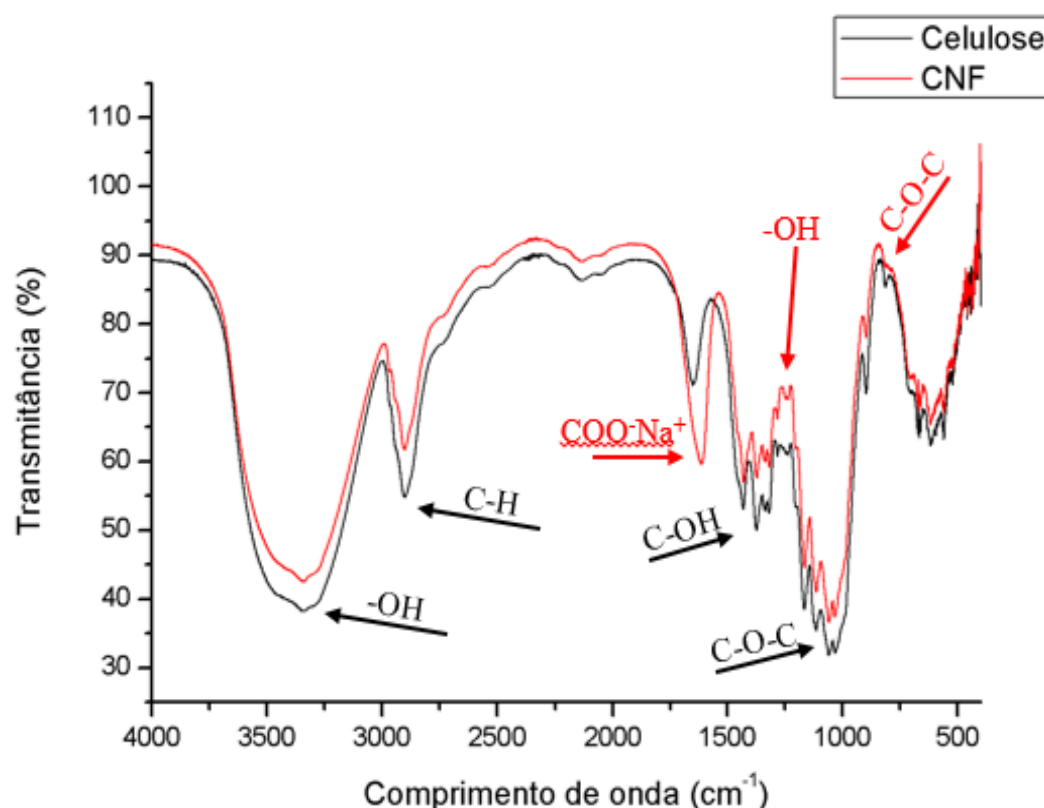


Figura 4.7: Espectro no infravermelho com transformada de Fourier para α – celulose e celulose nanofibrilada.

pH, com o objetivo de se analisar o menor valor de potencial para se ter uma melhor dispersão da CNF em meio aquoso. A curva é apresentada pela Figura 4.8.

Como observado pela Figura 4.8, o potencial zeta varia de aproximadamente -28 a -13mV, uma vez que quanto menor o valor de potencial zeta, maior a repulsão eletrônica e, por consequência, mais disperso as nanofibras de celulose se encontram em água, semelhante ao observado por Teixeira *et al* [27]. Por se possuir uma energia negativa, maior é a probabilidade de se atrair íons positivamente carregados, como os metais em estudo (Co^{2+} , Hg^{2+} e Mg^{2+}). Espera-se que quanto mais negativo o valor do potencial zeta, maior a carga superficial negativa nas nanofibras o que deve, a princípio, ser favorável à adsorção de espécies metálicas catiônicas em solução, portanto, o pH 6 foi escolhido para realização dos experimentos de adsorção, pois possui um baixo valor de potencial zeta (por volta de -27,3mV) e por ser um pH próximo de 7, sendo um pH neutro e que não causa danos à saúde e equipamentos. Portanto, as soluções de CNF tiveram seu pH ajustado para 6, a fim de manter-se as nanofibras mais dispersas e mais disponíveis para a adsorção de cátions, de forma semelhante à Narwade *et al* [58], que utilizou pH em torno de 6 com um

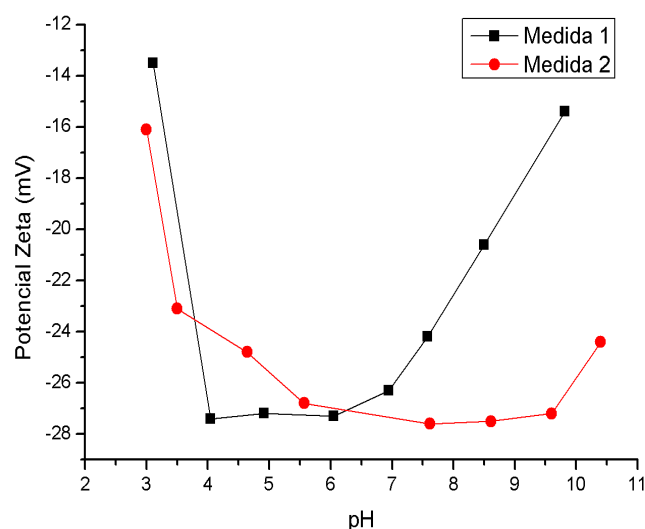


Figura 4.8: Variação do potencial zeta de acordo com o aumento de pH.

potencial zeta em torno de -30mV para a adsorção de Co^{2+} na superfície de filmes de CNF.

4.1.6

Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica da celulose e da CNF foram investigados através de ensaios de termogravimetria com diferentes taxas de aquecimento. Os resultados foram apresentados em gráficos com eixo de tempo de reação de degradação, pela Figura 4.9, e temperatura do forno (Apêndice B), com intuito de comparação, assim como a DTG de cada amostra (celulose e CNF).

Pode se observar uma mudança na degradação da celulose para as nanofibras de celulose. Na Figura 4.9.a, é possível observar que a celulose inicia sua degradação em torno de 263°C (11min e 30s), enquanto a CNF inicia sua degradação por volta de 195°C (9min e 12s). Esse deslocamento do instante inicial em que se percebe o início da perda de massa, ou seja, da degradação pode ser explicado pela redução do tamanho das fibras, uma vez que o material em análise possui uma alta energia superficial, tornando-o termodinamicamente, mais instável. Como a relação área superficial/volume possui um valor elevado, sugere-se que haja um acentuado conteúdo nanoestruturado, como explica DeHoff [59] e é comprovado pela análise de AFM e DRX. A Figura 4.9.b mostra a derivada primeira quanto à degradação, o que sugere uma interpretação onde a temperatura que ocorre a máxima degradação térmica da amostra, quando se possui uma maior perda na quantidade de massa do

curto período de tempo analisado, sendo em torno de 350,5°C (16min e 9s), pois o pico se encontra nessa temperatura. Diferente da CNF, que possui dois picos de maior degradação térmica, se encontram em 238,6°C (10min e 54s) e 316,5°C (14min e 27s). Esse comportamento pode ser explicado pela fração de CNF que foi funcionalizada (inserção de grupos carboxílicos) e a fração que permaneceu com uma hidroxila no carbono 6, uma vez que a reação não ocorre em sua totalidade (nem todos os grupos de hidroxilas do carbono 6 são funcionalizados, segundo Isogai *et al* [7]) sendo que a funcionalização aumenta a instabilidade eletrônica na sua região diminuindo, sua resistência a energia térmica e, por consequência, o pico de degradação térmica, apresentado pela Figura 4.9.b, como explicado por Fukuzumi *et al* [60], que atribui aos grupos carboxilato (ligados ao íon sódio) a instabilidade quanto a degradação térmica.

Esses resultados se mostram bastante parecidos quando se compara ao artigo proposto por Jiang e Hsieh [55], que encontrou valores em torno de 280°C e 210°C para celulose e CNF (oxidada por TEMPO), respectivamente. Os picos de maior degradação do material orgânico apresentaram-se em 360°C e 260°C, para celulose e CNF, respectivamente. Porém, foi observado que ao mudar a fonte da matéria-prima da celulose, os valores de TGA e DTG se alteram, como o valor obtido por Zhang *et al* [54], que analisou CNF obtida proveniente de uma mistura de madeiras coníferas e obteve valor de início de degradação de 245°C e máxima taxa de degradação em 288°C para a CNF.

A Figura 4.10.a apresenta uma regressão para um sigmoide que possibilita ajustar os valores para, posteriormente, serem utilizados na Equação 1 e encontrar os valores de interseção no eixo y e de coeficiente angular. Portanto, como é possível observar pela Figura 4.10.b temos um coeficiente angular de 1,7, que corresponde a ordem de reação e uma energia de ativação calculada sendo 67,5kJ/mol. Quando os resultados são comparados com outros autores, que utilizaram outros métodos de cálculo e softwares, o resultado se mostra muito diferente, como o reportado por Miranda *et al* [61], que apresenta valores de energia de ativação de 196,7kJ/mol e 186,9kJ/mol, calculados por método isoconversional e método TA Specialty Library Software, diferindo os valores na ordem de 2,56 vezes maior. Tais diferenças nos resultados podem ser atribuídas a matéria prima utilizada no processo de degradação térmica, uma vez que palha de milho e casca de soja foram precursor de celulose na análise termogravimétrica, no qual possuem regiões amorfas em sua estrutura, além de substâncias como lignina e hemicelulose, alterando a degradação térmica do material, pois a perda de massa para a lignina é menos acentuada, como o apresentado por Dourado [62].

Na Figura 4.11, as curvas apresentadas são semelhantes às curvas da

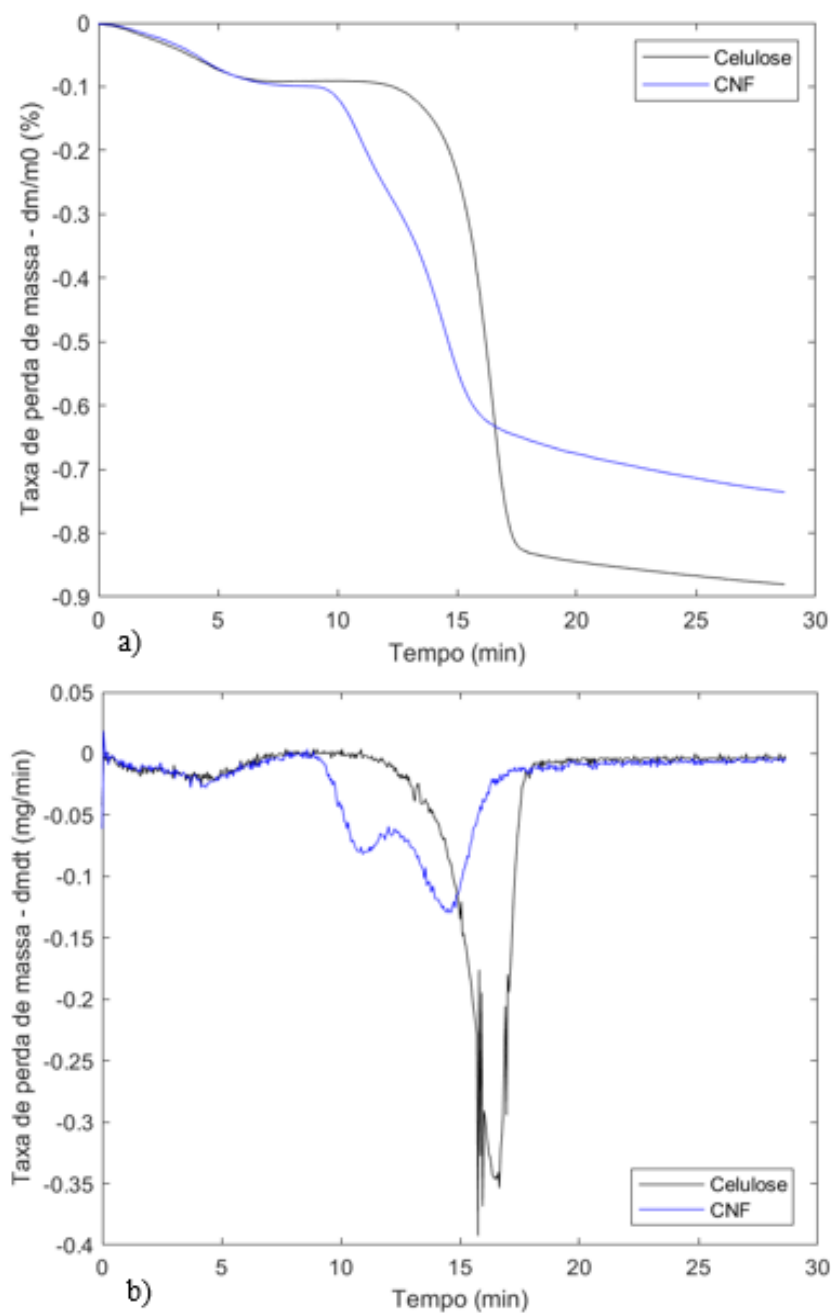


Figura 4.9: Gráficos de degradação térmica comparando a celulose e a CNF a) analisando o tempo de degradação b) derivada primeira da degradação térmica.

Figura 4.10, porém, como há dois picos de máxima reação de degradação, duas energias de ativação são calculadas para cada pico.

De forma bem semelhante ao analisado pela Figura 4.11, temos os valores de intercessão do eixo y e o valor de coeficiente angular. Os valores de intercessão possibilitam o cálculo de sua energia de ativação, sendo para o primeiro pico 40,9kJ/mol e para o segundo pico 45,6kJ/mol. Os valores de energia de ativação da reação de degradação térmica são plausíveis, pois

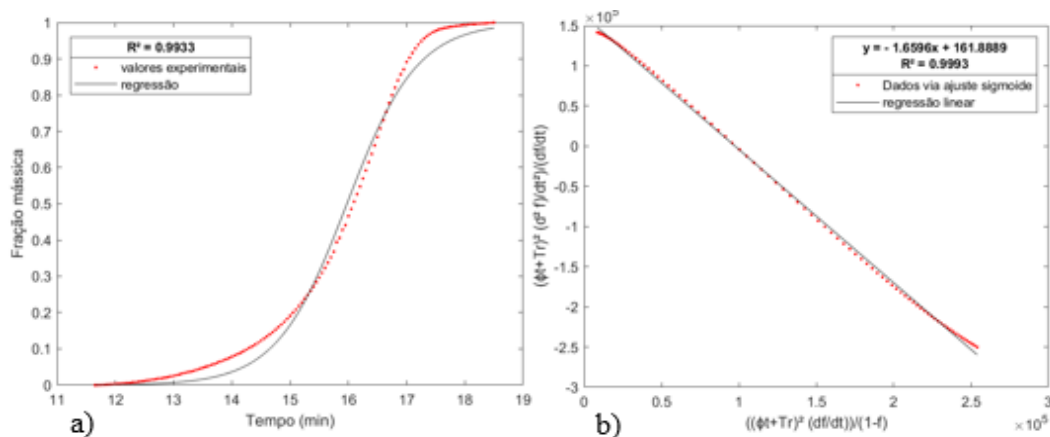


Figura 4.10: Regressão de valores de degradação térmica para a celulose em a) sigmoide e b) linear.

quando se analisa o gráfico da derivada da degradação térmica (Figura 4.9.b) observa-se que os picos da CNF são menos acentuados do que o pico único da celulose, resultando em energias de ativação menores, como explicado anteriormente. A ordem de reação para o primeiro pico é 1,7 e para o segundo pico é 1,6. A Tabela 4.2 resume os valores de cada parâmetro de todos os gráficos apresentado da cinética de degradação térmica.

Tabela 4.2: Parâmetros de ajuste para regressão sigmoide e regressão linear ($y = y_0 + nx$, $y_0 = Ea\phi/R$).

