



Lucas Tonetti Teixeira

**Nanofibras de celulose como um template
reativo na síntese de nanomateriais avançados**

Tese de Doutorado

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

Orientador : Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira
Coorientador: Prof. Bojan Marinkovic

Rio de Janeiro
Dezembro de 2023



Lucas Tonetti Teixeira

Nanofibras de celulose como um template reativo na síntese de nanomateriais avançados

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

Prof. Rogério Navarro Correia de Siqueira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Bojan Marinkovic

Coorientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Anupama Ghosh

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Marco Aurélio Suller Garcia

UFMA

Prof. José Brant de Campos

UERJ

Rio de Janeiro, 21 de Dezembro de 2023

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

Lucas Tonetti Teixeira

Graduou-se em Engenharia Química (Universidade Federal do Espírito Santo – UFES) em 2016. Em seu mestrado (PUC-Rio, 2019), 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. Em seu doutorado, estudou a produção de nano óxidos a partir da adsorção em nanofibras de celulose.

Ficha Catalográfica

Tonetti Teixeira, Lucas

Nanofibras de celulose como um template reativo na síntese de nanomateriais avançados / Lucas Tonetti Teixeira; orientador: Rogério Navarro Correia de Siqueira; coorientador: Bojan Marinkovic. – 2023.

112 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2023.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química – Teses. 2. Engenharia de Materiais – Teses. 3. Pseudo-segunda ordem. 4. Freundlich. 5. pseudocapacitor. 6. espinélios. 7. franklinita. 8. ferrita. I. Siqueira, Rogério Navarro Correia de. II. Marinkovic, Bojan. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

À Deus, por mais uma vez, me permitir terminar uma importante etapa da minha vida.

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

Ao meu coorientador, Bojan Marinkovic, por todo conhecimento e dedicação ao presente trabalho.

Ao professor Marco Garcia, do departamento de química da UFMA, por toda ajuda e força na aplicação das amostras do presente trabalho.

Ao professor Humberto Fajardo, do departamento de química, UFOP, pelas as horas disponibilizadas para aplicação das amostras do presente trabalho.

Ao Michael Nazarkovsky, pesquisador do DEQM da PUC-Rio, por estar presente nos últimos meses como contribuinte e apoio nos estudos.

À minha mãe, meu pai e meu irmão, Regina, Marco e Gabriel, pelo incondicional apoio e confiança na realização deste sonho.

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

À minha namorada, Monica, por me apoiar e incentivar incondicionalmente em todos os momentos.

Ao meu querido amigo de infância, Wanderson e, sua esposa Tálita, por me incentivarem a continuar estudando e serem exemplos.

Aos meus amigos Nathália e Wilker por serem apoios aos momentos que precisei.

A todos os amigos e familiares que contribuíram para vencer mais uma etapa.

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 Laboratório de Difração e Espalhamento de Raios-X da PUC-Rio, por realizar as análises para caracterização de materiais.

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.

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

A todos esses, minha eterna gratidão.

Resumo

Tonetti Teixeira, Lucas; Siqueira, Rogério Navarro Correia de; Marinkovic, Bojan. **Nanofibras de celulose como um template reativo na síntese de nanomateriais avançados**. Rio de Janeiro, 2023. 112p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Devido a grande poluição do meio ambiente, diferentes estratégias devem ser tomadas para remediação ambiental. Dentre as diversas estratégias, é possível citar adsorção de cátions metálicos de soluções aquosas, adsorção de fármacos, utilização e armazenamento de energia "verde". Dito isso, o presente estudo relata a utilização das estratégias mencionadas. Portanto, foi utilizada nanofibras de celulose oxidada *via* TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-N-oxil), TCNF, para a remoção de cátions de ferro, zinco e cobalto. Sua capacidade adsorptiva para a remoção de ferro e zinco puros apresentou valores de 5902 e 5633 mg g⁻¹, respectivamente. Quando ferro e zinco removidos de uma mesma solução, a capacidade adsorptiva de TCNF foi de 5852 e 5622 mg g⁻¹. Para a adsorção de cobalto, sua concentração reduziu de 50 g L⁻¹ para 8,3 g L⁻¹. Posteriormente, as amostras de TCNF impregnadas com metais foram levadas para calcinação, com objetivo de produção de óxidos nanoestruturados. Em temperaturas a partir de 300 °C, fases de hematita são identificadas e a partir de 400 °C fases de zincita e franklinita são identificadas por ajustes de Rietveld nos difratogramas obtidos. Adicionalmente, quando calcinadas em atmosfera inerte, é possível observar o surgimento de óxidos. Além disso, todas as morfologias foram analisadas via MET e MEV, e podem ser comparadas a um nanocoral com espessuras entre 20 e 30 nm. Então, as amostras de ferrita de zinco foram aplicadas em adsorção de tetraciclina, com capacidade adsorptiva de 18 mg g⁻¹ e também como capacitor, atingindo um valor de capacitância de 2031 F g⁻¹. A amostra contendo ferrita de cobalto foi utilizada como catalisador para extração de H₂ de borohidreto e a quantidade de H₂ extraída girou em torno de 476,4 L H₂ g_{NaBH₄} g_{cat}. A energia de ativação para a reação foi calculada em torno de 57 kJ mol⁻¹. Portanto, a inovadora rota de síntese de óxidos nanoestruturados aparenta ser promissora.

Palavras-chave

Pseudo-segunda ordem; Freundlich; pseudocapacitor; espinélios; franklinita; ferrita.

Abstract

Tonetti Teixeira, Lucas; Siqueira, Rogério Navarro Correia de (Advisor); Marinkovic, Bojan (Co-Advisor). **Cellulose nanofibers as a reactive template for synthesis of advanced nanomaterials**. Rio de Janeiro, 2023. 112p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Due to significant environmental pollution, different strategies require to be implemented for environmental remediation. Among the different approaches, it is possible to cite the adsorption of metallic cations from aqueous solutions, adsorption of pharmaceuticals, and the use and storage of "green" energy. With this in mind, the present study reports the use of the mentioned strategies. Thus, oxidized cellulose nanofibers, produced *via* TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidiny-N-oxyl), TCNF, were used for the removal of iron, zinc, and cobalt cations from aqueous solution. Their adsorptive capacity for the removal of pure iron and zinc was 5902 and 5633 mg g⁻¹, respectively. When iron and zinc were removed from the same solution, the adsorptive capacity of TCNF was 5852 and 5622 mg g⁻¹, respectively. For cobalt adsorption, its concentration decreased from 50 g L⁻¹ to 8.3 g L⁻¹. Subsequently, the TCNF samples impregnated with metals were subjected to calcination to produce nanostructured oxides. At temperatures above 300 °C, hematite phases were identified, and at 400 °C, zincite and franklinite phases were identified through Rietveld refinements of the obtained diffractograms. Additionally, when calcined in an inert atmosphere, the appearance of oxides was observed. Moreover, all morphologies were analyzed via TEM and SEM, resembling a nanocoral with thicknesses between 20 and 30 nm. The zinc ferrite samples were applied to tetracycline adsorption with an adsorptive capacity of 18 mg g⁻¹ and also as a capacitor, achieving a capacitance value of 2031 F g⁻¹. The cobalt ferrite sample was used as a catalyst for hydrogen extraction from borohydride, and the amount of extracted H₂ was around 476.4 L H₂ g_{NaBH₄} g_{cat}⁻¹. The activation energy for the reaction was calculated to be approximately 57 kJ mol⁻¹. Therefore, the innovative route for the synthesis of nanostructured oxides appears to be promising.

Keywords

Pseudo-second order; Freundlich; pseudocapacitor; spinels; franklinite; ferrit.