Parâmetros	Celulose	CNF	
		Pico 1	Pico 2
Ordem aparente de reação (n)	1,6596	1,6642	1,5922
Taxa de aquecimento (ϕ) [K/min]	19,9466	20,4917	20,4917
Energia de ativação (E_a) [kJ/mol]	67,4814	40,9358	45,5978

4.1.6.1

Varição da taxa de aquecimento

Para avaliar o efeito da taxa de aquecimento sobre a degradação da amostra, alguns gráficos de TG e DTG foram plotados, separadamente, para cada substância (celulose, CNF), os dados completos estão disponibilizados no Apêndice A. É possível observar, pela Figura 4.12, que a única diferença entre as curvas está relacionada ao tempo de atingir a temperatura do início da degradação da amostra de celulose, que se inicia mais cedo na taxa de aquecimento maior, enquanto na amostra com menor taxa de aquecimento, se inicia mais tarde. Isso é esperado, pois a medida que o forno aquece, a

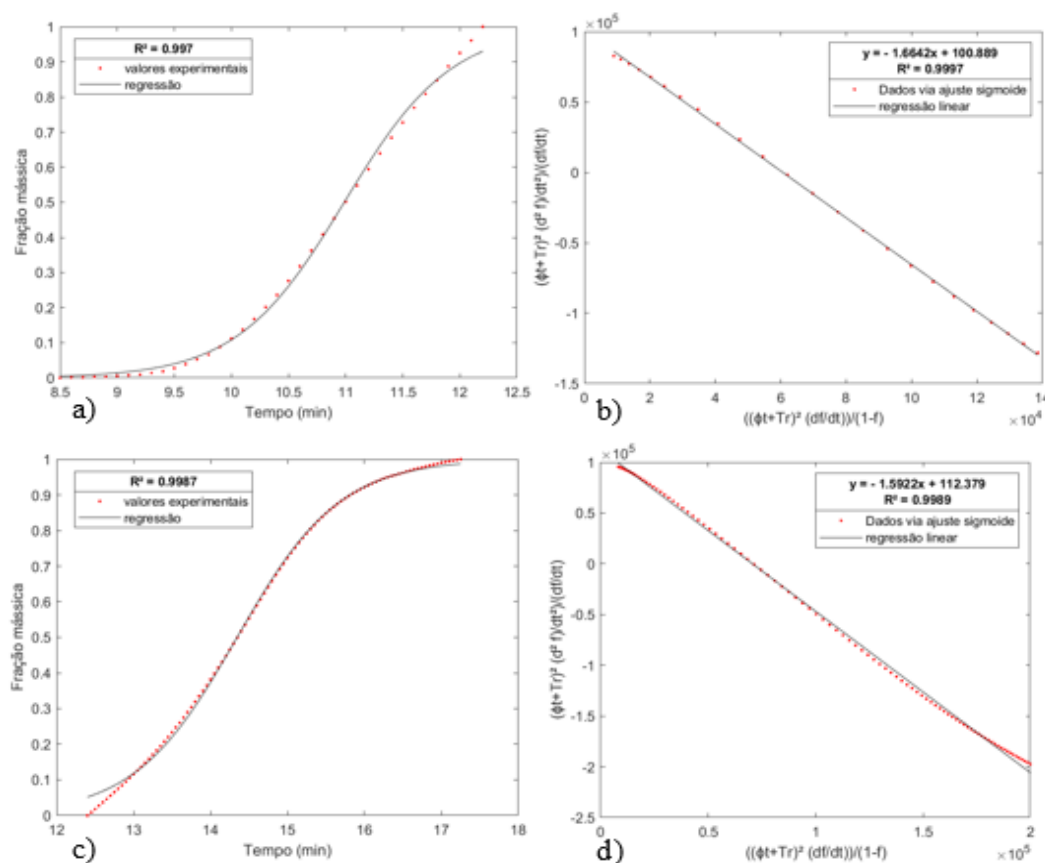


Figura 4.11: Regressão para os picos demonstrados no DTG para a CNF a) sigmoide para pico 1 b) linear para pico 1 c) sigmoide para pico 2 d) linear para pico 2.

temperatura da amostra se equilibra com a do forno em que se encontra, adiantando o início de sua degradação.

De forma semelhante à celulose, a CNF analisada com diferentes variações de taxa de aquecimento possui o mesmo perfil de degradação, porém o que se altera é o tempo em que se inicia a reação. A Figura 4.13 apresenta as variações no início da pirólise.

Com os valores de TG obtidos depois do processo de pirólise, é possível calcular a energia de ativação, de forma semelhante ao que já foi apresentado, com o objetivo de estudar o efeito da taxa de aquecimento sob o parâmetro em questão. Tais valores são melhores visualizados na Tabela 4.3 e seus respectivos gráficos no Apêndice C.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de ordem de reação bastante similares, mostrando apenas pequenas alterações. Entretanto, quando se avalia a energia de ativação dos materiais se observa certa semelhança, como esperado. Portanto, uma média dos valores de E_a foi calculada, sendo $67,7467 \text{ kJ/mol} \pm 2,9476$, para a celulose e uma média de $36,2858 \text{ kJ/mol} \pm 4,3547$ para o pico

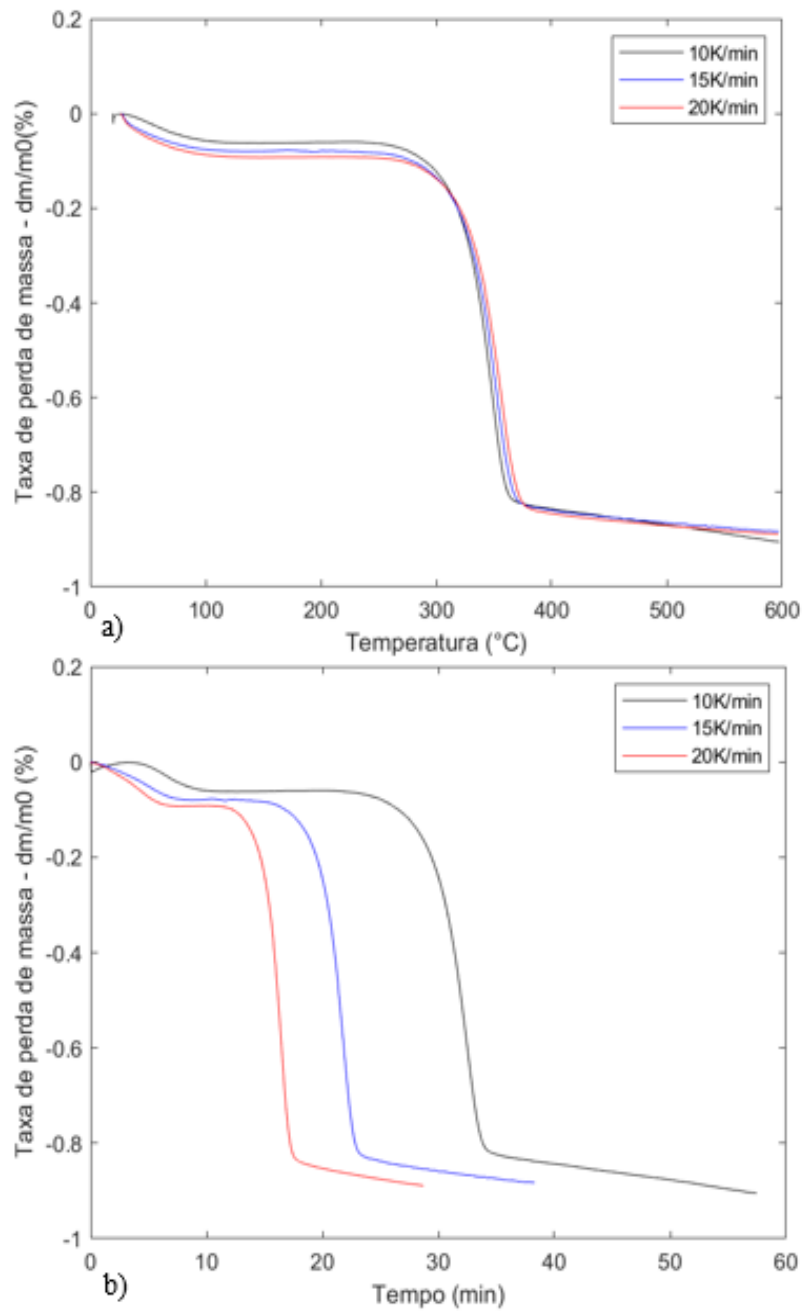


Figura 4.12: Efeito da taxa de aquecimento para amostras de celulose, analisando a taxa de perda de massa por a) temperatura ($^{\circ}C$) e b) tempo (min).

1 e $45,2335 \text{ kJ/mol} \pm 0,4497$ para o pico 2, pois deve se manter com valores próximos para as diferentes taxas de aquecimento. Tal afirmação é justificada pela Equação 1 e pelo código disponibilizado no Apêndice A, uma vez que ϕ é calculado para cada ensaio de termogravimetria, corrigindo o erro intrínseco dessa diferença para cada amostra.

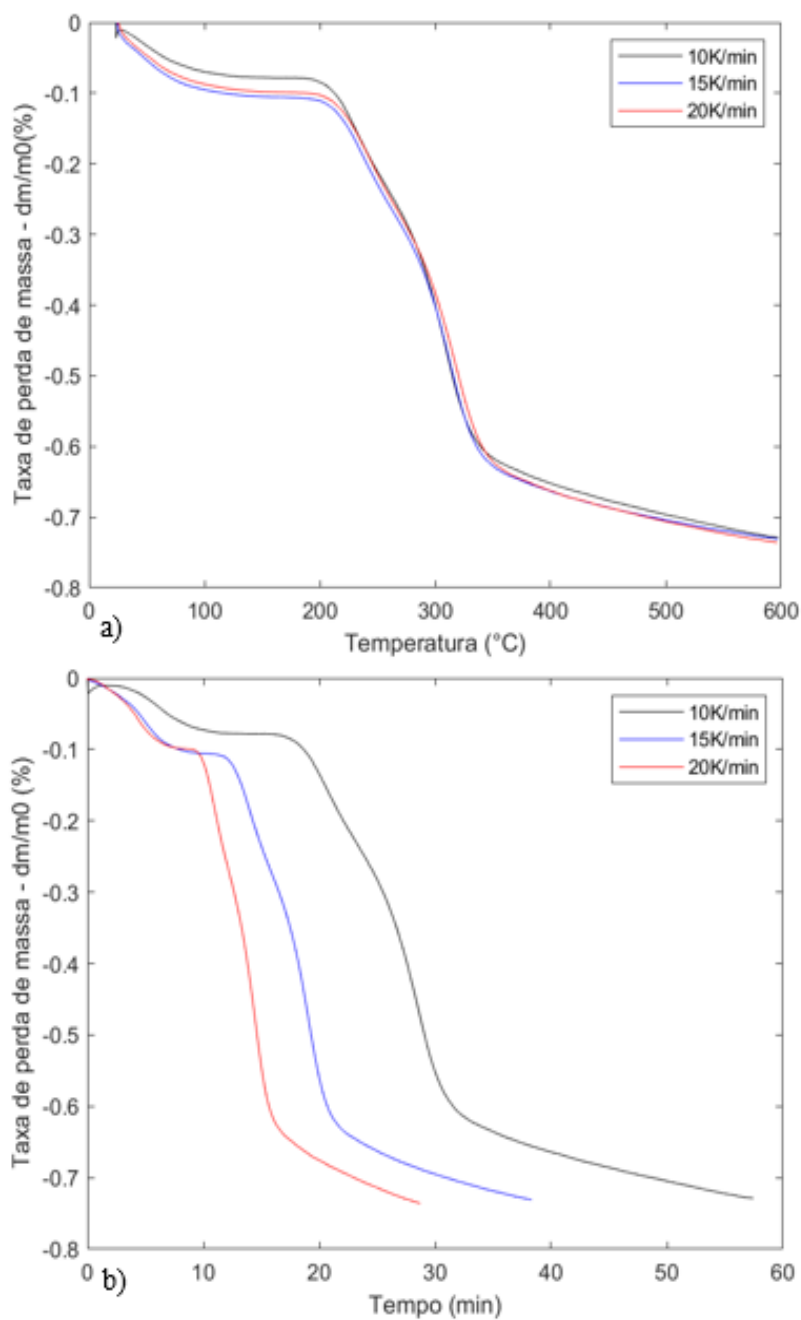


Figura 4.13: Efeito da taxa de aquecimento para amostras de CNF, com taxa de perda de massa pela a) temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e b) tempo (min).

4.2

Adsorção de metais na superfície da CNF

4.2.1

ICP-OES

Após o processo de adsorção a temperatura ambiente, uma tabela comparativa no tempo de 3h é construída observando o potencial de adsorção para

Tabela 4.3: Energia de ativação e ordem de reação da celulose e CNF para as diferentes taxas de aquecimento, sendo 10K/min, 15K/min e 20K/min.

Material	Taxa de aquecimento [K/min]	Energia de ativação [kJ/mol]	Ordem aparente de reação
Celulose	10	70,8180	1,6848
	15	64,9407	1,6427
	20	67,4814	1,6596
CNF	10	Pico 1	32,3036
		Pico 2	45,3718
	15	Pico 1	35,6182
		Pico 2	44,7308
	20	Pico 1	40,9358
		Pico 2	45,5978

cada metal.

Tabela 4.4: Capacidade de adsorção das nanofibras de celulose funcionalizada com catalisador TEMPO durante um tempo de 3h

Metal	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Fração adsorvida (%)
Cobalto	1036	103,0	90,0
Magnésio	2,40	0,01	99,6
Mercúrio	1031	138,0	86,6

Como apresentado, a adsorção dos metais durante um tempo de 3h foi superior a 85%, mostrando-se um adsorvente altamente eficiente para os 3 metais desse presente trabalho. Quando o nitrato de cobalto está presente em solução aquosa, a mesma fica com uma coloração rosa, aumentando de acordo com a sua concentração, porém, quando em contato com a CNF pelo período descrito acima, a coloração diminuiu significativamente por conta da redução de sua concentração, que foi de aproximadamente 90%. O magnésio, por sua vez, apresentou a maior porcentagem de adsorção, de 99,6%, aproximadamente, tendo uma concentração final bem próximo de zero, o mesmo pôde ser observado por Ferreira [63], que observou uma afinidade do íon de magnésio (proveniente do óxido de magnésio) pelas fibras de celulose. O mercúrio foi o metal que teve menor fração adsorvida, ao final de 3h, por volta de 86,6% de sua concentração inicial, porém, com adsorção acima de 80% os grupos carboxilatos presentes na superfície da CNF funcionalizada apresentam alto poder de adsorção.

O cobalto II dissolvido, por apresentar uma quantidade removida considerável ao longo de 3h, não ser tóxico ao ser humano e ser bastante solúvel em meio aquoso, foi analisado mais detalhadamente, durante um período de

12h, com o objetivo de analisar a curva de adsorção por um longo tempo de contato. A Figura 4.14 apresenta a redução da concentração do cátion de cobalto II na solução que esteve em contato com a CNF. É possível observar que há uma grande redução na concentração do cátion nos primeiros 30min de contato, e posteriormente, a concentração se mantém constante, mostrando uma afinidade com o Co^{2+} dissolvido em meio aquoso, uma vez que a máxima adsorção ocorreu nos primeiros 30min de contato.

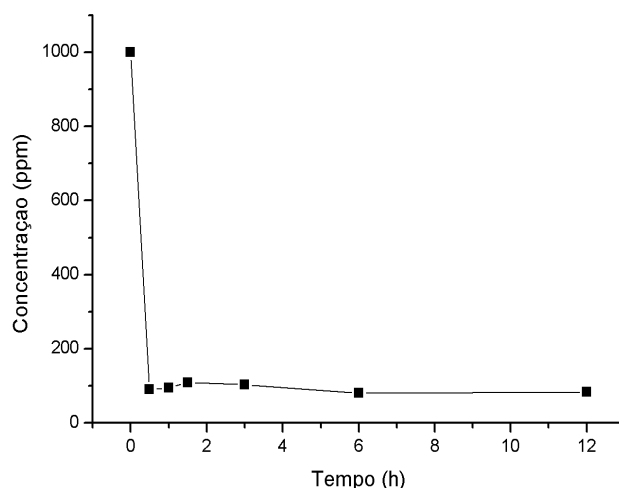


Figura 4.14: Curva de adsorção de cátions de cobalto II, a partir de uma solução de nitrato de cobalto II no decorrer de 12h.

4.2.2

Análise termogravimétrica após adsorção

Amostras de CNF com os três metais adsorvidos foram submetidas a uma pirólise com uma taxa de aquecimento de 20K/min, com intuito de observar a diferença no comportamento térmico. A Figura 4.15 apresenta os valores de perda de massa com tempo e temperatura do forno. É possível notar que todos os metais proporcionaram alguma alteração na degradação da CNF, alteração essa expressa nos dados contidos na Tabela 4.5. No caso dos elementos cobalto II e mercúrio II, os dados sugerem um efeito mais proeminente. Para a CNF-Co, observa-se uma alteração no comportamento térmico, uma vez que o mesmo apresenta um atraso no início da degradação e somente um degrau de perda de massa (Figura 4.15.a e 4.15.b), além disso, a Figura 4.15.c apresenta um pico de máxima degradação térmica, o que sugere uma maior resistência térmica quanto a degradação de suas fibras. A CNF-Hg apresenta uma preservação dos dois picos de DTG que a CNF pura apresentou, porém

o início de sua degradação acontece instantes antes das nanofibras de celulose sem metal adsorvido, sugerindo uma um estímulo a degradação da celulose nanofibrilada, como descrito pela Tabela 4.5. De forma semelhante, a CNF-Mg também conserva os picos característicos da CNF pura e adianta o início de sua degradação, como apresentado Ferreira [63], que apresentou um adiantamento do início da degradação.

Tabela 4.5: Tempo e temperatura para cada metal adsorvido nas nanofibras para a degradação térmica.

Material	Tempo de início de degradação (min)	Temperatura de início de degradação (°C)	Tempo de máxima degradação térmica (min)	Temperatura de máxima degradação (°C)
CNF	9,2	195,0	1 – 10,90 2 – 14,45	1 – 238,6 2 – 316,5
CNF-Co	9,7	207,2	15,30	333,6
CNF-Mg	8,5	174,3	1 – 10,85 2 – 14,35	1 – 237,4 2 – 314,5
CNF-Hg	8,0	158,1	1 – 11,35 2 – 14,55	1 – 249,5 2 – 318,4

A Figura 4.16 apresenta a degradação da CNF-Co e CNF-Hg em diferentes taxas de aquecimento. O DTG apresentado pela Figura 4.16.b com diferentes taxas de aquecimento, possibilitou calcular a energia de ativação e ordem de reação, semelhantes aos ensaios para caracterização da CNF. Os valores são dispostos na Tabela 4.6 e gráficos de ajustes no Apêndice D. Devido à alteração no pico de máxima degradação térmica da CNF-Co, os valores de energia de ativação modificaram, nas diferentes taxas de aquecimento, de forma considerável. Isso pode ser explicado pela presença do cobalto II nas nanofibras, sugerindo uma coordenação com os grupos carboxilatos e álcoois do carbono 6 não reagidos. Já para CNF-Hg, os picos característicos da CNF se manteve, porém, o início da degradação para cada taxa de aquecimento se altera, bem como os valores de energia de ativação, alterando os valores apresentados na Tabela 4.3 de forma considerável.

A Tabela 4.6, por sua vez, apresenta valores de energia de ativação e ordem aparente de reação. Como observado, para esse caso a taxa de aquecimento teve efeito sobre a energia de ativação de ambos os metais, apresentando uma certa tendência ao se alterar o tempo de aquecimento para degradação das amostras. Isso sugere que, de alguma forma, quando o aquecimento é mais rápido, há uma ativação da reação de degradação, para a CNF com cobalto adsorvido, a degradação térmica do material, ao contrário do primeiro pico na CNF-Hg, que aumenta a estabilidade térmica do material.

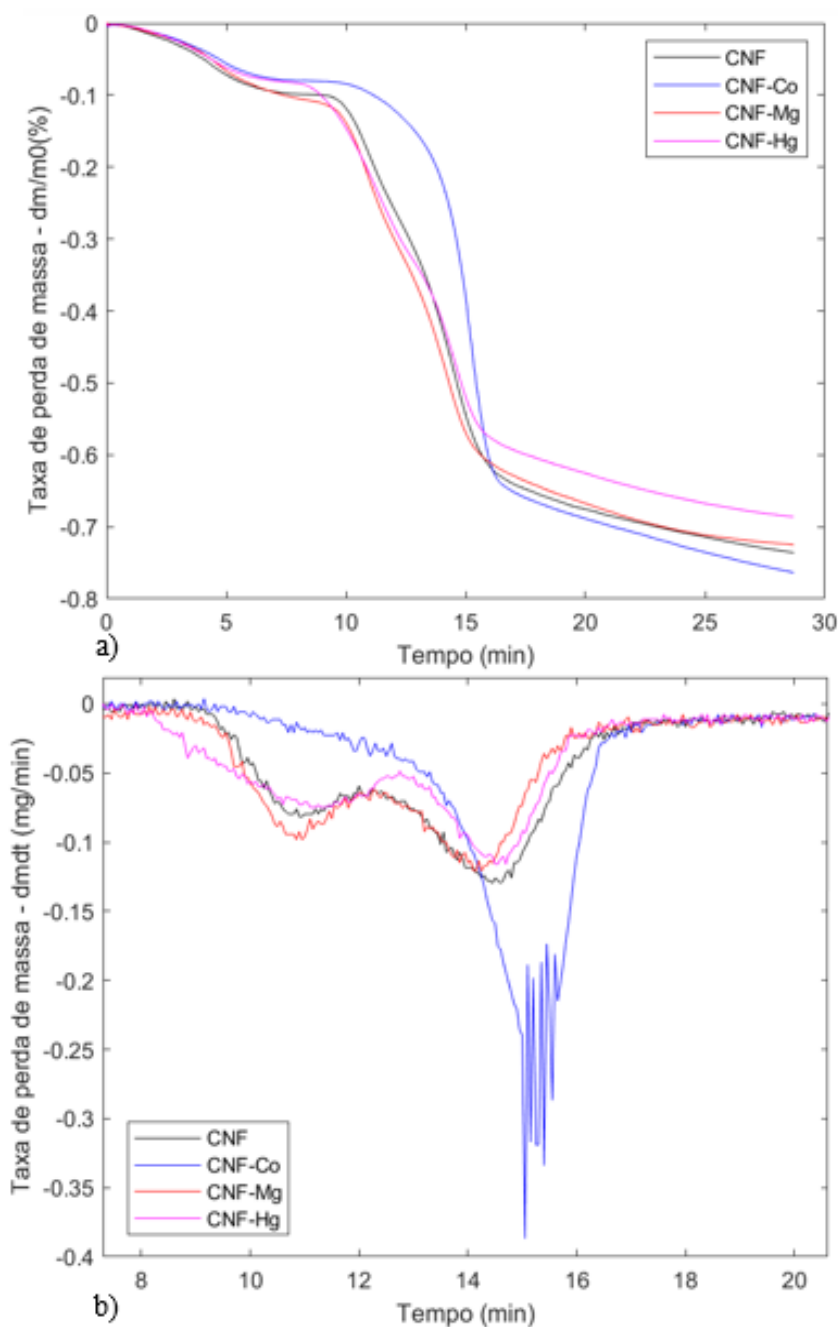


Figura 4.15: Gráficos de degradação térmica comparando a CNF com os metais adsorvidos em suas nanofibras analisado a) o tempo de degradação b) a derivada primeira da degradação térmica amplificada.

4.2.3

FT-IR para metais adsorvidos

A Figura 4.17 demonstra como as nanofibras contendo metais adsorvidos se comportam com a resposta de transmitância de infravermelho. Há pequenos desvios daqueles picos padrões da CNF, apresentado pela Figura 4.7. Porém, devido a diluição do KBr, as pastilhas de CNF-Mg e CNF-Hg obtidas se

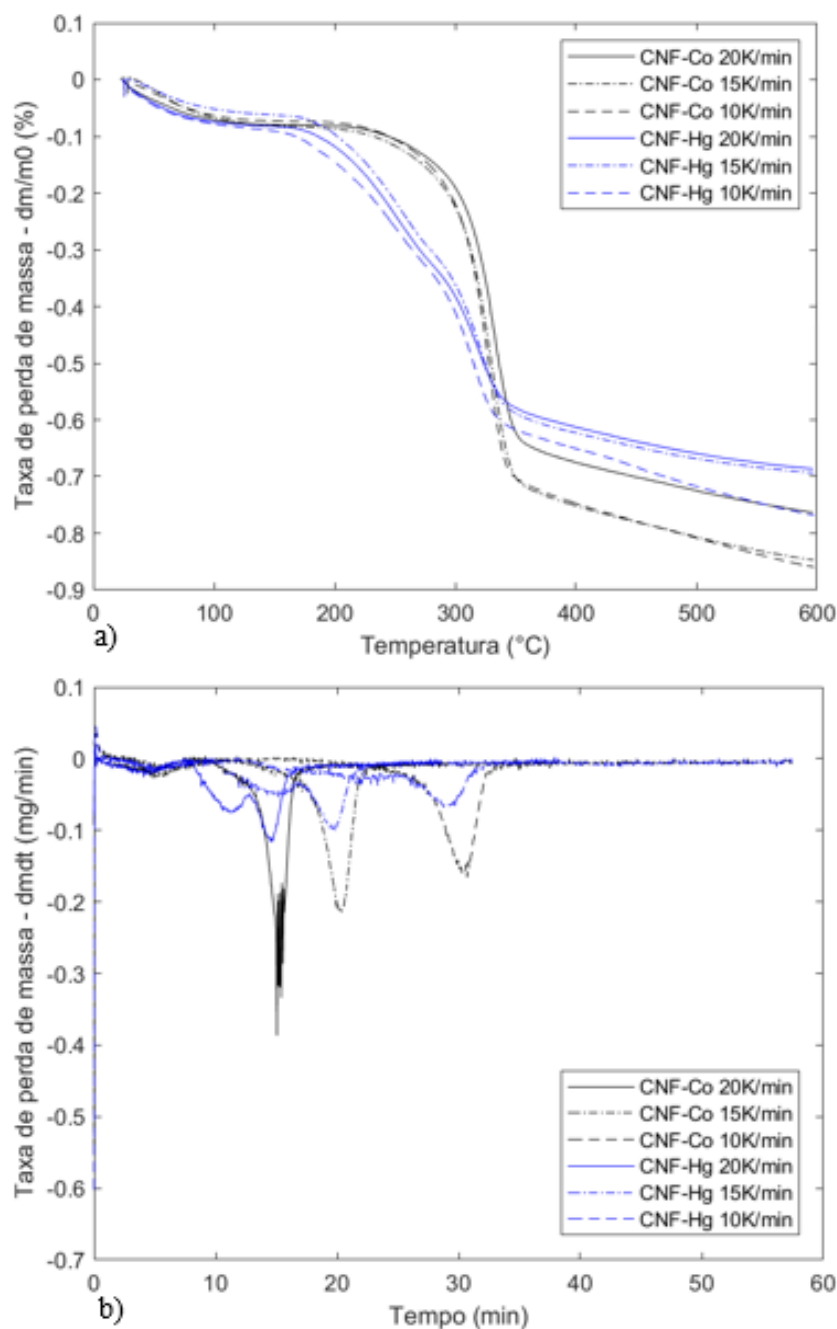


Figura 4.16: Degradação térmica da CNF-Co e CNF-Hg com diferentes taxas de aquecimento analisando a) TG pela temperatura e b) DTG pelo tempo.

mostraram mais opacas do que as demais, gerando um espectro menos favorável para análise. Para o caso de CNF-Co os picos mostraram-se bem definidos e discretamente alargado na região do carboxilato (1611cm^{-1}), evidenciando a presença de grupos catiônicos maiores do que os íons Na^+ , sugerindo uma substituição dos mesmos para íons de Co^{2+} através do processo de adsorção. A pequena alteração nos picos $3584,90$ e $3524,00\text{cm}^{-1}$ no espectro da CNF-Hg é atribuída pela presença de cloreto de mercúrio que não foi adsorvido

Tabela 4.6: Energia de ativação e ordem de reação para reação de degradação térmica da CNF adsorvido com cobalto e mercúrio.

Material	Taxa de aquecimento [K/min]	Energia de ativação [kJ/mol]	Ordem aparente de reação
CNF-Co	10	102,8767	1,7718
	15	84,5873	1,7319
	20	75,6511	1,7092
CNF-Hg	10	Pico 1	14,2487
		Pico 2	67,6272
	15	Pico 1	20,4158
		Pico 2	65,7718
	20	Pico 1	23,6937
		Pico 2	58,2830

e cristalizado na amostra, que são confirmados por Ahmad e Faisal [64]. A Figura 4.17.b apresenta um aumento na região do carboxilato para melhor observação dos picos.

4.2.4

Análise elementar

Após o processo de adsorção, a amostra de CNF com cátions adsorvidos foi submetida a uma dupla lavagem com água deionizada e centrifugada a uma velocidade de 5000rpm, com intuito de remover quaisquer resquícios de impurezas ou cátions fisiosorvidos na superfície das nanofibras que comprometessem a análise elementar. Além disso, traços dos elementos de alumínio e silício são detectados no decorrer de toda a análise, sendo explicado pela presença desses metais no suporte e no detector do equipamento, respectivamente.

4.2.4.1

CNF após adsorção do Co^{2+}

A Figura 4.18 e a Tabela 4.7 apresentam as imagens com aumentos de 1000 vezes para análise qualitativa dos elementos presentes na superfície da amostra, assim como a descrição das quantidades de cada elemento. Pela Figura 4.18.b é possível observar a presença do elemento carbono em toda imagem analisada, devido ao fato da fibra se encontrar isolada e depositada sobre uma fita adesiva para fixar a amostra no suporte. Pode-se concluir, portanto, que a fita é um polímero de carbono com oxigênio presente em sua cadeia polimérica (Figura 4.18.c), pois o mesmo também aparece disperso em toda imagem. Entretanto, para o cobalto, a Figura 4.18.d descreve a morfologia da fibra que se encontra na Figura 4.18.a, comprovando a presença de cobalto na CNF.

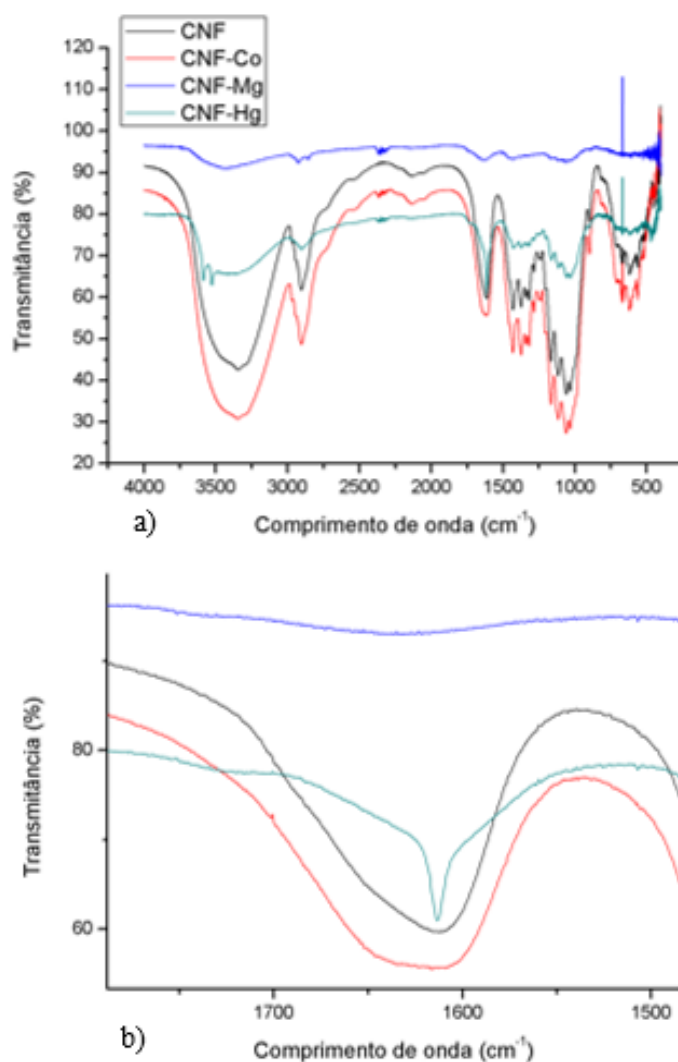


Figura 4.17: FT-IR para amostras de CNF, CNF-Co, CNF-Mg, CNF-Hg a) apresentando todo espectro gerado e b) amplificação na região do carboxilato (1611cm^{-1}).