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Objetivos	16
1.1.1	Objetivos específicos	16
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Celulose	18
2.1.1	Nanocelulose	19
2.1.1.1	Nanofibras de celulose oxidada via TEMPO (TCNF)	20
2.1.1.2	Nanocelulose utilizada como adsorvente	22
2.2	Óxidos	23
2.2.1	Aplicação dos óxidos	23
2.2.1.1	Catálise	23
2.2.1.2	Adsorção de fármacos	27
2.2.1.3	Aplicação em eletroquímica e baterias	28
3	Fundamentação teórica	30
3.1	Adsorção	30
3.1.1	Isotermas de adsorção	32
3.1.1.1	Isoterma de Langmuir	33
3.1.1.2	Isoterma de Freundlich	35
3.1.2	Cinética de adsorção	36
3.1.2.1	Pseudo-primeira ordem	37
3.1.2.2	Pseudo-segunda ordem	37
3.1.2.3	Modelo de Elovich	38
3.1.2.4	Difusão intra particular	38
4	Metodologia	40
4.1	Obtenção da TCNF	40
4.2	Adsorção de cátions metálicos na superfície da TCNF	40
4.3	Calcinação	41
4.4	Caracterização	42
4.4.1	Microscopia de Força Atômica - AFM	42
4.4.2	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	42
4.4.3	Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-OES	43
4.4.4	Análise Termogravimétrica - TGA	43
4.4.5	Difração de Raios-X	43
4.4.6	Microscopia eletrônica	44
4.4.7	Área superficial	44
4.5	Aplicação dos óxidos	44
4.5.1	Catálise	44
4.5.1.1	Produção de H ₂ a partir da oxidação de borohidreto de sódio (NaBH ₄)	44

4.5.2	Adsorção da Tetraciclina - TC	46
4.5.3	Supercapacitância	46
5	Resultados e Discussões	49
5.1	AFM	49
5.2	FTIR	50
5.3	Adsorção	51
5.3.1	Cinética de adsorção	51
5.3.2	Isotermas de adsorção	55
5.4	Produção de óxidos nanoestruturados	57
5.4.1	Análise termogravimétrica	57
5.4.2	DRX	61
5.4.3	Microscopia Eletrônica	65
5.5	Aplicações dos óxidos	69
5.5.1	Obtenção de H ₂ <i>via</i> borohidreto	70
5.5.2	Adsorção da Tetraciclina (TC)	73
5.5.3	Capacitância	75
6	Conclusões	78
7	Trabalhos futuros	81
	Referências bibliográficas	82
A	DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@Zn calcinadas	94
B	DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@Fe calcinadas	99
C	DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@Fe calcinadas	104
D	DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@FeCo/Fe/Zn/FeZn109	
E	Ajuste para cálculo de energia de ativação da extração de H₂ a partir de borohidreto de sódio	111
F	Adsorção de N₂ para amostras de Fe₂O₃, ZnO e ZnFe₂O₄	112

Lista de figuras

Figura 2.1	Estrutura molecular do dímero de celulose, podendo ser repetido n vezes.	18
Figura 2.2	Reação de oxidação do carbono primário do carbono C6 do monômero de celulose, catalisado por TEMPO, em pH alcalino (10-11). Fonte: adaptado de [29]	21
Figura 2.3	AFM de uma amostra de CNF oxidada por TEMPO com fibras isoladas de 2 a 8 nm. Fonte: [32].	22
Figura 2.4	Esquema da diferença entre a energia necessária para uma reação com e sem catalisador.	24
Figura 2.5	Esquema de reação catalisada com várias etapas.	25
Figura 2.6	Esquema de carregamento de um capacitor a partir de uma bateria. Fonte: Adaptado de [67]	28
Figura 3.1	Esquema de adsorção para modelagem termodinâmica da isoterma de Langmuir, em que um adsorvato A se aproxima da superfície de um adsorvente, que possui sítios ativos S. Adaptado de [79].	33
Figura 3.2	Comportamento das isotermas de Langmuir e Freundlich. Adaptado de [78].	36
Figura 4.1	Espuma de níquel (a) antes sem os óxidos depositados e (b) depois dos óxidos depositados e prensada.	47
Figura 5.1	AFM da amostra de TCNF para uma área de (a) $3\mu\text{m}^2$ e (b) 740 nm^2 .	49
Figura 5.2	FTIR da amostra de celulose e TCNF.	50
Figura 5.3	Capacidade de adsorção que calculada ao longo do tempo para interação entre TCNF e cátions metálicos de ferro e zinco em (a) soluções separadas e (b) ambos na mesma solução. Obs.: Fe_{mix} e Zn_{mix} representam que estão na mesma solução.	51
Figura 5.4	Ajustes cinéticos para os modelos de (a) de primeira ordem e (b) de segunda ordem, (c) modelo de Elovich e (d) difusão intra-particular.	53
Figura 5.5	Ajustes de adsorção a uma temperatura de $23\text{ }^\circ\text{C}$, entre cátions e TCNF das isotermas de a) Langmuir e b) Freundlich.	55
Figura 5.6	Perfis de degradação térmica de amostras de TCNF com metais adsorvidos em atmosfera oxidante: a) TCNF@Zn, b) TCNF@Fe, c) TCNF@Co, d) TCNF@FeZn, e) TCNF@FeCo e f) foco no terceiro pico de DTG para a amostra de TCNF@FeCo.	58
Figura 5.7	Perfil de degradação das amostras de TCNF adsorvidas com metais em atmosfera inerte, com rampa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de N_2) TCNF@Zn, b) TCNF@Fe e c) TCNF@FeZn.	60

Figura 5.8	Imagens das amostras de Fe_2O_3 (A) varredura e (B) transmissão; ZnO (C) varredura e (D) transmissão e; ZnFe_2O_4 (E) varredura e (F) transmissão calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Adaptado de [49]	66
Figura 5.9	Imagens de MET com mapeamento elemental de EDS para (a-c) Fe_2O_3 , (d-f) ZnO e (g-i) ZnFe_2O_4 . Adaptado de [49].	67
Figura 5.10	Imagens de microscopia para amostras de ferrita de cobalto preparada a uma temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (A) varredura e (B) transmissão.	68
Figura 5.11	Imagens de MET com mapeamento elemental de EDS para ferrita de cobalto, com escala de 100 nm para todas as imagens.	69
Figura 5.12	Obtenção de gás hidrogênio a partir de borohidreto de sódio variando (a) quantidade de hidróxido de sódio, (b) quantidade do catalisador - CoFe_2O_4 , (c) quantidade de borohidreto de sódio e (d) temperatura.	71
Figura 5.13	Ajuste termodinâmico para o processo de adsorção de tetraciclina na ferrita de zinco, em isothermas de Freundlich e Langmuir.	74
Figura 5.14	Voltometria cíclica de (a) Fe_2O_3 , (b) ZnO , (c) ZnFe_2O_4 e (d) comparação entre os materiais com uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} .	76
Figura 5.15	Carga e descarga galvanostática do (a) Fe_2O_3 , (b) ZnO , (c) ZnFe_2O_4 e (d) 1000 ciclos de descarga.	77
Figura A.1	DRX da TCNF@Zn em $300\text{ }^\circ\text{C}$. Para tempo de 1 h de calcinação não foi possível realizar ajuste de Rietveld.	94
Figura A.2	DRX da TCNF@Zn em $350\text{ }^\circ\text{C}$. Para tempo de 1 h de calcinação não foi possível realizar ajuste de Rietveld.	95
Figura A.3	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em $400\text{ }^\circ\text{C}$.	96
Figura A.4	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em $450\text{ }^\circ\text{C}$.	97
Figura A.5	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em $500\text{ }^\circ\text{C}$.	98
Figura B.1	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em $300\text{ }^\circ\text{C}$.	99
Figura B.2	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em $350\text{ }^\circ\text{C}$.	100
Figura B.3	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em $400\text{ }^\circ\text{C}$.	101
Figura B.4	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em $450\text{ }^\circ\text{C}$.	102
Figura B.5	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em $500\text{ }^\circ\text{C}$.	103
Figura C.1	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em $300\text{ }^\circ\text{C}$.	104

Figura C.2	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 350 °C.	105
Figura C.3	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 400 °C.	106
Figura C.4	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 450 °C.	107
Figura C.5	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 500 °C.	108
Figura D.1	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeCo em 500 °C em atmosfera oxidante e TCNF@Fe em 750 °C em atmosfera inerte.	109
Figura D.2	Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em 750 °C e TCNF@FeZn em 550 °C para atmosfera inerte.	110
Figura E.1	Ajustes cinéticos para cálculo de Energia de Ativação em diferentes temperaturas.	111
Figura F.1	Isoterma de adsorção de N ₂ para amostra de Fe ₂ O ₃ , ZnO e ZnFe ₂ O ₄ para cálculo de área superficial.	112