A Figura 4.19 e a Tabela 4.7 possuem informações que são complementares, de forma que a tabela indica a quantidade (de forma qualitativa) dos elementos apresentados no espectro. Ambas informações podem ser comparadas com o dado apresentado pela Figura 4.4 (que mostra a presença do sódio e cloro na superfície nas nanofibras), porém, quando a CNF é posta em contato com uma solução de cobalto pode-se concluir que há uma troca dos íons ligados ao grupo carboxilato, substituindo os íons Na^+ e Cl^- pelo cátion Co^{2+} , em sua maioria, pois o primeiro íon em questão não aparece no espectro apresentado pela Figura 4.19, mostrando uma eficiência desse processo de adsorção, como apresentado pela Tabela 8 e os dados do Tópico 4.2.1, assim como sua Tabela 4.4 e Figura 4.14, que mostram a redução da concentração de cobalto

na solução aquosa.

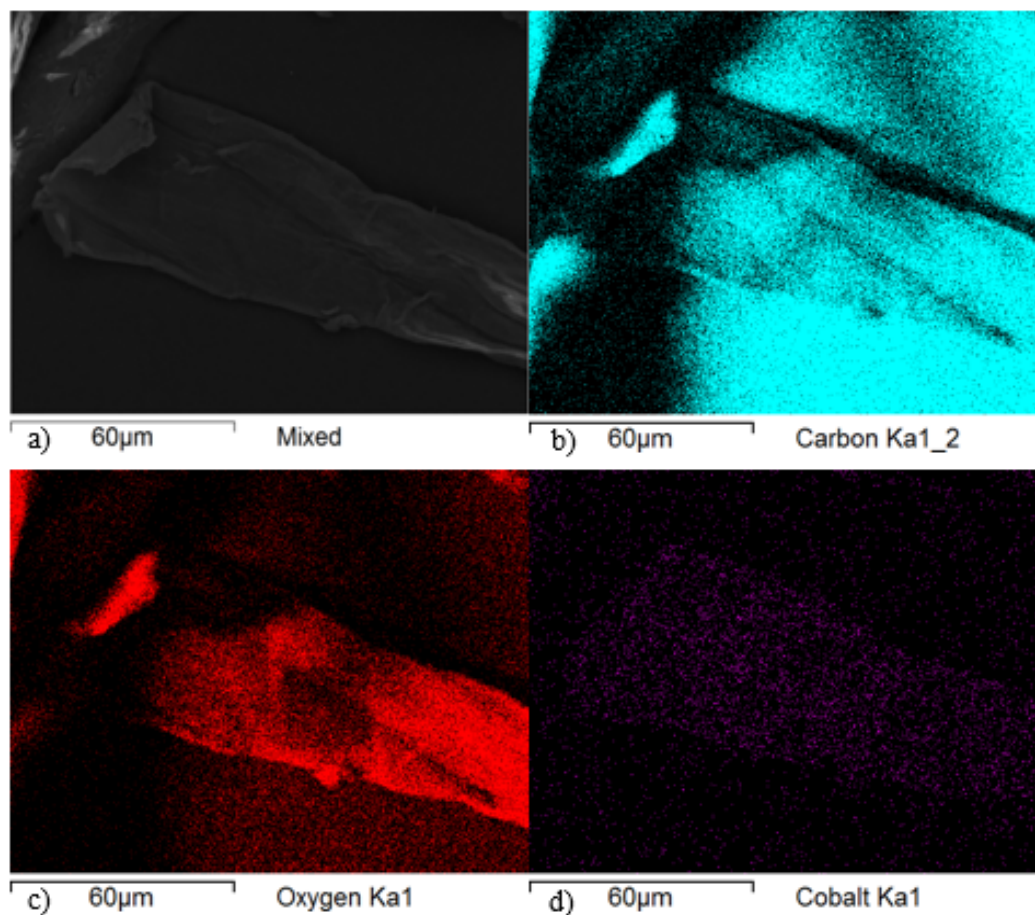


Figura 4.18: EDS com aumento de 1000x para identificação dos elementos presentes na superfície da amostra de CNF seca após o processo de adsorção durante 3h, a) fibra analisada b) carbono c) oxigênio d) cobalto.

Tabela 4.7: Espectro da Figura 4.17 em porcentagens atômicas e porcentagens mássicas, para CNF após o processo de adsorção do cátion de Cobalto II, resultados qualitativos.

Elemento	Fração mássica (%)	Fração atômica (%)
Carbono	48,631	56,676
Oxigênio	48,682	42,593
Alumínio	0,328	0,170
Cobalto	2,359	0,560

4.2.4.2

CNF após adsorção do Hg^{2+}

Uma vez que a Tabela 4.4 apresentou a menor eficiência para o cátion de mercúrio, é possível que os dados da análise elementar confirmassem a

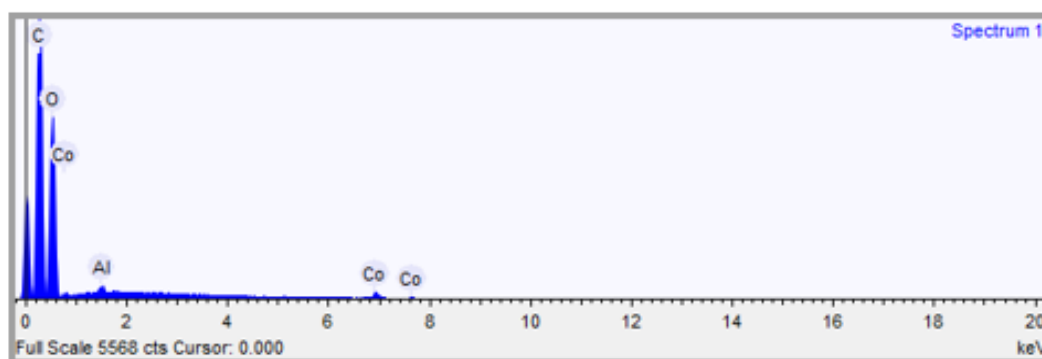


Figura 4.19: Espectro de elementos presentes nas fibras da CNF.

análise do ICP-OES. Confirmando tais resultados, a Tabela 4.8, juntamente com a Figura 4.20, apresenta a presença dos cátions de Mercúrio II adsorvidos nas nanofibras, de forma qualitativa, que não possuiu uma troca do íon de sódio pelo íon de mercúrio tão eficiente, em concordância com os dados de ICP-OES. Os dados podem ser comparados pelas imagens apresentadas pelas Figuras 4.21.e e 4.21.f, que descrevem a presença do Na^+ e Hg^{2+} , respectivamente. A morfologia é melhor descrita quando se observa a presença dos íons de sódio, confirmando que não houve a troca considerável dos íons no processo de adsorção. Em contrapartida, considerando todos os dados analisados, é possível concluir que houve, de fato, uma adsorção do íon metálico em questão, porém o mapa gerado não se mostrou favorável, uma vez que o posicionamento da amostra no equipamento pode gerar algum efeito nos resultados obtidos.

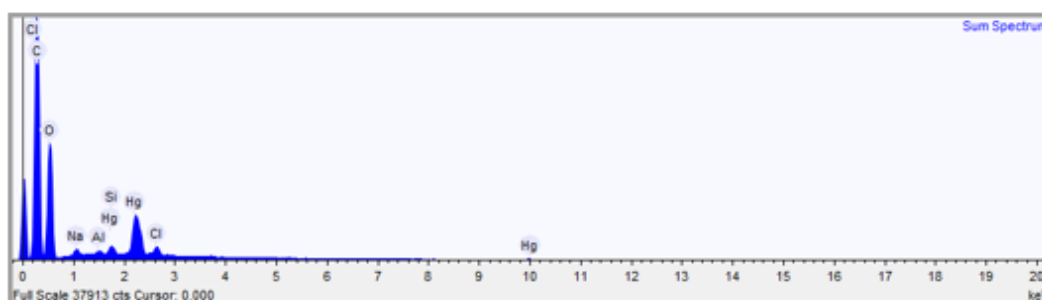


Figura 4.20: Espectro para identificação dos elementos adsorvidos nas nanofibras.

4.2.4.3

CNF após a adsorção de Mg^{2+}

Uma vez que a concentração de magnésio foi baixa (2,4mg/L), devido à sua solubilidade (aproximadamente 9mg/L), esperou-se que a quantidade

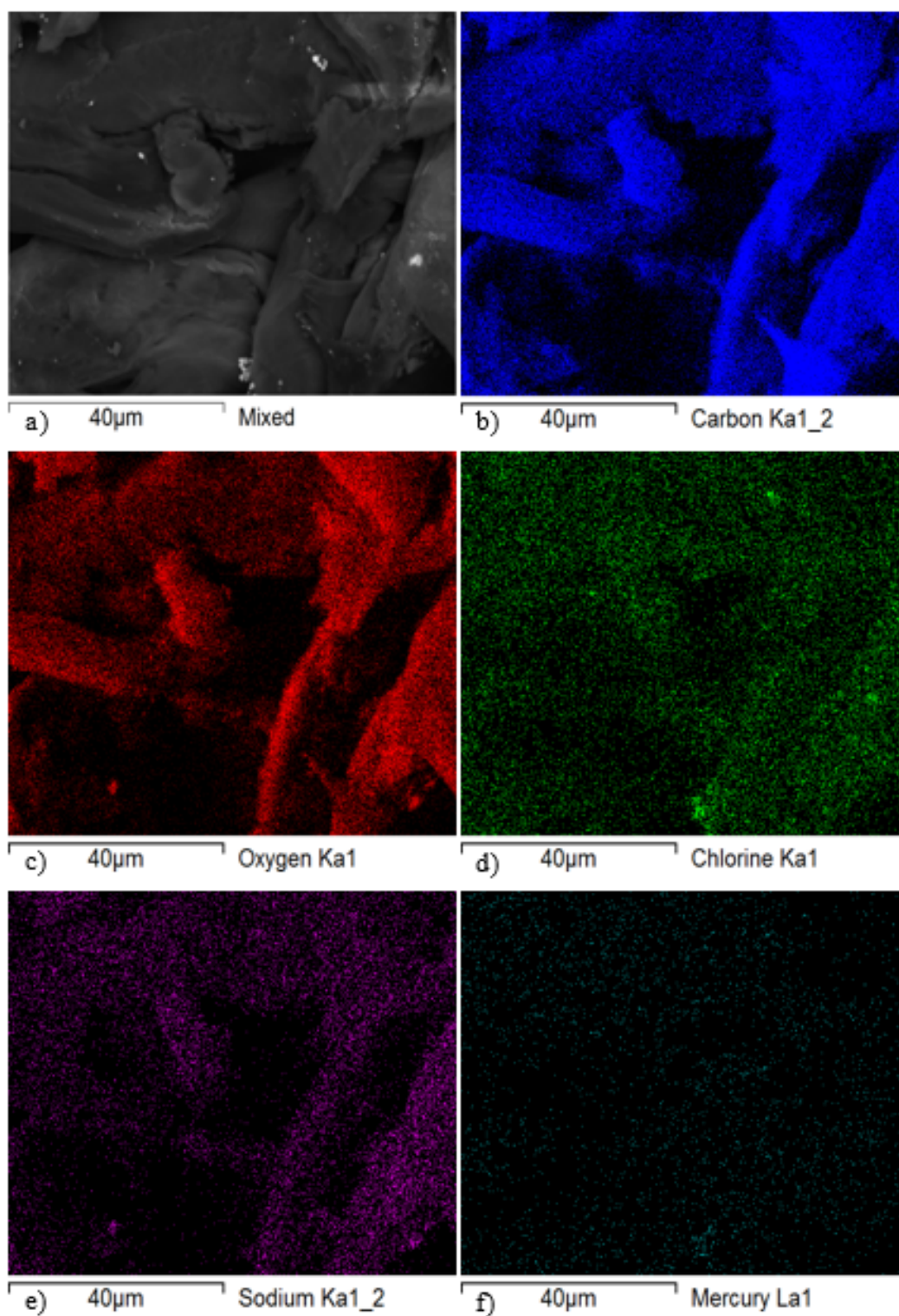


Figura 4.21: EDS com aumento de 2000x para identificação dos elementos presentes na superfície da amostra de CNF seca após o processo de adsorção durante 3h, a) fibra analisada b) carbono c) oxigênio d) cloro e) sódio e f) mercúrio.

de íons de magnésio detectado na superfície da amostra fosse proporcional à sua concentração. De fato, os picos do Mg^{2+} no espectro são reduzidos, como

Tabela 4.8: Elementos identificados pela Figura 35 em porcentagens mássicas e porcentagens atômicas, para CNF após o processo de adsorção do cátion de Mercúrio II, resultados qualitativos.

Elemento	Fração mássica (%)	Fração atômica (%)
Carbono	52,139	63,657
Oxigênio	38,014	34,834
Sódio	0,526	0,336
Alumínio	0,162	0,088
Silício	0,342	0,179
Cloro	0,743	0,307
Mercúrio	8,074	0,590

disponíveis pela Figura 4.22 e Tabela 4.9. Entretanto, quando se estuda a eficiência do processo de adsorção do íon, como apresentado pela Tabela 4.4, o processo apresenta-se uma alta remoção do Mg^{2+} dissolvido em solução aquosa, pois o mesmo apresentou uma redução de 99% do valor de concentração inicial.

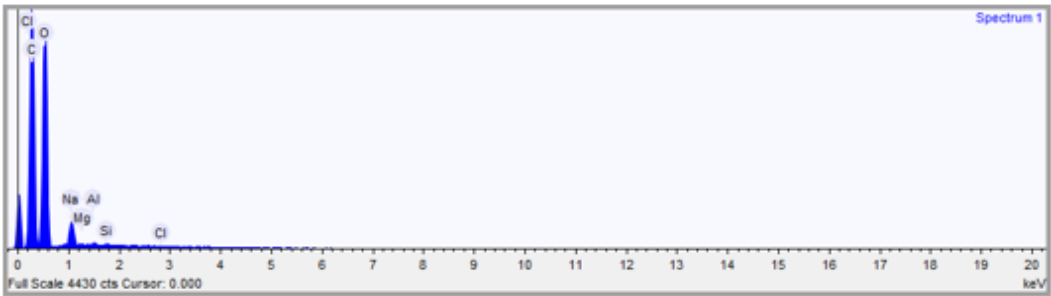


Figura 4.22: Espectro de identificação dos elementos presentes na CNF após a adsorção de magnésio 2+.

Tabela 4.9: Quantidade de elementos detectados no espectro de EDS, resultados qualitativos.

Elemento	Fração mássica (%)	Fração atômica (%)
Carbono	43,469	50,915
Oxigênio	54,269	47,720
Sódio	2,052	1,256
Alumínio	0,076	0,040
Silício	0,065	0,032
Cloro	0,014	0,006
Magnésio	0,055	0,032

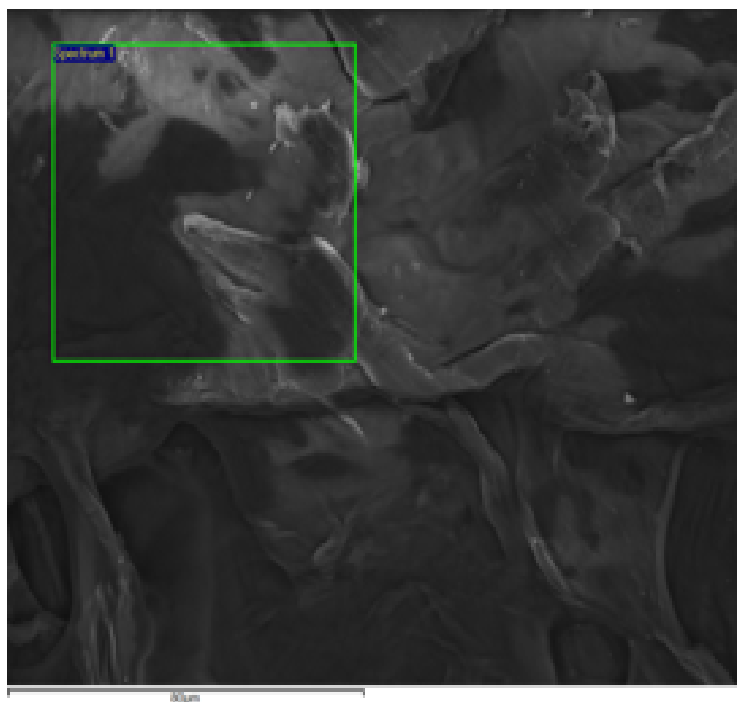


Figura 4.23: Imagem de MEV de CNF adsorvido com íons de magnésio em sua superfície, escala de 80 μ m.

4.2.4.4

Efeito da lavagem prévia

As amostras, antes da lavagem, foram submetidas à análise deste respectivo tópico e as imagens são apresentadas pela Figura 4.24. É possível observar contaminantes em ambas amostras. A Tabela 4.10 demonstra a fração atômica de cada amostra da Figura 4.24, assim como os espectros das Figuras 4.25 e 4.26. É possível afirmar que há íons de sódio presente em ambas as amostras, como as análises da Figura 4.5 sendo necessário que houvesse uma lavagem nas amostras para retiradas desses contaminantes. Além disso, a amostra de CNF-Hg foi submetida à difração de raios X, apresentado pela Figura 4.27, confirmando que houve a cristalização do cloreto de mercúrio no processo de secagem das nanofibras de celulose adsorvida com mercúrio, pois os picos descrevem a presença dos mesmos. A amostra de CNF com adsorção de magnésio não apresentou contaminantes devido a sua baixa concentração.

[!htb]

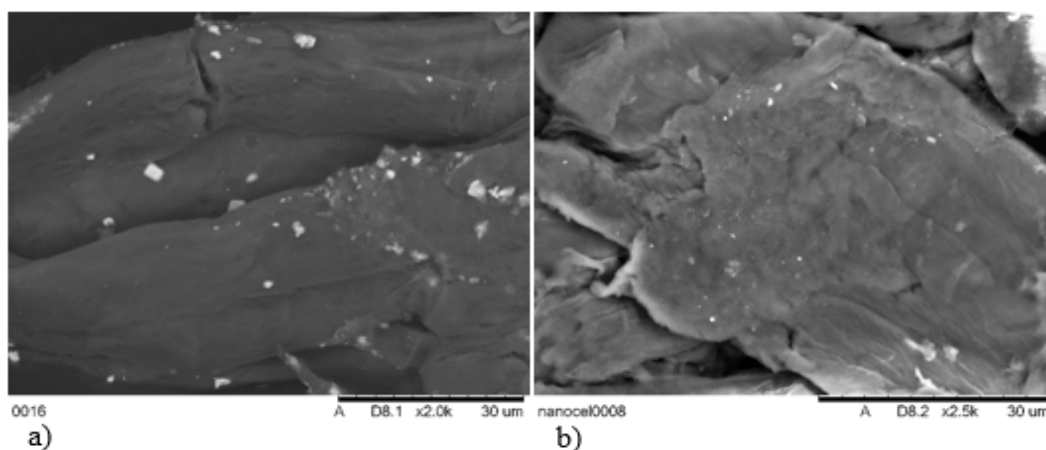


Figura 4.24: Imagens de MEV antes da dupla lavagem a 5000rpm em centrífuga depois da adsorção de a) mercúrio (2000x) e b) cobalto (2500x).

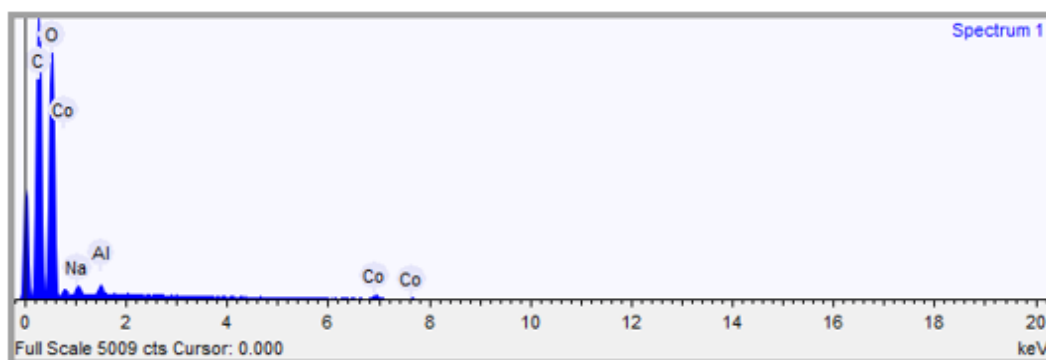


Figura 4.25: Espectro de EDS da amostra de CNF-Co antes da lavagem prévia.

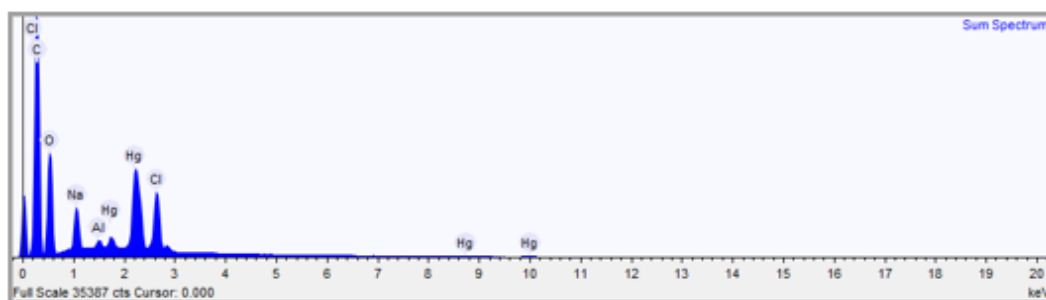


Figura 4.26: Espectro de EDS para amostra de CNF-Hg sem lavagem prévia.

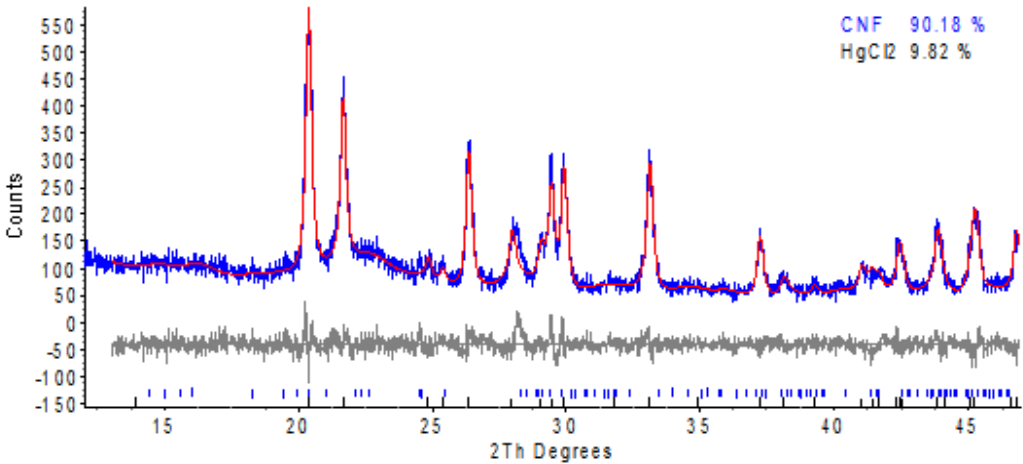


Figura 4.27: Difração de raios-X para CNF-Hg antes da lavagem prévia.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1721436/CA

Tabela 4.10: Fração atômica para os espectros das Figuras 41 e 42, resultados qualitativos.

Elemento	CNF-Co:	CNF-Hg:
	Fração atômica (%)	Fração atômica (%)
Carbono	68,860	51,393
Oxigênio	26,680	47,597
Sódio	1,641	0,427
Alumínio	0,188	0,207
Cobalto	—	0,376
Cloro	1,682	—
Magnésio	0,949	—

5 Conclusão

- ▷ O AFM foi realizado para a amostra de CNF através da técnica de deposição *dropcoating*, pois quando se utilizou o *spincoating* as nanopartículas presentes no suporte eram carregadas por conta da alta força centrífuga.
- ▷ Após o processo de funcionalização e sonicação, as nanofibras apresentaram uma espessura entre 2 e 8nm.
- ▷ Pelo fato da reação ocorrer em meio básico (mantido com NaOH) e possuir hipoclorito de sódio (NaClO) como reagente, as superfícies das nanofibras possuem grande quantidade de sódio adsorvido no grupo carboxilato e, se não realizada uma lavagem severa, cristais de NaCl permanecem incrustados nas superfícies da CNF, como subproduto da reação de funcionalização. Quando posta em contato com metais dissolvidos em meio aquoso, se observa que há adsorção dos metais em estudo na superfície da CNF, sendo que para o metal cobalto II, houve uma substituição da maioria dos íons de sódio presentes na superfície das nanofibras após a reação de funcionalização, sugerindo uma alta afinidade entre os três metais, em especial ao metal de cobalto.
- ▷ A matéria prima utilizada foi P.A. α – *celulose*, com alto índice de cristalinidade, portanto, sua cristalinidade não foi alterada, nem seu tamanho de cristalito (valores próximos nos resultados do ajuste de Rietveld do software TOPAS) com resultados de 4,4nm para celulose e 4,7nm para CNF, a alteração foi observada no tamanho das fibras de celulose, resultando em uma fibra de tamanho nanométrico.
- ▷ Devido à funcionalização no carbono 6 do monômero de celulose, picos correspondentes aos grupos carboxilatos ficaram mais proeminentes, no comprimento de onda 1611cm^{-1} , uma vez que os grupos adicionados se encontram adsorvidos com íons de sódios, devido ao hidróxido de sódio adicionado à solução reacional. Porém, quando se adiciona outros metais com número de coordenação diferentes do íon de sódio, os picos na região do carboxilato se alteram demonstrando uma substituição dos mesmos. Além disso, há pequenas alterações nas distorções glicosídicas

da CNF quando comparada a sua matéria prima, sugerindo uma quebra das mesmas, resultando na redução no tamanho da cadeia polimérica celulótica.

- ▷ A medida do potencial zeta apresentou valores negativos, com mínimo valor obtido na ordem de -27,3mV, devido ao grupo carboxilato presente na superfície das nanofibras de celulose, fazendo com que permaneça dispersa em meio aquoso em determinadas faixas de pH e quando a solução possui pH igual a 6, se torna mais propício para adsorção de cátions.
- ▷ Quando amostras de α -celulose e CNF foram submetidas a ensaios de termogravimetria, comportamentos diferentes foram observados. A matéria prima se degradou com somente um degrau e um único pico de máxima degradação (início de degradação em 163°C e pico em 350°C) e, a CNF, por sua vez, apresentou dois picos de degradação máxima (início de degradação 195°C e picos de máxima degradação sendo em 238°C e 316°C), explicados pela presença dos grupos carboxilato, pois gera uma instabilidade eletrônica diminuindo sua estabilidade térmica. O mesmo se observa quando a CNF é submetida a adsorção de metais como cobalto, magnésio e mercúrio. CNF-Mg e CNF-Hg alteram o início da degradação e o CNF-Co, por sua vez, altera o perfil de degradação térmica, apresentando somente um pico de máxima degradação térmica (observado em uma temperatura de 333°C). Tal fato pode ser explicado pela forma que o cobalto se coordena na superfície das nanofibras, sugerindo uma coordenação com carboxalito e com o álcool não reagido presente no carbono 6.
- ▷ Após calculada as energias de ativação e ordem de reação, é possível se observar que as diferentes taxas de aquecimento não alteram nem a energia de ativação e nem a ordem de reação para a celulose e a CNF, apresentando um valor médio de 67kJ/mol e, 35,5kJ/mol (pico 1) e 45kJ/mol (pico 2), respectivamente. Porém, quando se analisa as nanofibras de celulose com metais adsorvidos há alteração significativa das energias de ativação para cada taxa de aquecimento, variando de 102kJ/mol para menor taxa de aquecimento e 75kJ/mol para maior taxa (analisando o cobalto na superfície das fibras). Enquanto para a presença de mercúrio da superfície das nanofibras tem-se uma variação para o primeiro pico de 14kJ/mol (menor taxa) e 23kJ/mol (maior taxa), e para segundo pico 67kJ/mol (menor taxa) e 58kJ/mol (maior taxa).

- ▷ Os processos de adsorção para os diferentes metais apresentaram alta taxa de remoção dos mesmos, sendo superior a 80% (CNF-Hg), próximo de 100% (CNF-Mg) e em torno de 90% (CNF-Co), uma vez que seu máximo valor adsorvido se alcança em apenas 30min. Além disso, cobalto II permanece presente na superfície nas nanofibras, sendo comprovadas por ICP-MS com ablação a laser.

6

Trabalhos futuros

Sugere-se que para trabalhos futuros os seguintes tópicos sejam considerados:

- ▷ Realizar a dissolução do hidróxido de magnésio em temperaturas em torno de 60°C, com o objetivo de se obter uma solução mais concentrada e observar o poder de adsorção das nanofibras de celulose, uma vez que a mesma apresentou grande adsorção do cátion em questão.
- ▷ Realizar ensaios de ICP-MS com ablação a laser com o objetivo de quantificar a concentração dos íons presentes na superfície das amostras, como técnica complementar aos dados obtidos durante o presente trabalho.
- ▷ Plotar uma curva de adsorção para os metais de mercúrio e magnésio, de forma semelhante ao cobalto, para se analisar a redução da concentração dos mesmos em determinados intervalos de tempo.
- ▷ Gerar novos dados de FT-IR minimizando a interferência das pastilhas de KBr associadas a opacidade das amostras.
- ▷ Utilizar uma amostra de efluente proveniente da indústria, que trabalhe com certa quantidade de algum dos metais estudados, afim de se aproximar de um ambiente real, comparando com os valores estabelecidos nas resoluções do CONAMA.
- ▷ Variar a concentração de metais com a quantidade de CNF colocada em contato com a solução.

Referências bibliográficas

- [1] ONU. **Poluição causa 12,6 milhões de mortes por ano, alerta agência ambiental da onu.** Organização das Nações Unidas. Departamento de Meio Ambiente - ONU, 2017. Acesso em: Junho de 2019.
- [2] MORAIS, J. P. S., FIGUEIRÊDO, M. C. B., ROSA, M. F., ASSIS, O. B. G., MATTOSO, L. H. P.. **Direito Ambiental.**, chapter 3. Direito Ambiental aplicado à Nanotecnologia, p. 415–434. Embrapa, 2015. Acesso em: Abril de 2018.
- [3] NECHYPORCHUK, OLEKSANDR AND BELGACEM, MOHAMED NA-CEUR AND BRAS, JULIEN. **Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances.** Industrial Crops and Products, 93:2–25, 2016.
- [4] HABIBI, YOUSSEF AND LUCIA, LUCIAN A. AND ROJAS, ORLANDO J.. **Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications.** Chemical Reviews, 110:3479—3500, 2010.
- [5] EICHHORN, S. J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., MARCOVICH, N. E., CAPADONA, J. R., ROWAN, S. J., WEDER, C., THIELEMANS, W., ROMAN, M., RENNECKAR, S., GINDL, W., VEIGEL, S., KECKES, J., YANO, H., ABE, K., NOGI, M., NAKAGAITO, A. N., MANGALAM, A., SIMONSEN, J., BENIGHT, A. S., BISMARCK, A., BERGLUND, L. A., PEIJS, T.. **Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites.** 17:19–30, 2010.
- [6] CIOLACU, D., POPA, V.. **Cellulose [sic] Allomorphs : Structure, Accessibility and Reactivity.** Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010.
- [7] ISOGAI, AKIRA AND SAITO, TSUGUYUKI AND FUKUZUMI, HAYAKA. **TEMPO-oxidized cellulose nanofibers**, 2011.
- [8] SIRÓ, I.; PLACKETT, D.. **Microfibrillated cellulose and new nano-composite materials: A review**, 2010.
- [9] RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W., LIM, T., MA, Z.. **An Introduction To Electrospinning And Nanofibers.**, chapter 1. Intro-