Lista de tabelas

Tabela 4.1	Concentração dos solutos de precursores metálicos de ferro e zinco, com uma massa de 1 g de TCNF. [‡] Concentração utilizada para ambos os precursores.	41
Tabela 4.2	Tempos de contato e natureza da atmosfera empregada durante a calcinação. [‡] As amostras foram calcinadas de forma independentes.	42
Tabela 5.1	Parâmetros dos ajustes referentes a Figura 5.4 da interação entre cátions de Fe ²⁺ e Zn ²⁺ com a TCNF, a uma temperatura de 23 °C.	54
Tabela 5.2	Parâmetros estimados para isotermas de Langmuir e Freundlich.	55
Tabela 5.3	Temperaturas relacionadas a perda de massa das amostras de TCNF com metal impregnado em sua superfície, para atmosfera oxidante de ar sintético.	57
Tabela 5.4	Temperaturas relacionadas a perda de massa das amostras de TCNF com metal impregnado em sua superfície, para atmosfera inerte.	60
Tabela 5.5	Dados de ajuste de Rietveld para amostras contendo zinco calcinadas em atmosfera oxidante. GOF (<i>Goodness of fit</i>). ZnO COD ID 2300450, ZnS COD ID 9000107	61
Tabela 5.6	Dados de ajuste de Rietveld para amostras contendo ferro calcinada em atmosfera oxidante. GOF (<i>Goodness of fit</i>). Fe ₂ O ₃ PDF ID 04-003-2900, Fe _{1,05} S _{0,95} COD ID 1011179, FeSO ₄ ·7H ₂ O AMCSD ID 0009289.	62
Tabela 5.7	Dados de ajuste de Rietveld para amostras contendo ferro e zinco adsorvidos e calcinadas em atmosfera oxidante. GOF (<i>Goodness of fit</i>) Fe ₂ O ₃ PDF ID 04-003-2900, ZnFe ₂ O ₄ PDF ID 04-006-8036, C _{grafite} PDF ID 04-014-0362.	63
Tabela 5.8	Ajustes de Rietveld para formação de ferrita de cobalto. GOF (<i>Goodness of fit</i>) Fe ₂ O ₃ PDF ID 04-003-2900, Fe _{1,05} S _{0,95} COD ID 1011179, CoFe ₂ O ₄ PDF ID 04-016-3954.	64
Tabela 5.9	Ajuste de Rietveld para calcinação em atmosfera inerte. GOF (<i>Goodness of fit</i>) [‡] Sulfetos formados: Esfalerita e Pirrotita. γ -Fe ₂ O ₃ COD ID 9006318, Fe ₃ O ₄ COD ID 7228110.	64
Tabela 5.10	Parâmetros cinéticos obtidos para a produção de H ₂ a partir da oxidação do NaBH ₄ em meio básico empregando amostra contendo Fe e Co como catalisador heterogêneo.	72
Tabela 5.11	Parâmetros estimados para isotermas de Langmuir e Freundlich.	73

Lista de Abreviaturas

GEE – Gases de Efeito Estufa
TCNF – Celulose Nanofibrilada oxidada via TEMPO
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
MET – Microscopia de Transmissão Eletrônica
TGA – Análise Termogravimétrica
DTG – Termogravimetria Derivada
BET – Brunauer-Emmett-Teller
VC – Voltometria Cíclica
GCD – Carga e Descarga Galvanostática
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
NDAC – Nano Dialdeído Cisteína
NOR – Norfloxacino
KP – Cetoprofeno
N-RGO – Nanocompósitos de grafeno
TC – Tetraciclina
PVDF – Fluoreto de Polivinilideno
NMP – N-metil-2-pirrolidona
UP – Ultra Puro
 K_L – Constante de Langmuir

K_F – Constante de Freundlich

K_1 – Constante de pseudo primeira ordem

K_2 – Constante de pseudo segunda ordem

E_a – Energia de Ativação

DEQM – Departamento de Engenharia Química e de Materiais

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

PUC-Rio – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

UERJ – Universidade Estadual do Rio de Janeiro

UFMA – Universidade Federal do Maranhão

1

Introdução

A mudança climática tem sido um dos principais fatores de preocupação e está como um dos principais objetos de estudos entre os cientistas. Dentre os diversos fatores que ocasionam essas mudanças, é possível citar a emissão dos Gases de Efeito Estufa (GEE), proveniente de combustíveis fósseis, e a poluição de leitos hídricos, por meio do despejo incorreto de efluentes. Um dos GEE responsável pelo aquecimento global é o CO₂. Segundo levantamento realizado por Ripple e colaboradores [1], em 2008, houve uma emissão de cerca de 28 gigatoneladas de dióxido de carbono. Enquanto em 2018, a quantidade de CO₂ emitida foi em torno de 34 gigatoneladas, que, em um intervalo de 10 anos, resultou em um aumento de 17,9% nas emissões [1]. Adicionalmente, o despejo incorreto de efluentes nos leitos hídricos é o outro fator preocupante para mudanças climáticas e saúde humana. Estima-se que cerca de metade (48%) dos efluentes gerados mundialmente, não são tratados devidamente e despejados de forma incorreta. Em 2022, um levantamento realizado pelo Banco de Investimento da Europa, anualmente eram produzidos cerca de 380 bilhões de m³ de efluentes [2].

Um dos caminhos para reduzir a emissão de GEE é a produção, utilização e armazenamento de combustíveis renováveis [1,3]. Na ajuda para amenizar as mudanças climáticas, óxidos de metais de transição podem ser utilizados como catalisadores, materiais de armazenamento de energia, e como remediadores ambientais para o tratamento de efluentes [4–6]. Tais materiais têm chamado atenção devido ao seu custo e facilidade de obtenção. Sua obtenção é através de diferentes métodos, como deposição a vapor, sol-gel, condensação atômica/molecular, ablação a laser, etc., resultando em diferentes morfologias e tamanhos dos materiais sintetizados [7]. Uma vez obtido, os óxidos podem ser utilizados em diferentes aplicações. Com isso, é possível citar aplicações em hidrólise da água, biomédica, catalisador para combustíveis renováveis, adsorção de fármacos, armazenadores de energia elétrica e entre outros [8–13].

Outro tipo de material que tem despertado interesse por sua versatilidade de aplicações é a nanocelulose. Visto que pode ser obtida por diferentes métodos, sua estrutura química possibilita sua funcionalização. Devido tal característica, a nanocelulose pode ser utilizada, dentre as diversas aplicações,

como em compósitos, biomédicas e adsorção, por exemplo. Com isso, quando cátions metálicos estão presentes em soluções aquosas, seus grupos funcionais realizam interações intermoleculares, removendo os referidos cátions [14]. Portanto, seja na aplicação final (tratamento de efluentes) ou como intermediário de algum processo químico, a utilização da nanocelulose representa um importante passo na sustentabilidade do tratamento de efluentes e demais produtos.

Nesse contexto, a união dos materiais supracitados (óxidos e nanocelulose) aparenta ser um caminho inovador para a formação de materiais avançados. Logo, o atual estudo utiliza a nanocelulose para remoção de cátions metálicos de meio aquoso, como zinco, cobalto e ferro, estudando seu comportamento por meio da cinética e da isoterma. Após a adsorção, a nanocelulose é levada para a preparação de óxidos nanométricos, sendo que ela possui um papel de *template* reativo, permitindo que a morfologia resultante de óxidos seja em formato de nanocorais, específica da rota proposta.

1.1

Objetivos

Estudar uma nova rota de produção de materiais avançados, especificamente espinélios, através da utilização da nanocelulose oxidada *via* TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidínil-N-oxil), denominada TCNF (TEMPO – celulose nanofibrilada), bem como a adsorção de cátions metálicos (Zn^{2+} , Fe^{2+} e Co^{2+}) dissolvidos em solução aquosa. Além disso, é estudada aplicabilidade dos nano óxidos, sintetizados pela metodologia aqui proposta, para extração de H_2 , adsorção de tetraciclina e capacitor elétrico.