- duction., p. 1–21. World Scientific Publishing Co. Pte. Lda., Singapura, 2005. Acesso em: Março de 2018.
- [10] WANG, Q. Q. AND ZHU, J. Y. AND GLEISNER, R. AND KUSTER, T. A. AND BAXA, U. AND MCNEIL, S. E.. **Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation.** Cellulose, 19:1631–1643, 2012.
- [11] IWAMOTO, S. AND NAKAGAITO, A. N. AND YANO, H.. **Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites.** Applied Physics A: Materials Science and Processing, 89:461–466, 2007.
- [12] WANG, BEI AND SAIN, MOHINI. **Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers.** Composites Science and Technology, 67:2521—2527, 2007.
- [13] TURBAK, A.F., SNYDER, F.W., SANDBERG, K.R.. **Microfibrillated cellulose.**, 1983.
- [14] GEA. **Homogeneizador niro soavi.** Laboratory Homogenizers. , 2018. Acesso em: Fevereiro de 2018.
- [15] CHAKRABORTY, AYAN AND SAIN, MOHINI AND KORTSCHOT, MARK. **Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing.** Holzforschung, 59:102–107, 2005.
- [16] HASSAN, MOHAMMAD L. AND HASSAN, ENAS A. AND OKSMAN, KRISTIINA N.. **Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites.** Journal of Materials Science, 46:1732–1740, 2011.
- [17] NAKAGAITO, A. N. AND YANO, H.. **The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites.** Applied Physics A: Materials Science and Processing, 78:547–552, 2004.
- [18] HO, THAO THI THU AND ABE, KENTARO AND ZIMMERMANN, TANJA AND YANO, HIROYUKI. **Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion.** Cellulose, 22:421–433, 2015.
- [19] KLEMM, DIETER AND KRAMER, FRIEDERIKE AND MORITZ, SEBASTIAN AND LINDSTRÖM, TOM AND ANKERFORS, MIKAEL AND GRAY,

- DEREK AND DORRIS, ANNIE. **Nanocelluloses: A new family of nature-based materials**, 2011.
- [20] JOZALA, ANGELA FAUSTINO AND LOPES, ANDRÉ MORENI. **Produção de celulose bacteriana: uma nova tendência**. Technical report, 2014.
- [21] MIKKELSEN, D. AND FLANAGAN, B. M. AND DYKES, G. A. AND GIDLEY, M. J.. **Influence of different carbon sources on bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus* strain ATCC 53524**. *Journal of Applied Microbiology*, 107:576–583, 2009.
- [22] LIIMATAINEN, HENRIKKI AND VISANKO, MIIKKA AND SIRVIÖ, JUHO AND HORMI, OSMO AND NIINIMÄKI, JOUKO. **Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment**. *Cellulose*, 20:741–749, 2013.
- [23] WÅGBERG, LARS AND DECHER, GERO AND NORGREN, MAGNUS AND LINDSTRÖM, TOM AND ANKERFORS, MIKAEL AND AXNÄS, KARL. **The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes**. *Langmuir*, 24:784–795, 2008.
- [24] AULIN, CHRISTIAN AND AHOK, SUSANNA AND JOSEFSSON, PETER AND NISHINO, TAKASHI AND HIROSE, YASUO AND ÖSTERBERG, MONIKA AND WÅGBERG, LARS. **Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures - Their surface properties and interaction with water**. *Langmuir*, 25:7675–7685, 2009.
- [25] EYHOLZER, CH AND BORDEANU, N. AND LOPEZ-SUEVOS, F. AND RENTSCH, D. AND ZIMMERMANN, T. AND OKSMAN, K.. **Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form**. *Cellulose*, 17:19–30, 2010.
- [26] TEODORO, KELCILENE B. R. AND TEIXEIRA, ELIANGELA DE M. AND CORRÊA, ANA C. AND DE CAMPOS, ADRIANA AND MARCONCINI, JOSÉ M. AND MATTOSO, LUIZ H. C.. **Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração**. *Polímeros*, 21:280–285, 2011.
- [27] TEIXEIRA, ELIANGELA DE M AND DE OLIVEIRA, CAUÊ R AND MATTOSO, LUIZ H C AND CORRÊA, ANA C AND PALADIN, PRISCILA D. **Nanofibras de Algodão Obtidas sob Diferentes Condições de Hidrólise Ácida Cotton Nanofibers Obtained by Different Hydrolytic Acid Conditions**. Technical report, 2010.

- [28] TAIPINA, M. O.. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície.** Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- [29] SAITO, TSUGUYUKI AND KIMURA, SATOSHI AND NISHIYAMA, YOSHIHARU AND ISOGAI, AKIRA. **Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose.** *Biomacromolecules*, 8:2485–2491, 2007.
- [30] ÁVILA, H. M. FELDMANN, E. M. PLEUMEEKERS, M. M. NIMESKERN, L. KUO, W. JONG, W. C. SCHWARZ, S. MÜLLER, R. HENDRIKS, J. ROTTER, N. VAN OSCH, G. J. V. M. STOK, K. S. GATENHOLM, P.. **Novel bilayer bacterial nanocellulose scaffold supports neocartilage formation in vitro and in vivo.** *Biomaterials*, 44:122–133, 2015.
- [31] MARKSTEDT, KAJSA AND MANTAS, ATHANASIOS AND TOURNIER, IVAN AND MARTÍNEZ ÁVILA, HÉCTOR AND HÄGG, DANIEL AND GATENHOLM, PAUL. **3D bioprinting human chondrocytes with nanocellulose-alginate bioink for cartilage tissue engineering applications.** *Biomacromolecules*, 16:1489–1496, 2015.
- [32] MAHFOUDHI, NORHENE AND BOUFI, SAMI. **Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review.** *Cellulose*, 24:1171—1197, 2017.
- [33] MADIVOLI, E AND KARERU, P AND GACHANJA, A AND MUGO, S AND MURIGI, M AND KAIRIGO, P AND KIPYEGON, CHERUIYOT AND MUTEMBEI, J AND NJONGE, F. **Adsorption of Selected Heavy Metals on Modified Nano Cellulose.** *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 12:1–9, 2016.
- [34] GOMES R. F. AZEVEDO A. C. N. VAZ M. G. SILVA D. S. RODRIGUES F. H. A.. **Utilização de hidrogéis nanocompósitos de amido enxertado com poli (acrilato de sódio) e nanowhiskers de celulose para remoção de corante azul de metileno.** CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21:7918–7926, 2014.
- [35] MONDAL, SUBRATA. **Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials,** 2017.
- [36] EYHOLZER, C. AND BORGES DE COURAÇA, A. AND DUC, F. AND BOURBAN, P. E. AND TINGAUT, P. AND ZIMMERMANN, T. AND MÅN-SON, J. A.E. AND OKSMAN, K.. **Biocomposite hydrogels with car-**

- boxymethylated, nanofibrillated cellulose powder for replacement of the nucleus pulposus. *Biomacromolecules*, 12:1419–1427, 2011.
- [37] WILLGERT, M. AND LEIJONMARCK, S. AND LINDBERGH, G. AND MALMSTRÖM, E. AND JOHANSSON, M.. Cellulose nanofibril reinforced composite electrolytes for lithium ion battery applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2:13556—13564, 2014.
- [38] BENINI, K. C. C. C.. **Compósitos de nanocelulose/PHBV: Manta microfibrilica por eletrofição.** Tese de doutorado em engenharia mecânica na área de materiais, Universidade Estadual Paulista - Unesp, Guaratinguetá, 2015.
- [39] HERVY, MARTIN AND EVANGELISTI, SARA AND LETTIERI, PAOLA AND LEE, KOON YANG. Life cycle assessment of nanocellulose-reinforced advanced fibre composites. *Composites Science and Technology*, 118:154–162, 2015.
- [40] AZEREDO, HENRIETTE M.C. AND MATTOSO, LUIZ HENRIQUE C. AND AVENA-BUSTILLOS, ROBERTO J. AND FILHO, GINO CEOTTO AND MUNFORD, MAXIMILIANO L. AND WOOD, DELILAH AND MCHUGH, TARA H.. Nanocellulose reinforced chitosan composite films as affected by nanofiller loading and plasticizer content. *Journal of Food Science*, 75:1–7, 2010.
- [41] CERRO, J. C.. **Aplicação de nanoceluloses em fibras não branqueadas para obtenção de papéis.** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química na área de Ciências, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [42] NUNES, T. F. G.. **Produção, caracterização e aplicação de nanofibras de celulose.** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- [43] ALCALÁ, M. AND GONZÁLEZ, I. AND BOUFI, S. AND VILASECA, F. AND MUTJÉ, P.. All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. *Cellulose*, 20:2909–2921, 2013.
- [44] CARPENTER, ALEXIS WELLS AND DE LANNOY, CHARLES FRANÇOIS AND WIESNER, MARK R.. Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environmental Science and Technology*, 49:5277–5287, 2015.

- [45] KORHONEN, JUUSO T. AND KETTUNEN, MARJO AND RAS, ROBIN H.A. AND IKKALA, OLLI. **Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents**. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3:1813–1816, 2011.
- [46] SNYDER, ALEXANDRA AND BO, ZHENYU AND MOON, ROBERT AND ROCHET, JEAN CHRISTOPHE AND STANCIU, LIA. **Reusable photocatalytic titanium dioxide-cellulose nanofiber films**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 399:92–98, 2013.
- [47] NG, LAW YONG AND MOHAMMAD, ABDUL WAHAB AND LEO, CHOE PENG AND HILAL, NIDAL. **Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review**, 2013.
- [48] BAKER, R. W.. **Membrane technology and applications**. John Wiley e Sons Ltd., New York, 2nd edition, 2004.
- [49] OHLAND, A. L.. **Membranas de acetato de celulose com nanoestruturas inorgânicas para dessalinização de água por osmose inversa**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- [50] KONG, LINLIN AND ZHANG, DALUN AND SHAO, ZIQIANG AND HAN, BAIXIN AND LV, YUXIA AND GAO, KEZHENG AND PENG, XIAOQING.. **Superior effect of tempo-oxidized cellulose nanofibrils (tocns) on the performance of cellulose**. *Desalination*, 332:117–125, 2014.
- [51] COATES, J.. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 10815–10837, 2006.
- [52] SPEYER, R. F.. **Thermal analysis of materials**. Marcel Dekker, 1st edition, 1994.
- [53] SIRVIÖ, JUHO ANTTI AND KOLEHMAINEN, ALEKSI AND VISANKO, MIIKKA AND LIIMATAINEN, HENRIKKI AND NIINIMÄKI, JOUKO AND HORMI, OSMO E O. **Strong, self-standing oxygen barrier films from nanocelluloses modified with regioselective oxidative treatments**. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6:14384–14390, 2014.
- [54] ZHANG, JUAN AND LIU, JIANZHOU AND LI, QUANBING. **Lower bounds on eigenvalue summation for the solution of the Lyapunov matrix differential equation**. *IMA Journal of Mathematical Control and Information*, 34:987–998, 2017.

- [55] JIANG, FENG AND HSIEH, YOU LO. **Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures.** Carbohydrate Polymers, 95:32–40, 2013.
- [56] ZHANG, KAITAO AND SHEN, MINGGUI AND LIU, HE AND SHANG, SHIBIN AND WANG, DAN AND LIIMATAINEN, HENRIKKI. **Facile synthesis of palladium and gold nanoparticles by using dialdehyde nanocellulose as template and reducing agent.** Carbohydrate Polymers, 186:132–139, 2018.
- [57] DAMASIO, R. A. P.. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (cnf) e nanocristalina (cnc).** Dissertação de mestrado, Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2015.
- [58] NARWADE, VIJAYKIRAN N. AND KHAIRNAR, RAJENDRA S. AND KOKOL, VANJA. **In Situ Synthesized Hydroxyapatite—Cellulose Nanofibrils as Biosorbents for Heavy Metal Ions Removal.** Journal of Polymers and the Environment, 26:2130–2141, 2018.
- [59] DEHOFF, ROBERT. **Thermodynamics in Materials Science.** CRC Press, New York, 2nd edition, 2006.
- [60] FUKUZUMI, HAYAKA AND SAITO, TSUGUYUKI AND OKITA, YUSUKE AND ISOGAI, AKIRA. **Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose.** Polymer Degradation and Stability, 95:1502–1508, 2010.
- [61] MIRANDA, M. I.G. AND BICA, C. I.D. AND NACHTIGALL, S. M.B. AND REHMAN, N. AND ROSA, S. M.L.. **Kinetic thermal degradation study of maize straw and soybean hull celluloses by simultaneous DSC-TGA and MDSC techniques.** Thermochimica Acta, 565:65–71, 2013.
- [62] DOURADO, A. C. M.. **Estudo da pirólise lenta da madeira reciclada e avaliação do efeito oxidante de nanopartículas de Fe_2COO_4 e Co_3O_4 .** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
- [63] FERREIRA, S. A.. **Estudo do efeito da adsorção de metais alcalinos no comportamento térmico da celulose em atmosfera inerte.** Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

- [64] AHMAD, RABIA AND FAISAL, QAMER. **Formation of New Products in a Solid-Solid Reaction in the Presence of Organic Solvent Impurity**. *Current World Environment*, 1:115–124, 2006.

A

Código utilizado para o ajuste de sigmoide e cálculo de energia de ativação

```
r=8.31451;
load dadostgcnf14t.txt %Arquivo de intervalo total
load dadostgcnf14c1.txt %Arquivo de intervalo de degradação


```

```

plot(t,f,'r.',t,fcalc,'k')
legend('valores experimentais','regressão')

[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) %Validação do intervalo de degradação
plot(xexp,yexp,'rs')

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

figure(3) %Ajuste do intervalo de degradação
plot(xexps,yexps,'gs')

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

nexps = length(xexps);

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

figure(4) %Regressão linear para cálculo da Energia de Ativação
plot(xexps,yexps,'r.',xexps,ycalc,'k')
legend('Dados via ajuste sigmoide','regressão linear')

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
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
fcalc = 1./(1 + exp(-x(1) * (t - x(2))));
dfcalc = ((x(1) * exp(x(1) * (x(2) - t)))./(exp(x(1) * (x(2) - t)) + 1).^2);
d2fcalc = ((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) = fcalc(k);
    matdfdt(k,2) = t(k);
    matdfdt(k,1) = dfcalc(k);
    matd2fdt2(k,2) = t(k);
    matd2fdt2(k,1) = d2fcalc(k);
end
end

function [xs,ys]=datasmooth(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]=datasmothy(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 de taxa de perda de massa pela temperatura para celulose e CNF e com CNF e seus metais adsorvidos

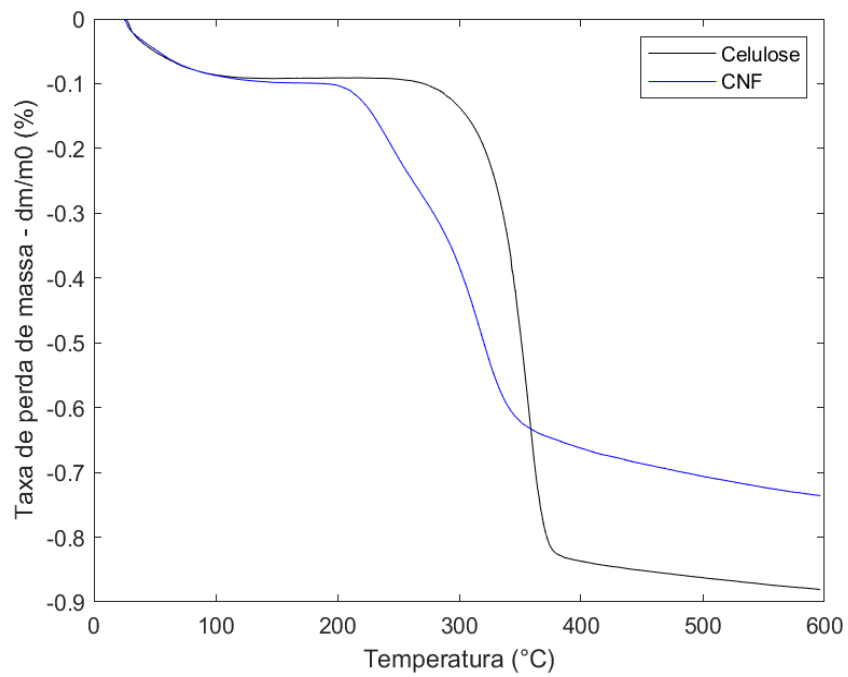


Figura B.1: Gráfico de perda de massa pela temperatura para amostras de celulose e CNF.

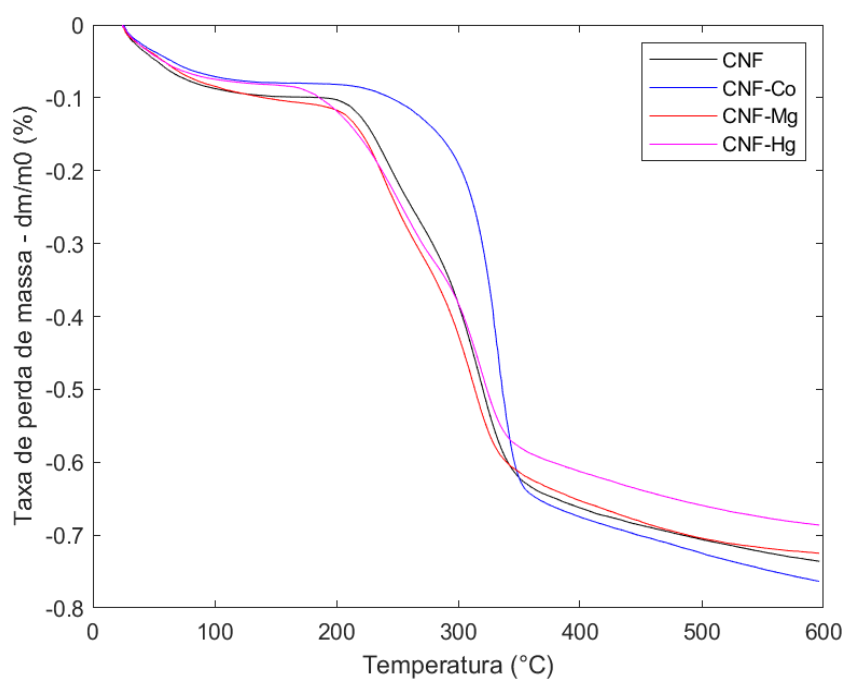


Figura B.2: Gráfico de perda de massa pela temperatura para amostras de CNF-Co, CNF-Mg e CNF-Hg comparadas com a CNF após a funcionalização.

C

Gráficos para diferentes taxas de aquecimento: caracterização da CNF

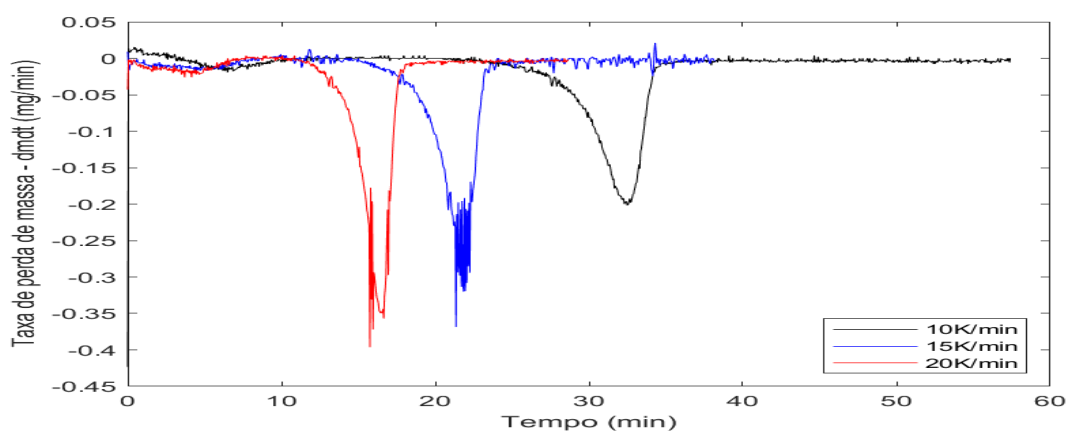


Figura C.1: Derivada primeira da perda de massa para celulose com variação na taxa de aquecimento em 10K/min, 15Kmin e 20K/min.

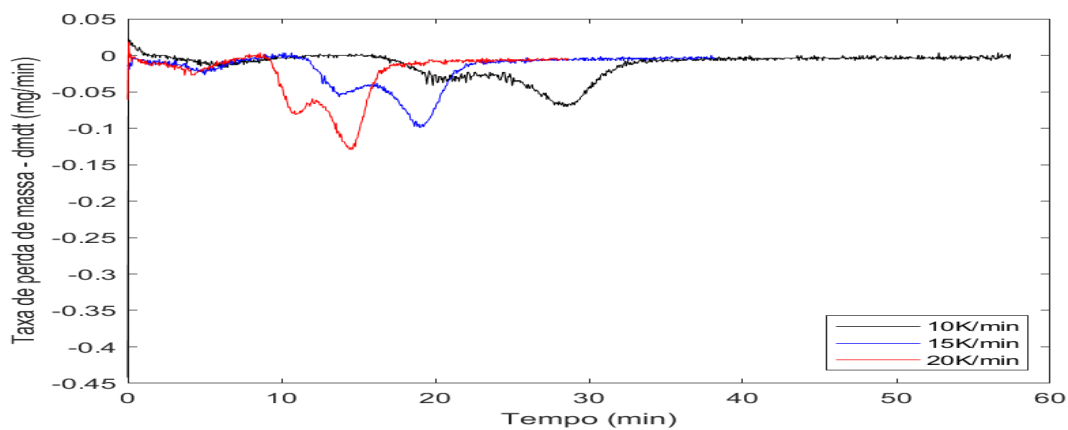


Figura C.2: Derivada primeira da perda de massa para CNF com variação na taxa de aquecimento em 10K/min, 15Kmin e 20K/min.

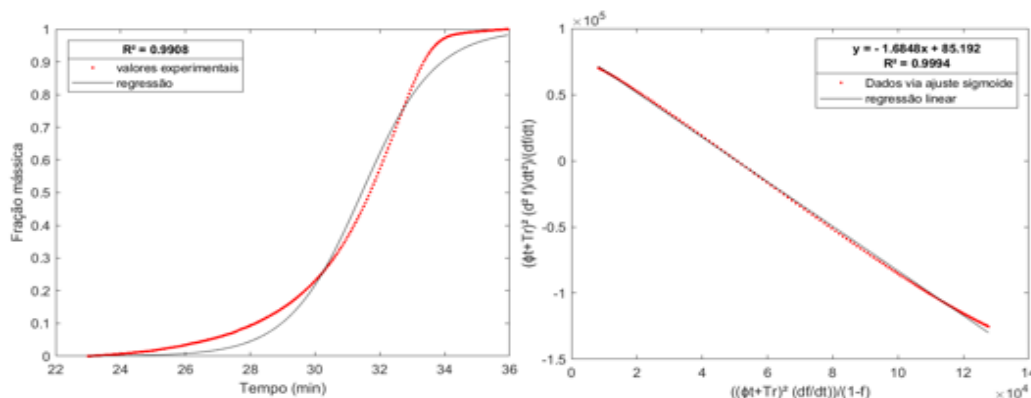


Figura C.3: Ajustes sigmoide e linear, respectivamente, para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da celulose para taxa de aquecimento de 10K/min.

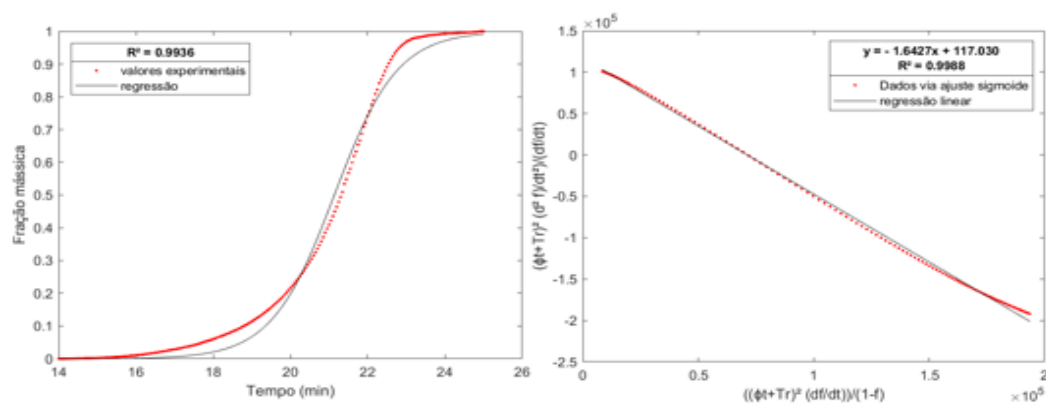