1.1.1

Objetivos específicos

- Sintetizar TCNF por oxidação utilizando TEMPO como catalisador;
- Estudar a adsorção de Fe(II), Co(II) e Zn(II) de soluções aquosa pela TCNF:
 - Estudar cinética da adsorção;
 - Estudar as isotermas da adsorção;
- Calcinar o conjunto de TCNF com metais impregnados em atmosfera oxidante (ar sintético) e em diferentes temperaturas e tempos para produção de nano óxidos, utilizando análises de termogravimetria (TGA) como base, com o objetivo de observar o aparecimento das fases de cada óxido presente;

- Calcinar o conjunto de TCNF com metais impregnados em atmosfera inerte (argônio) para estudar o efeito da presença da TCNF para analisar o mecanismo de formação dos óxidos dos metais envolvidos;
- Caracterizar os nano óxidos obtidos:
 - Através de Difrações de Raios X (DRX) para identificação das fases;
 - Morfologia das amostras por meio da microscopia de varredura (MEV), microscopia de transmissão (MET);
 - Para análise dos elementos químicos, Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) é utilizada;
 - Sua área superficial e os diâmetros de poros foram analisados pela técnica de adsorção de nitrogênio. Para o cálculo da área superficial o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregado;
- Aplicar os nano óxidos sintetizados:
 - Produção de gás hidrogênio pela hidrólise de borohidretos;
 - Adsorção de fármacos e;
 - Utilização como capacitores elétricos.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Celulose

A celulose está, certamente, entre os polímeros mais abundantes do planeta, podendo ser utilizada em diversas aplicações, entre elas, papel, higiene pessoal e entre outros. Essa abundância se dá pela quantidade de fontes em que pode ser realizada a extração, como cânhamo, linho, juta, rami, algodão, algas, fungos e árvores em geral [15, 16].

Sua estrutura química é caracterizada por dois anéis de anidrogucose. Tais anéis são conectados por uma ligação glicosídica β -1,4, com o segundo anel rotacionado em 180° em relação aos seus vizinhos. Na estrutura química da celulose, apresentado pela Figura 2.1, as hidroxilas ficam em posições equatoriais no plano da cadeia de celulose, permitindo que haja interações com as cadeias próximas, bem como com moléculas polares e/ou cátions metálicos presentes no meio em que a celulose se encontra [17]. As extremidades da cadeia de celulose podem ser de duas formas: uma extremidade que possui um grupo aldeído no carbono 1 e outra extremidade com uma hidroxila livre no carbono 4 [16].

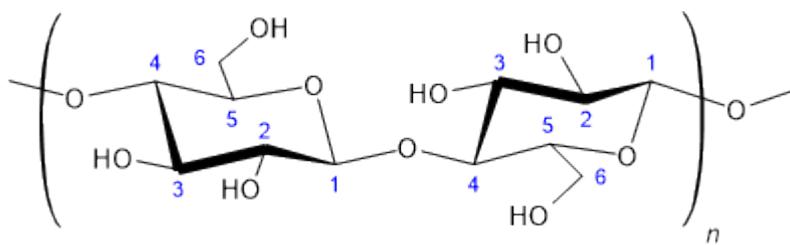


Figura 2.1: Estrutura molecular do dímero de celulose, podendo ser repetido n vezes.

Devido a descrição acima e observada na Figura 2.1, a celulose é um material insolúvel em água, sem odor, um polímero natural não tóxico e possui regiões que são cristalinas e amorfas (devido as ligações de hidrogênio intermoleculares). Além disso, suas propriedades de biocompatibilidade, alta capacidade de sorção e boa resistência mecânica faz com que a celulose seja um

material promissor em diversas áreas [18]. Um dos meios para se aumentar as propriedades de um material é aumentando sua razão área/volume, produzindo nanoestruturas. Essas nanoestruturas abrem possibilidades para exposição de grupos químicos, que por sua vez, interagem com o meio em que é adicionado. A seguir, é discutido brevemente o que ocorre quando a celulose é transformada em nanoestruturas.

2.1.1 Nanocelulose

A definição de nanomaterial é todo material que possui ao menos uma dimensão em escala nanométrica, ou seja, menor do que 100 nm [16]. Porém, como a celulose possui uma estrutura constituída por fibras alongadas, definições adicionais foram criadas devido aos diferentes materiais passíveis de serem produzidos. Tais definições são: nanocristais de celulose (CNC), também conhecida como nanowhiskers de celulose; nanocelulose bacteriana (BNC); nanofibrilas de celulose (CNF), podendo ser chamada de microfibrilas de celulose (MFC), nanofibras de celulose ou celulose nanofibrilada [16, 19]. As diferentes classes supracitadas diferem em sua morfologia. Tal diferença é resultado dos métodos de obtenção, ou seja, a morfologia depende diretamente do método de produção.

No que se refere a CNC, o primeiro registro de síntese foi em 1949, realizado por Bengt Rånby [20], que expôs as fibras de celulose a um meio reacional contendo ácido sulfúrico, variando o tempo de contato de 1 a 8 h. Os autores constataram através de MET e DRX, partículas cristalinas da celulose em dimensões nanométricas, livre ou em forma de aglomerados. Com isso, a rota de obtenção de CNC foi cada vez mais aprimorada, utilizando diferentes fontes de matéria-prima, como cascas de amoreira, obtendo-se whiskers com diâmetros entre 20 e 40 nm, conforme confirmado através de microscopia de força atômica (AFM), constatando por diferentes técnicas um grau de cristalinidade de 73% [21].

Com relação à BNC, sua produção é através da metodologia bottom-up, no qual uma bactéria *Gluconacetobacter Xylinus* constrói uma cadeia polimérica de celulose a partir de uma fonte de carbono, em um período de dias até duas semanas [22]. Diferente da celulose obtida por extração de plantas ou algas, BNC não possui contaminantes após o processo de produção, como lignina, pectina e hemicelulose [23]. Sua morfologia se difere da CNC, pois forma uma estrutura totalmente conectada, como uma rede de nanofibras de espessura em torno de 30 nm e comprimento micrométrico [22].

A CNF, por sua vez, pode ser produzida por tratamento mecânico

(homogeneização, microfluidização, trituração, entre outras) ou pré-tratamento químico, seguido de tratamento mecânico [16]. A primeira síntese mecânica da CNF foi realizada em 1983 e se obteve um material em forma de gel, com espessuras entre 20 e 100 nm, com alta capacidade de retenção de água [24]. Porém, a alta demanda energética, como alta pressão requerida (8000 psi), faz com que a produção, unicamente *via* tratamento mecânico, fosse tratada como inviável. Tal fato fez com que pesquisas passassem a realizadas para a busca de pré-tratamentos visando a diminuição do consumo energético para a produção de CNF. Portanto, o pré-tratamento químico realiza a inserção de grupos que possuem alta densidade de cargas, como carboxilatos e sulfatos. A presença dos grupos com carga, faz com que haja uma instabilidade devido a repulsão dos grupos funcionais presentes (carboxilato ou sulfato), diminuindo a interação entre as cadeias poliméricas. A consequência da repulsão entre as cargas é a diminuição da energia necessária do tratamento mecânico, resultando numa menor necessidade de energia para o tratamento mecânico [16, 19, 25, 26].

2.1.1.1

Nanofibras de celulose oxidada via TEMPO (TCNF)

Um dos pré-tratamentos utilizados para a produção de CNF é através da oxidação *via* TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidínil-N-oxil), o catalisador da reação. Anteriormente, o TEMPO foi utilizado na oxidação de álcool primário produzindo um ácido carboxílico ou carboxilato em cadeias de polissacarídeos, como amido [27, 28]. Com isso, o catalisador foi aplicado na substituição da hidroxila (álcool primário) ligada ao carbono 6, como apresentado na Figura 2.1, do dímero de celulose [29]. A Figura 2.2 apresenta a reação de adição do grupo carboxilato na oxidação do álcool primário ligada ao carbono 6. O produto obtido é denominado TCNF.