Figura C.4: Ajustes sigmoide e linear, respectivamente, para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da celulose para taxa de aquecimento de 15K/min.

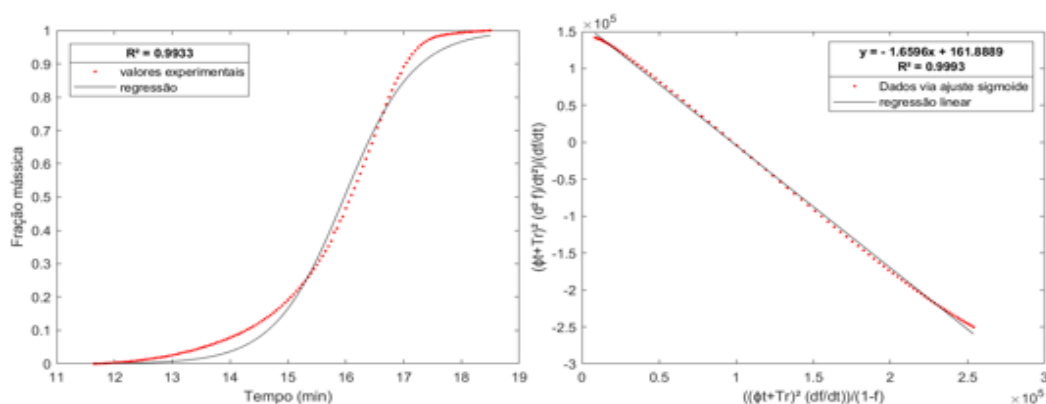


Figura C.5: Ajustes sigmoide e linear, respectivamente, para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da celulose para taxa de aquecimento de 20K/min.

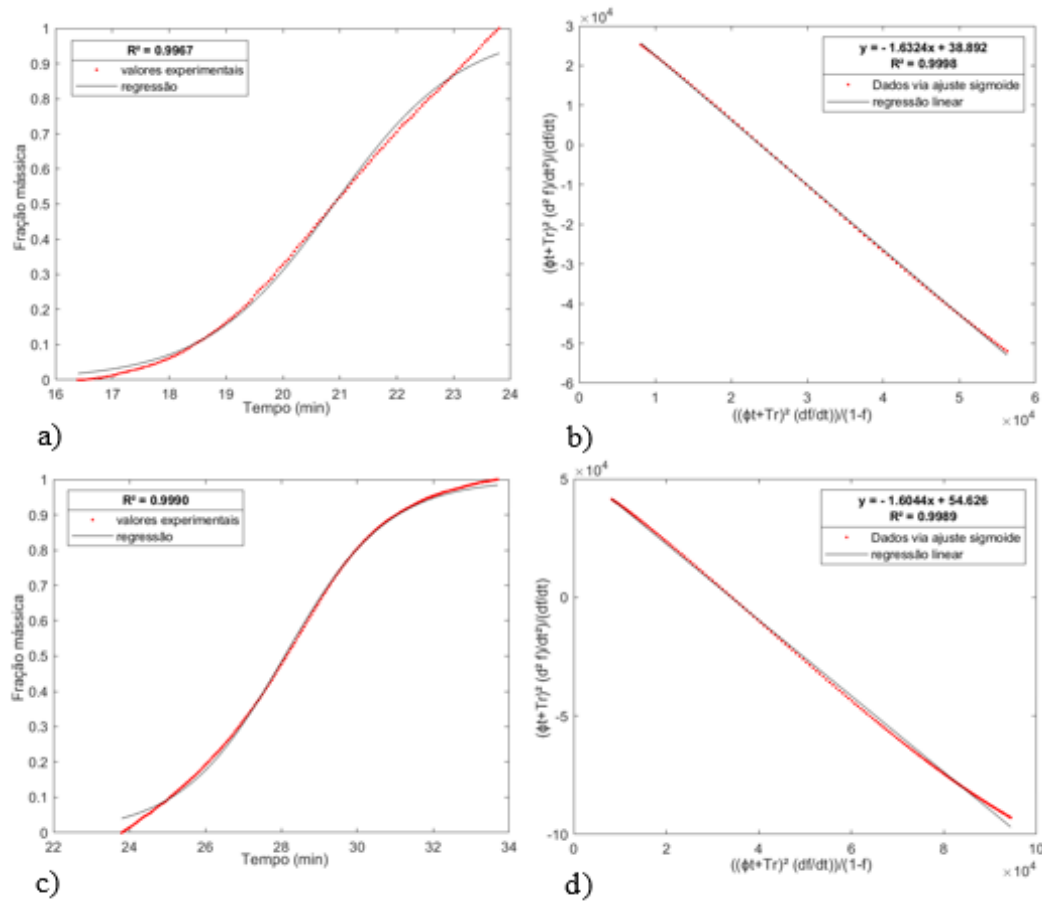


Figura C.6: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF para taxa de aquecimento de 10K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.

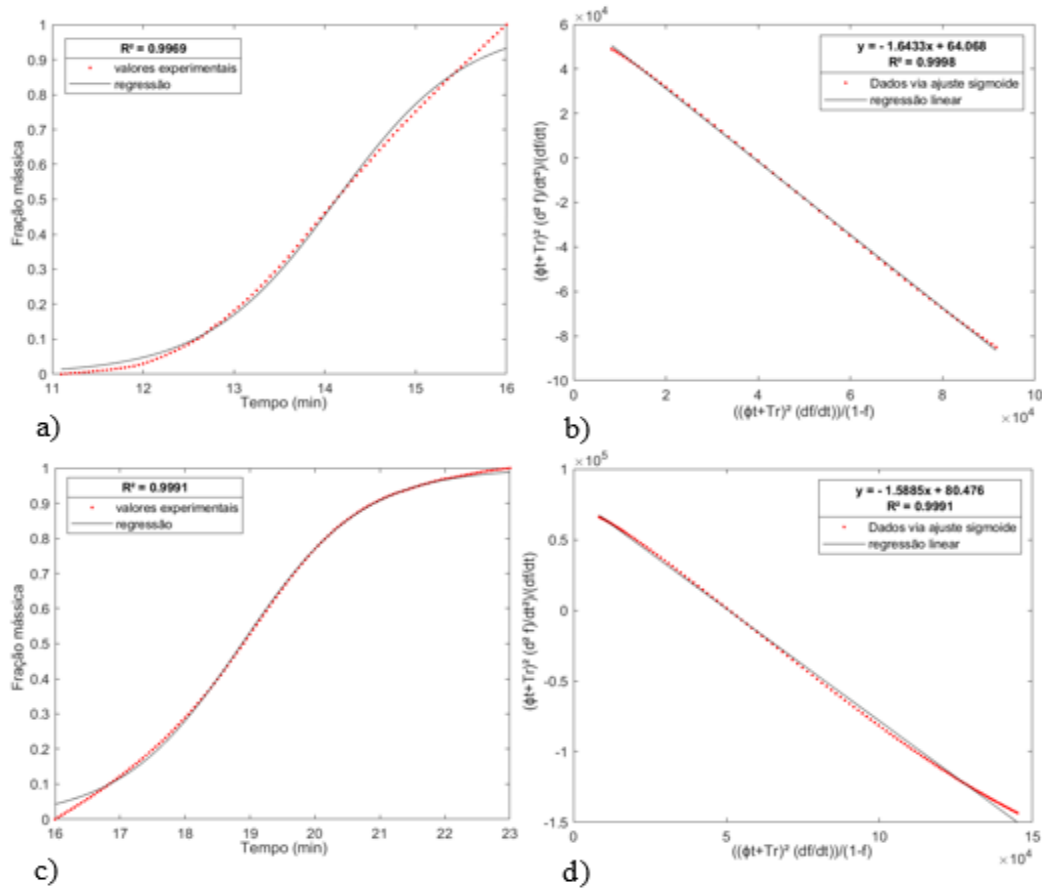


Figura C.7: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF para taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.

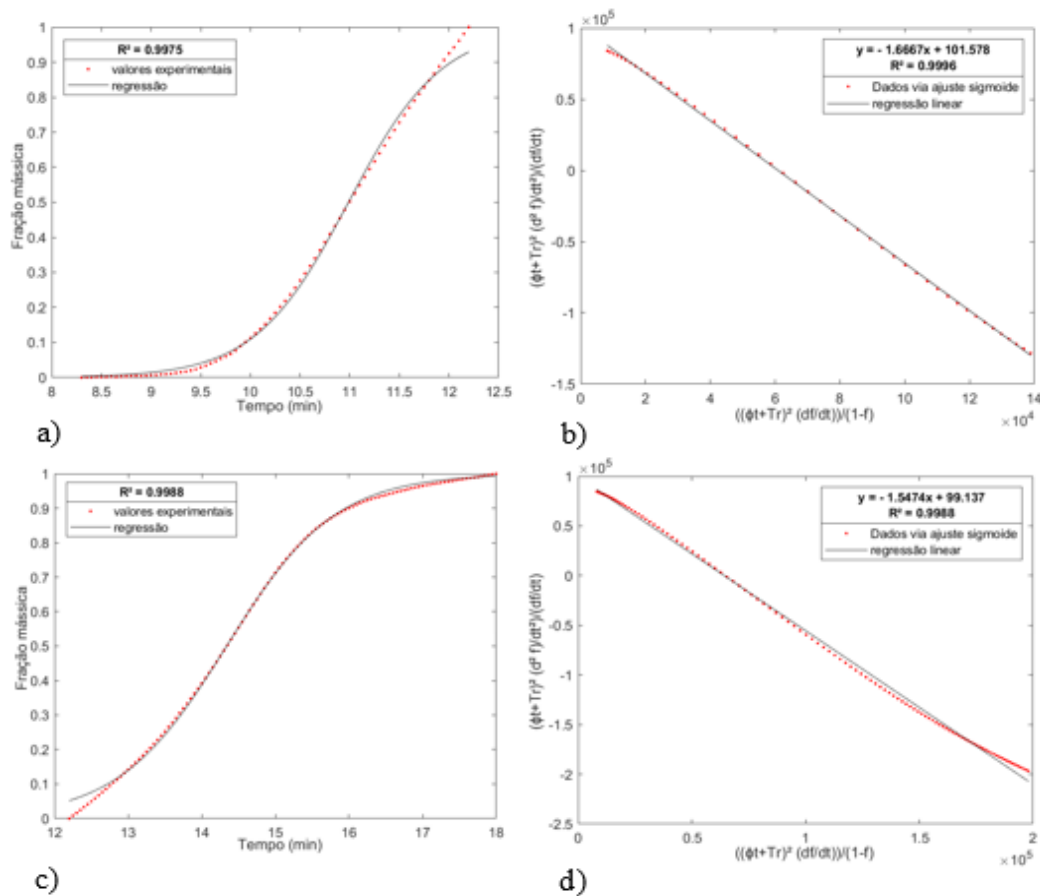


Figura C.8: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF para taxa de aquecimento de 20K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.

D

Gráficos para diferentes taxas de aquecimento: Adsorção de metais nas nanofibras da CNF

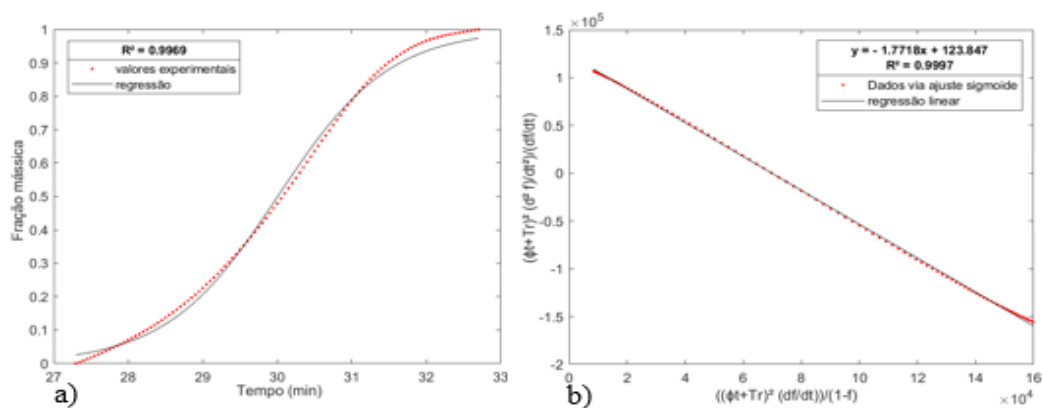


Figura D.1: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para reação de pirólise para CNF-Co a uma taxa de aquecimento de 10K/min a) sigmoide e b) linear.

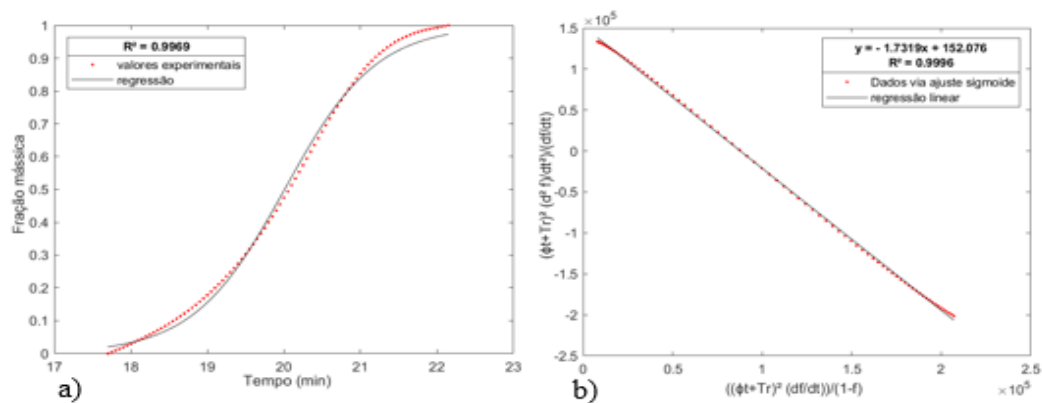


Figura D.2: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para reação de pirólise para CNF-Co a uma taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide e b) linear.

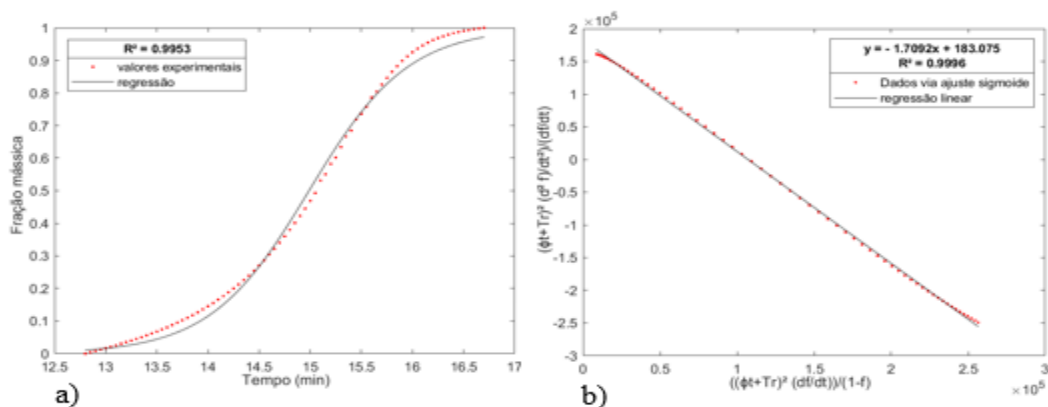


Figura D.3: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para reação de pirólise para CNF-Co a uma taxa de aquecimento de 20K/min a) sigmoide e b) linear.

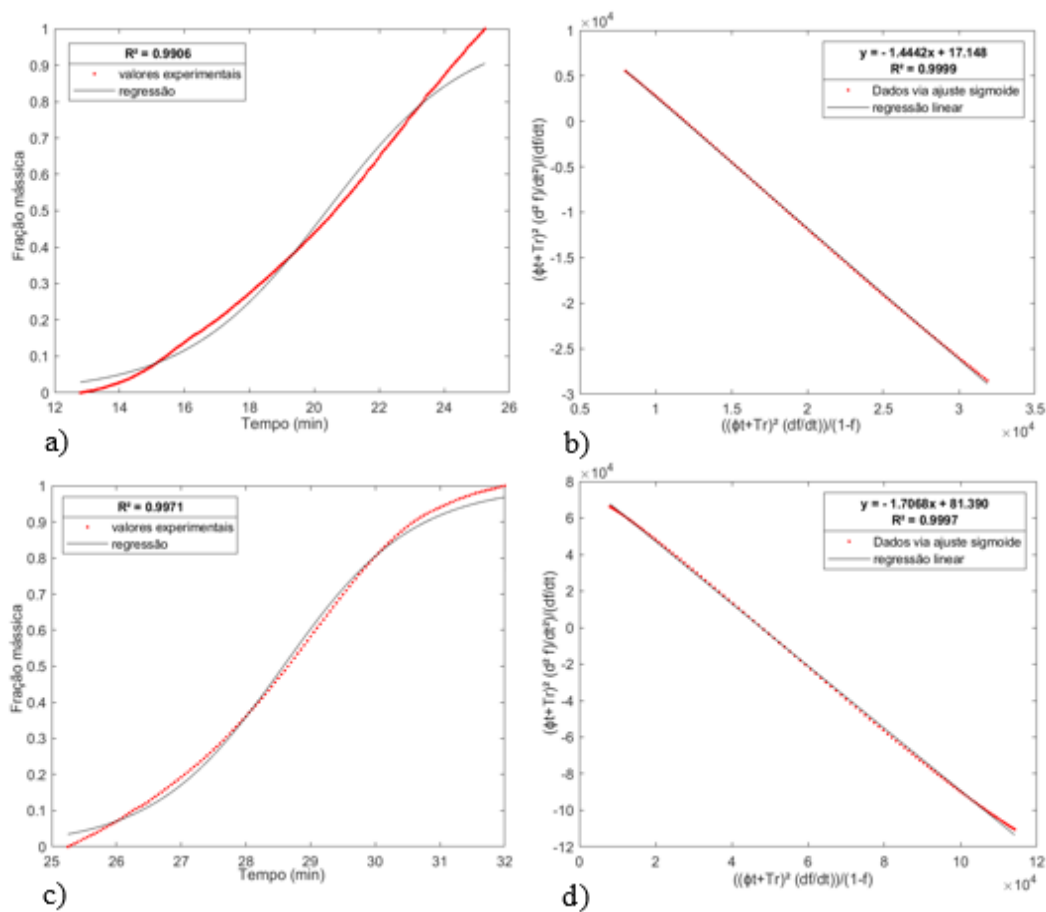


Figura D.4: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF-Hg para taxa de aquecimento de 10K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.

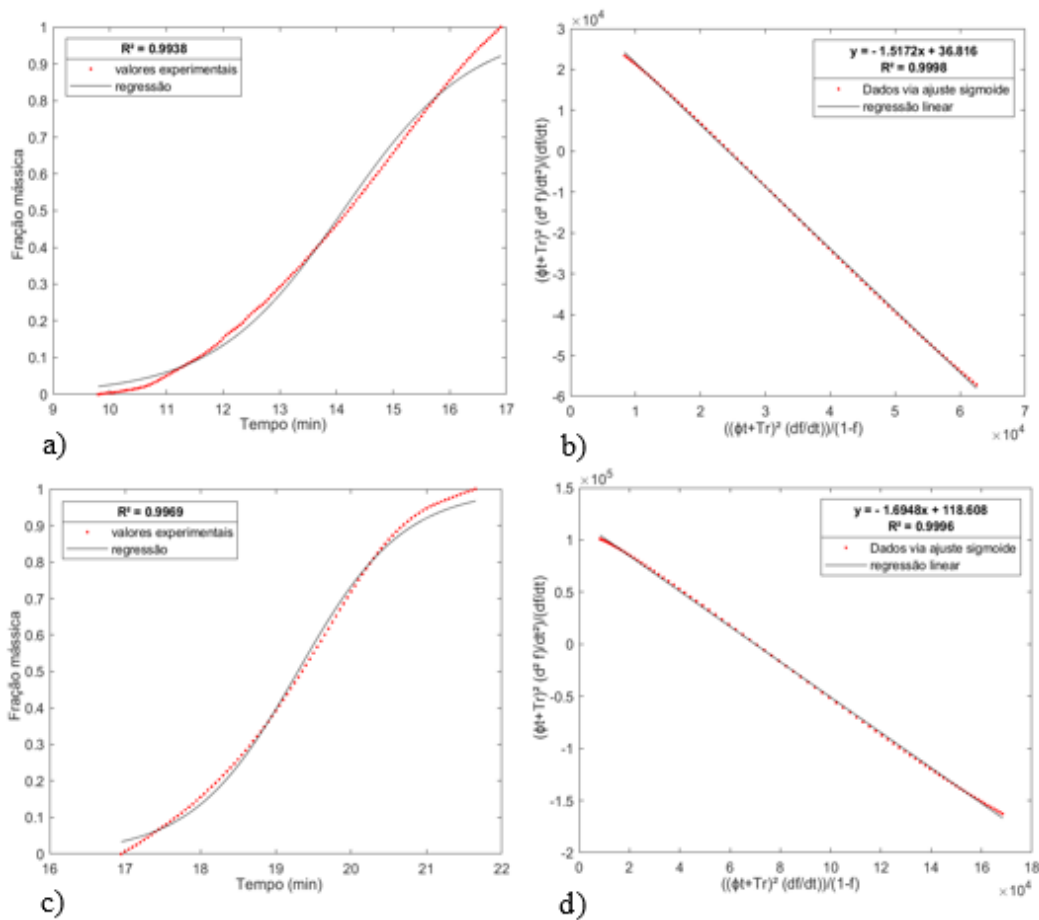


Figura D.5: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF-Hg para taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.

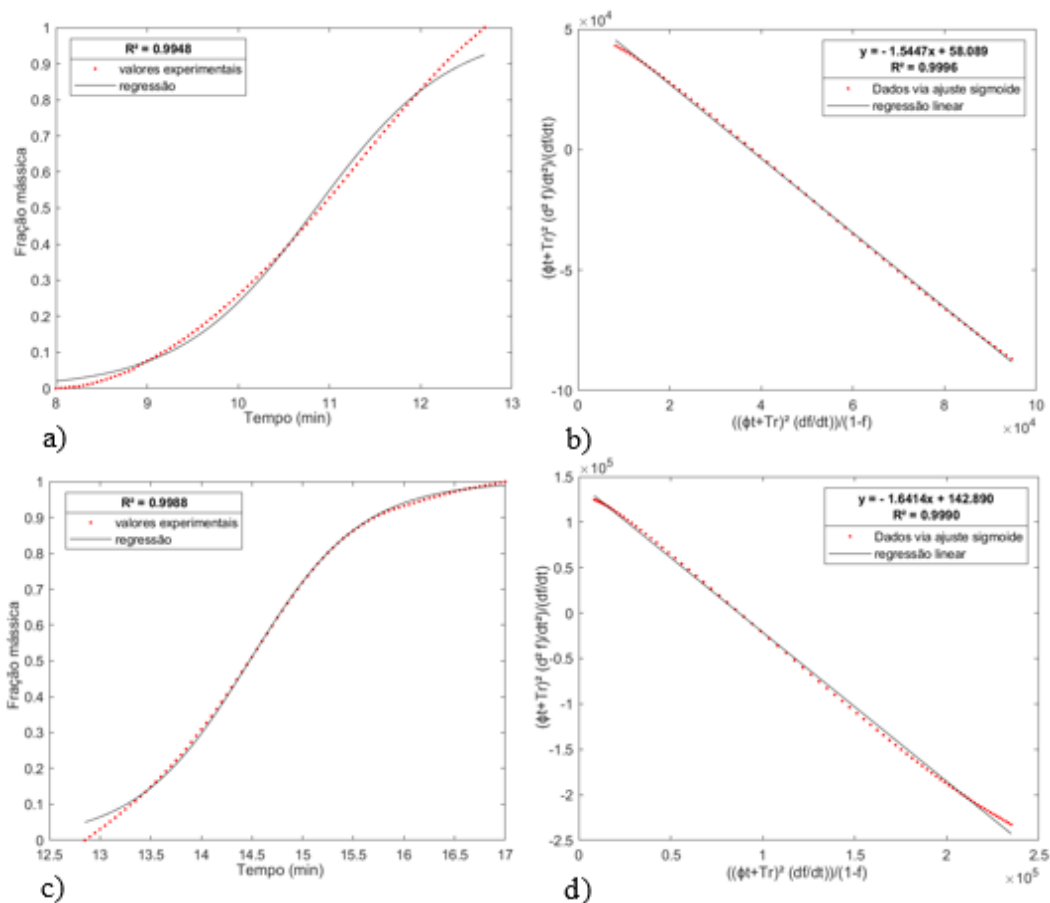


Figura D.6: Ajustes para cálculo de energia de ativação e ordem de reação para a pirólise da CNF-Hg para taxa de aquecimento de 15K/min a) sigmoide para primeiro pico, b) linear para primeiro pico, c) sigmoide para segundo pico e d) linear para segundo pico.