Como visto na Figura 2.2, o monômero da celulose, representado pelo componente 1, entra em reação com o catalisador TEMPO, que ao final do processo, forma um carboxilato no carbono C6 (componente 2), uma vez que a sua hidroxila foi oxidada. Para que a reação ocorresse, as quantidades de cada reagente foram calculadas levando em conta a proporção para cada grama de celulose a ser oxidada. Desta forma, para 1 g de celulose em 100 mL de água destilada, são utilizados 0,016 g (0,1 mmol) de TEMPO, 0,1 g (1 mmol) de NaBr e, após serem misturados, acrescenta-se 1,3-5,0 mmol de uma solução de 12% NaClO (com pH corrigido para 10 com 0,1 M de HCl). A reação se inicia quando as duas soluções são misturadas [30]. A reação finaliza quando o pH se torna quase que constante, então, a suspensão deve ser lavada e levada ao tratamento mecânico de um *Blender* ou um ultrassom por um tempo de 2

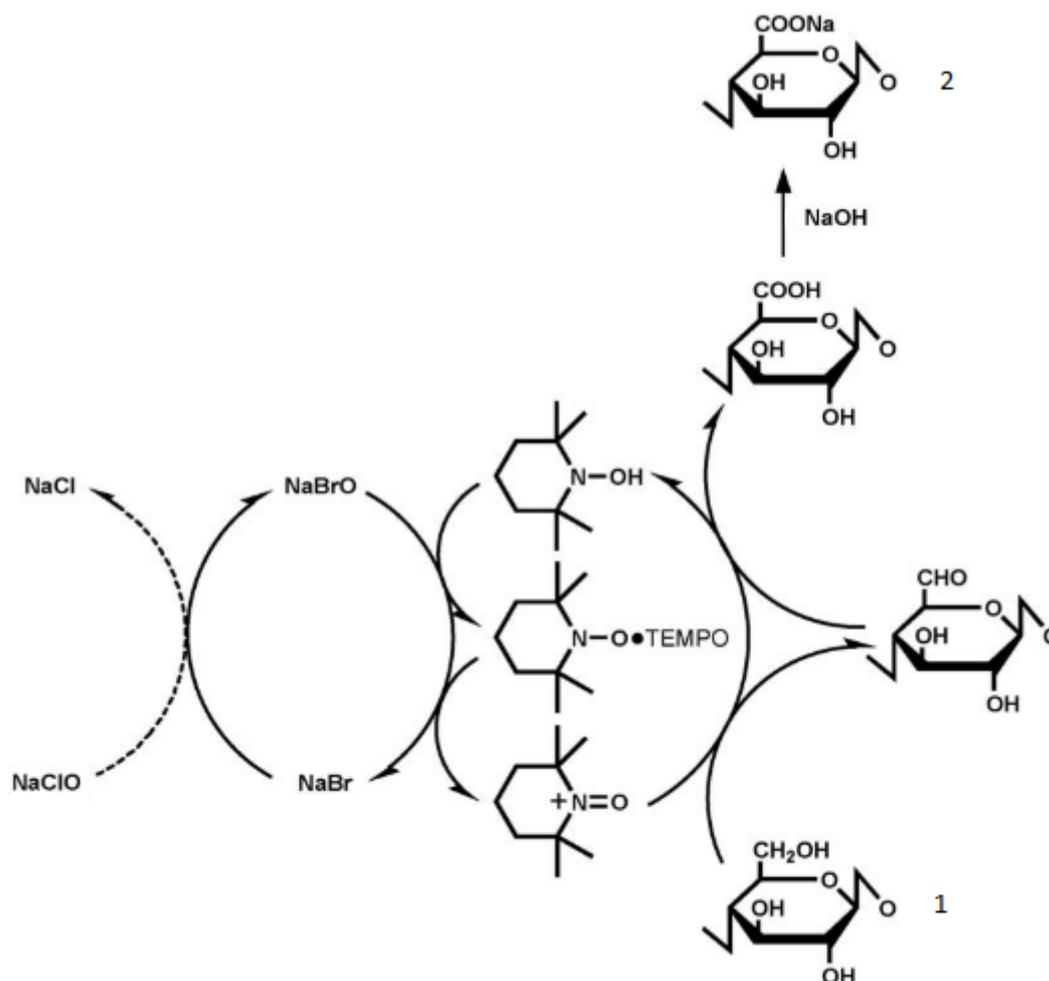


Figura 2.2: Reação de oxidação do carbono primário do carbono C6 do monômero de celulose, catalisado por TEMPO, em pH alcalino (10-11). Fonte: adaptado de [29]

a 10 min [31]. De acordo com a Figura 2.2, a participação do NaOH é para formação do sal carboxilato.

Tal rota de reação produz aglomerados de fibras, com espessuras individuais em torno de 2 a 8 nm [31, 32]. A Figura 2.3 apresenta uma imagem de AFM, no qual evidencia a morfologia dos aglomerados de TCNF.

A Figura 2.3 apresenta aglomerados como uma espécie de trança, que consiste em uma atração entre as fibras, efetivando interações intermoleculares entre os carboxilato e hidroxilas, formando os emaranhados [32]. Além disso, as nanofibras isoladas, apresentam uma espessura em torno de 5 nm com comprimento micrométrico.

Devido a concentração de grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) em sua superfície, além de sua alta área superficial, possibilitam que a TCNF seja utilizada como adsorvente em diferentes áreas, como adsorção de tintas, óleos, metais

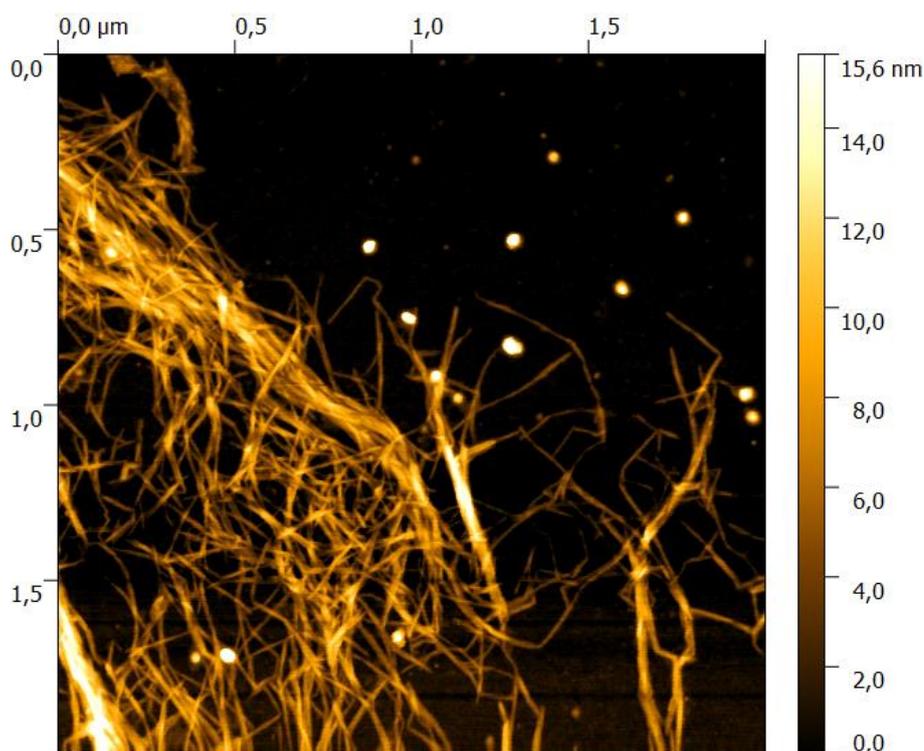


Figura 2.3: AFM de uma amostra de CNF oxidada por TEMPO com fibras isoladas de 2 a 8 nm. Fonte: [32].

entre outros [33–36].

2.1.1.2

Nanocelulose utilizada como adsorvente

A nanocelulose pode ser considerada um bom adsorvente por poder realizar interações tipo pontes de hidrogênio, van der Waals e interação com moléculas polares [37]. É possível citar a interação da nanocelulose com diversos metais, dentre eles, Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Cr(IV), além de, corantes como azul de metileno [38].

Dentre os metais, quando funcionalizada por oxidação alcalina e tratada com radical de enxofre, a nanocelulose foi testada para interação de chumbo e cádmio de solução sintética e industrial [39]. Após 90 min, aproximadamente, a adsorção se ajusta com uma isoterma de Langmuir, com máxima capacidade de adsorção sendo de 1,16 e 0,082 mmol g⁻¹ para Pb(II) e Cd(II), respectivamente. Além disso, a cinética de adsorção pode ser considerada de pseudo-segunda ordem, pois sua regressão possuiu um ajuste acima de 0,98 [39]. Quando a celulose foi funcionalizada a um dialdeído cisteína, em nano escala (NDAC), pôde interagir com As(III). Para as condições de reação, a adsorção se comporta como uma isoterma de Freundlich, com máxima adsorção de 357

mg g⁻¹ para arsênio dissolvido em meio aquoso [40].

Para o tópico de adsorção de metais pesados em soluções aquosas, a literatura possui diversos trabalhos, mostrando a versatilidade da celulose para diferentes funcionalizações. A cada funcionalização, é possível observar as interações citadas acima. Com isso, alguns trabalhos que reúnem diversos artigos em *reviews* podem ser consultados trazendo diferentes métodos e metais removidos de soluções aquosas [37, 41–45].

2.2

Óxidos

2.2.1

Aplicação dos óxidos

Os óxidos metálicos exercem um importante papel no desenvolvimento tecnológico devido a sua variedade de aplicações. Dentre as muitas aplicações possíveis para os óxidos, é possível citar estudos na área de circuitos eletrônicos, sensores, dispositivos piezoelétricos, células de combustível, baterias recarregáveis, descarbonização, recobrimento de superfícies contra corrosões, dispositivos para baterias, área da saúde, remediação ambiental por meio de adsorção ou fotocatalise em meio aquoso ou gasoso, assim como na catalise heterogênea de reações “verdes”, tais como na produção de H₂ *via* oxidação de hidretos, quebra da água ("*water splitting*") ou eletrólise da água [4, 7, 13, 46–50]. Levando-se em consideração o contexto da presente tese de doutorado, convém focar em quatro aplicações a saber: catalise da produção de H₂ a partir da oxidação de borohidretos (como meio de armazenamento de gás hidrogênio), produção de H₂ a partir da quebra da água, remoção de poluentes *via* adsorção e aplicações em dispositivos voltados ao armazenamento de energia elétrica.

2.2.1.1

Catalise

Catalisador é uma substância que afeta a taxa de reação química de interesse, mantendo-se, porém, quimicamente inalterado no decorrer do processo [51]. O universo da catalise pode ser dividido em catalise homogênea, em que o catalisador se encontra no mesmo estado físico do meio em que a reação química se processa e heterogênea, em que o catalisador, usualmente um sólido, por exemplo, um óxido, através do contato a nível superficial, interage com os reagentes disponíveis em meio líquido ou gasoso. Nesse último contexto, destacam-se os materiais nanoestruturados, tais como aqueles produzidos com o processo de síntese que serve de base para o presente estudo. A Figura 2.4

apresenta um esquema que ilustra a ação de um catalisador em um processo reacional genérico.

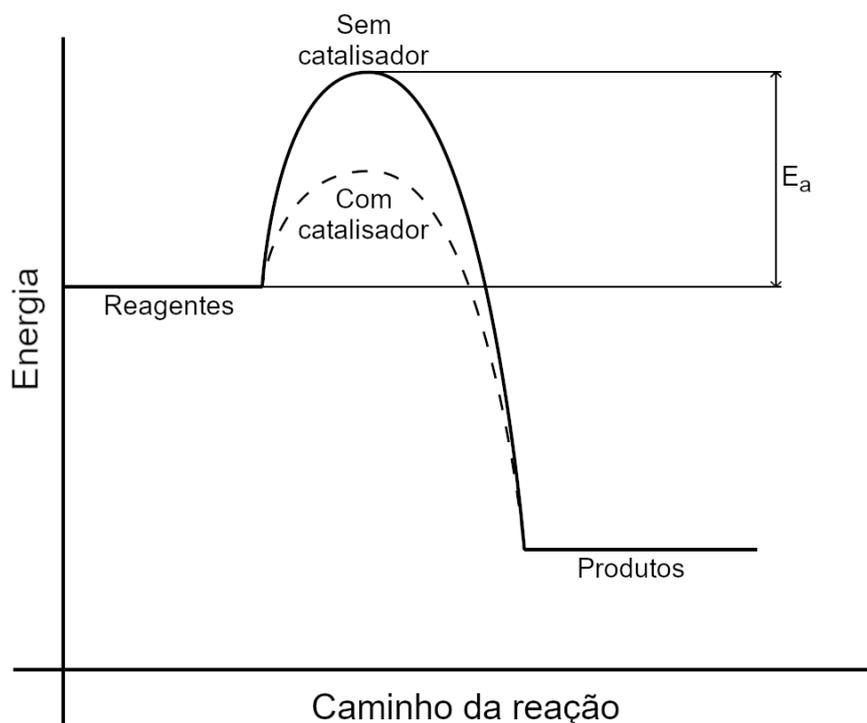


Figura 2.4: Esquema da diferença entre a energia necessária para uma reação com e sem catalisador.

No esquema simplificado da Fig. 2.4 é possível observar que a energia necessária para a reação ocorrer na presença de um catalisador é menor do que a energia na ausência do mesmo. Ao longo do novo caminho de reação utiliza-se de uma quantidade de energia menor, sendo também possível, mediante a escolha correta do catalisador a ser empregado, otimizar o rendimento (maximizar a quantidade do produto de interesse gerado) e seletividade (minimização de possíveis subprodutos gerados por reações paralelas). Do ponto de vista da catálise heterogênea, a Figura 2.5 apresenta um esquema mais detalhado, onde o processo global é fragmentado em etapas intermediárias que envolvem a adsorção dos reagentes na superfície do sólido, formação do produto de interesse e dessorção do mesmo.

De uma maneira geral, o processo de catálise heterogênea pode ser descrito por 7 etapas [51]:

1. Difusão externa: o reagente sai do meio líquido ou gasoso e difunde em direção a superfície do catalisador;
2. Difusão interna: quando o catalisador é poroso, o reagente difunde para o interior dos poros até encontrar um sítio ativo;

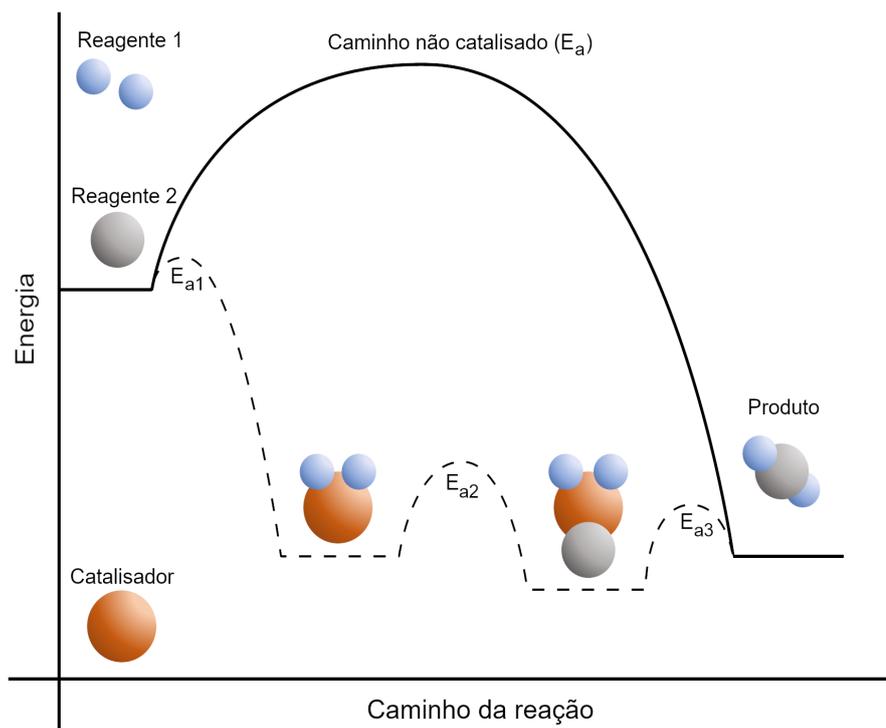


Figura 2.5: Esquema de reação catalisada com várias etapas.

3. Adsorção: os reagentes são adsorvidos pelo catalisador, ligando-se quimicamente ao sítio ativo, sendo então estimulados a reagir quimicamente uns com os outros;
4. Reação química: uma vez conectados ao sítio ativo, os reagentes interagem quimicamente, gerando outras moléculas, dentre as quais, o produto desejado;
5. Dessorção: os produtos formados sofrem a dessorção do sítio ativo;
6. Difusão interna: os produtos difundem através dos poros do catalisador em direção ao meio reacional;
7. Difusão externa: os produtos difundem da superfície do catalisador para o meio reacional.

Como descrito pelos itens acima, cada energia, representada pela Figura 2.5, pode se relacionar com cada etapa do processo, representando as etapas de adsorção, complexação e dessorção. Como há diferentes reações catalisadas, é possível citar algumas nos tópicos seguintes.

Produção de H_2 a partir de borohidretos Atualmente, devido ao notório aquecimento global e as mudanças climáticas correlatas, a redução da depen-

dência quanto à utilização de combustíveis de origem fóssil consiste em uma das mais relevantes preocupações a nível mundial. Neste cenário, o hidrogênio aponta como um dos principais combustíveis do futuro, apresentando um potencial energético três vezes superior ao associado aos combustíveis derivados do petróleo [52, 53]. Uma vez que o gás hidrogênio é obtido, há a necessidade de armazenamento do mesmo. Uma forma de se proceder consiste na síntese de um borohidreto, como, por exemplo, o borohidreto de sódio, que, uma vez em solução de pH básico assume expressiva estabilidade. Na presença de um catalisador apropriado, por exemplo, nanopartículas de cobalto metálico, o hidrogênio presente na molécula do borohidreto pode ser extraído, processo este representado a partir da seguinte reação [54]:



Deve-se lembrar que para que a reação possa ser catalisada de forma satisfatória, deve-se controlar, não somente a composição química, mas também a morfologia das nanopartículas portadoras dos sítios ativos envolvidos no processo.

Até o ano de 2011, os melhores resultados já reportados para reação estão associadas ao uso das nanopartículas de Co-B, resultando numa atividade catalítica de $26 \text{ L H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, pela mesma rota de reação. Os catalisadores foram produzidos de duas maneiras, ambas utilizando CoCl_2 como precursor. Na primeira rota de produção, duas soluções foram preparadas (CoCl_2 e NaBH_4) e misturadas; na segunda rota, o precursor foi adicionado diretamente a uma solução de NaBH_4 . O nanomaterial obtido era aglomerado com tamanhos variados. Para os testes de produção de H_2 , foi utilizado uma percentagem mássica de 15% de NaBH_4 e 5% de NaOH [55]. Outra possível rota para produção de nanocatalisadores de cobalto para produção de H_2 é a partir da eletrodeposição de precursores do tipo CoB e CoBM (em que M pode ser Mo, Mn, Zn e Fe) em suporte de cobre e ativado com solução de PdCl_2 , resultando em um processo custoso. O máximo de volume obtido (2,2 L) foi depois de um tempo de reação de 110 min, a uma temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$, com as percentagens mássicas dos reagentes 5% de NaBH_4 e 0,4% de NaOH , em 15 mL de solução. Dentre os catalisadores avaliados, a menor energia de ativação foi de 27 kJ mol^{-1} , com uma taxa de geração de hidrogênio de $15,30 \text{ mL min}^{-1}$ [56]. Além dos citados acima, há uma gama de trabalhos que reportam a utilização de catalisadores de cobalto para a produção de H_2 a partir da hidrólise do borohidreto de sódio, desde *reviews* [57–59] até a artigos com investigação de materiais específicos [55, 56, 60, 61].

Além dos catalisadores a base de cobalto, há também os catalisadores com metais nobres (Ru, Pt, Rh), que, quando observado a quantidade de metal utilizado, a quantidade de H₂ produzida aumenta significativamente. Porém, atrelado a esse aumento na obtenção de gás hidrogênio, há um aumento no custo desses catalisadores [53].

2.2.1.2

Adsorção de fármacos

Os fármacos são produtos utilizados em grande quantidade pela humanidade atualmente, porém, com o uso, o descarte passa a ser indevido, poluindo rios e gerando ameaças a saúde do ser humano. A remoção dos fármacos de meio aquoso pode ser realizada em estações de tratamento de água, porém com uma eficiência limitada. Para isso, operações como ozonização e adsorção em materiais, como carbono ativado e óxidos podem ser utilizadas [5, 62].

Para a remoção de antibiótico e anti-inflamatório (norfloxacino, NOR, e cetoprofeno, KP, respectivamente), pode ser utilizado nanocompósitos de grafeno e hematita (N-RGO/Fe₃O₄) para adsorção e, posterior, degradação. Sua obtenção foi a partir da preparação do óxido de grafeno misturando com uma solução de 30% NH₃.H₂O, para produzir um gel. Posteriormente, o gel foi misturado a uma solução de FeSO₄.7H₂O. As temperaturas de reação foram de 180 °C por 24 h e 85 °C por 6 h, respectivamente, obtendo-se o compósito com estruturas porosas e nano-partículas com espessuras de 100 a 200 nm. O material, então, foi aplicado na adsorção de NOR e KP. Para ambos os fármacos, o equilíbrio foi atingido em 6 h de tempo de contato, com máxima capacidade de adsorção de 126,5 mg g⁻¹ e 154,0 mg g⁻¹ para NOR e KP, respectivamente [63].

Além do antibiótico mencionado acima, outro antibiótico pode ser citado para que sua remoção seja estudada, a tetraciclina (TC). A utilização do nanocompósito entre uma zeólita e óxido de zinco (ZnO@ZIF-67) foi usado para a remoção da TC de uma solução aquosa. A morfologia no compósito possui facetas bem definidas, com um diâmetro de partícula em torno de 635 nm e com área superficial de 906 m² g⁻¹. Para tal material, a cinética de adsorção foi testada e a máxima remoção do antibiótico foi com um tempo de 150 min e uma remoção de 85% com uma concentração de 20 ppm de TC. Seu comportamento de adsorção ajustou para isoterma Langmuir em consequência do fator de ajuste (R²), superior a 0,9, e sua cinética demonstrou que há um comportamento de pseudo segunda ordem [64].

2.2.1.3

Aplicação em eletroquímica e baterias

O estudo da relação entre o efeito da eletricidade e o efeito químico é chamado eletroquímica, seja ele produzindo energia elétrica ou as modificações químicas produzidas pela passagem de eletricidade. A bateria foi um dos dispositivos desenvolvidos utilizando os princípios da eletroquímica. Em síntese, é um instrumento para armazenar e fornecer energia elétrica em diversas aplicações [65, 66]. Considerando-se como exemplo de dispositivo um capacitor, o material de elevada capacitância elétrica é acoplado a placas metálicas, sendo a carga elétrica gerada após a aplicação da diferença de potencial elétrico armazenada em sua superfície, conforme ilustrado através da Figura 2.6 [67].

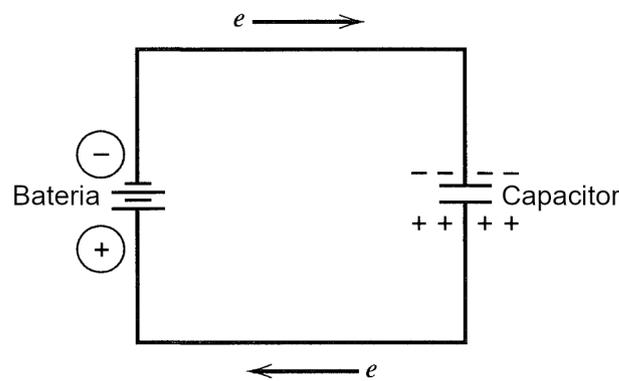


Figura 2.6: Esquema de carregamento de um capacitor a partir de uma bateria. Fonte: Adaptado de [67]

Supercapacitores podem armazenar energia tanto por dupla camada elétrica (por meio de um eletrodo/interface eletrolítica) ou por meio de reações redox que acontecem em sua superfície [66]. Os supercapacitores possuem a característica de estar totalmente carregado ou totalmente descarregado em uma questão de segundos. Porém, quando comparado a bateria, sua densidade de energia é baixa (cerca de 5 Wh kg^{-1}), porém sua densidade de potência é bem maior (10 kW kg^{-1}), podendo entregar mais energia em um menor tempo [68]. O mecanismo de armazenamento de cargas de um supercapacitor se baseia na adsorção dos íons presentes no eletrólito, sendo a capacitância associada ao dispositivo determinada em última instância pelas características do material que o constitui. Tal propriedade é diretamente dependente da natureza química e morfologia dos cristais constituintes de tal material [68, 69].

Alguns óxidos de metais de transição (Zn, Fe, Mn, Ni, Co entre outros) podem ser utilizados como material com características de supercapacitor. Um exemplo de material que tem despertado a atenção da comunidade científica tendo em vista suas propriedades consiste na ferrita de zinco. Com uma

morfologia de microesferas de ferrita de zinco produzidas por uma metodologia solvotermal (precursores de acetato de zinco e nitrato de ferro, dissolvidos em glicerol e isopropanol, calcinados a 400 °C durante 2 h) podem ser utilizadas para aplicações em supercapacitância. As microesferas com diâmetro entre 0,5 e 2 μm apresentaram um valor de 175 F g^{-1} de capacitância com uma densidade de corrente de 5 A g^{-1} [70]. Adicionalmente, é possível citar outro exemplo do uso de nanopartículas de zinco para aplicações em capacitância. Nanopartículas com tamanho entre 30 e 40 nm, preparadas a partir de coprecipitação (utilizando nitratos de zinco e ferro como precursores e calcinação de 400 °C por 2 h), foram submetidas a testes de capacitância. Nos testes realizados, um valor de 696 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} pôde ser observado [71]. Em outra pesquisa, ferrita de zinco com morfologia de matrizes de nanofolhas, com espessuras de 100 nm, pôde ser utilizada juntamente com óxido de manganês ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2$), como nanocompósito, preparado pelo método hidrotermal. O máximo valor de capacitância, que se observou para o material, foi de 1442 F g^{-1} a uma densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} [72].

Finalmente, como uma alternativa à utilização direta de nanocristais de ferritas ou ainda sua incorporação em nanocompósitos, pode-se realizar a substituição parcial de cátions específicos presentes na rede cristalina, tendo em vista a maximização da capacitância elétrica específica. Um exemplo interessante consiste no espinélio $\text{Mg}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$, em que átomos de manganês são parcialmente substituídos por cátions de magnésio, alcançando-se finalmente um valor de capacitância específica da ordem de 226 F g^{-1} , com uma densidade de corrente de 0,55 A g^{-1} . A obtenção do nanomaterial foi realizada pelo método solvotermal com refluxo, no qual é misturado no sistema benzil éter, ácido oléico e solvente oleylamina para, então, aquecer até uma temperatura de 300 °C, durante 1 h. A estrutura obtida foi de esferas homogêneas, com partículas com tamanho aproximados de 12 nm [73].

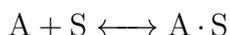
A partir dos conteúdos apresentados até aqui (nanocelulose como adsorvente e aplicações de óxidos), é possível que haja uma adaptação para utilizá-los em conjunto. Porém, não foi encontrado material disponibilizado na literatura mostrando o uso de tais processos, de forma complementar. Portanto, o objetivo da tese é sugerir uma rota que utilize ambos os processos de forma sequencial. Com isso, a remoção de cátions metálicos de soluções aquosas foi realizada por meio da adsorção em TCNF. Em seguida, óxidos nanoestruturados são sintetizados a partir da calcinação da TCNF impregnada com os cátions metálicos, os quais foram removidos de uma solução aquosa.

3 Fundamentação teórica

3.1 Adsorção

Adsorção é um processo em que um componente (adsorvato) é ligado na superfície de um sólido (adsorvente) [74]. O adsorvente, por sua vez, é um componente que possui grupos (sítios ativos) que possuem afinidade pelo adsorvato presente em solução. Essa interação entre adsorvato e adsorvente acontece por meio de atrações de forças físicas e, por vezes, pode ocorrer ligações químicas fracas (como forças de van der Waals, dipolo-dipolo), quando comparadas a ligações químicas efetivas/primárias [75].

A adsorção pode ser considerada uma reação química, em que um soluto A, interage com um sítio ativo S, no qual pode realizar diferentes tipos de interação (citadas abaixo) [51]. Portanto, representando como uma reação química, temos:



A afinidade do adsorvato pelo sólido pode ser classificada em 3 diferentes tipos de interação, a depender da natureza química do adsorvato, assim como do sítio ativo em que este se liga. De acordo com a energia que atua na interação entre soluto e sólido ($A \cdot S$), as interações podem ser divididas entre [76, 77]:

- Atração de van der Waals: quando o adsorvato se atrai fisicamente pelo adsorvente, por meio de dipolos elétricos, tendo somente forças físicas envolvidas na interação. Geralmente chamada de fisissorção. Baixa energia requerida, estando entre 5 e 40 kJ mol^{-1} ;
- Reação química: quando o adsorvato se liga quimicamente com a superfície do adsorvente, havendo transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Geralmente chamado de quimissorção. Tal interação está associada a altas energias, estando entre 40 e 800 kJ mol^{-1} .

Esse processo de adsorção possui alguns parâmetros que fazem influência, como temperatura, concentração do adsorvato e suas propriedades, pH,

tempo de contato entre sólido e adsorvato, tamanho de partícula e o tipo de adsorvente. Além disso, a presença de outros componentes pode afetar no tipo de interação, assim como a eficiência do processo [75]. Walter J Weber Jr [76] cita cada um desses parâmetros explicando cada fator, sendo:

- Temperatura: o processo de adsorção pode ser controlado pela temperatura, pois quanto menor a temperatura, maior o tempo de reação.
- Concentração do adsorvato e suas propriedades: dentre os parâmetros a se considerar para o adsorvato, podemos citar os seguintes pontos:
 - O tamanho da molécula (adsorvato) a ser adsorvida, isso influencia diretamente ao processo de adsorção, pois passa a ser controlado pela transferência de massa, tanto de forma externa (do seio da solução para a superfície do adsorvente) quanto pela sua difusão entre os poros do sólido.
 - A polaridade e a interação do soluto com o meio em que se encontra. Por exemplo, uma molécula polar em um meio não polar, pode interagir mais efetivamente com um sólido (adsorvente) de características polares.
- pH: o pH do meio afeta tanto na hidrogenação do sólido (em casos de grupos ácidos, como carboxilatos) quanto na solubilidade do soluto. O soluto pode sofrer com hidrogenação e com a formação de hidróxidos não solúveis, precipitando como sólidos. Além disso, o pH pode afetar a especiação do soluto, de forma a mudar seu estado de oxidação. Para ácidos graxos, espécies fenólicas, pesticidas, aminas e entre outras espécies, são ionizados de acordo com o pH do meio em que se encontra, hidrogenando ou desprotonando seus radicais que interagem com o adsorvente.
- Tempo de contato: o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato é um parâmetro importante a se considerar, visto que, para se atingir o equilíbrio da reação, a difusão deve ser vencida, o que depende essencialmente do tempo. Em outras palavras, caso o tempo de contato seja curto, o equilíbrio da adsorção pode não ser alcançado, o que inviabiliza o processo.
- Morfologia do adsorvente: o tamanho do sólido (adsorvente), assim como sua morfologia, são relacionados a área superficial, que por sua vez, influencia na extensão da adsorção. Ou seja, quanto menor sua partícula, maior o número de sítios ativos expostos, causando uma maior interação

entre adsorvato e adsorvente. Porém, deve haver um ponto ótimo, considerando ambas as espécies envolvidas (componente e sólido), uma vez que um micro poro pode dificultar a difusão do adsorvato, adicionando mais um fator limitante no processo de adsorção.

- Tipo de funcionalização do adsorvente: o tipo de funcionalização (grupos funcionais) presentes na superfície do adsorvente afeta de forma direta a eficiência do processo, dado que, dependendo da natureza dos grupos funcionais presentes, uma maior ou menor afinidade química ou eletroestática com o adsorvato se fará presente. Uma afinidade superior contribuirá para que a concentração de equilíbrio da espécie ligada ao adsorvente seja maior, assim como a difusão desta do seio da solução em direção à superfície do adsorvente, uma vez que a concentração do adsorvato próximo à superfície tenderá a diminuir (maior força-motriz difusional).

Portanto, visto as propriedades que afetam o processo de adsorção, o sistema deve conter características específicas de cada componente para atingir a efetividade do processo. Sua eficácia pode ser avaliada a partir da termodinâmica (com valores de capacidade de adsorção máxima) e a partir da cinética de adsorção (que apresenta o tempo de contato necessário entre o adsorvente e o adsorvato para se atingir o equilíbrio). Sendo assim, o processo de adsorção pode ser utilizado para fins tecnológicos, levando em consideração modelos disponíveis na literatura (termodinâmicos e cinéticos) para avaliar sua eficiência. A seguir, os modelos de isotermas de adsorção e cinéticos são apresentados.

3.1.1

Isotermas de adsorção

Quando se considera um processo de adsorção, a quantidade adsorvida pode ser quantificada em uma função que não depende do tempo, apenas da quantidade envolvida no processo, de acordo com a Equação 3-1:

$$q = f(C) \quad (3-1)$$

Em que q [mg g^{-1}] é a quantidade de massa adsorvida pela massa de adsorvente utilizado no processo de adsorção e C [mg L^{-1}] é a concentração do adsorvato no meio, quando líquido. Quando o processo de adsorção se dá a partir de um gás, a concentração pode ser substituída pela pressão parcial do adsorvato. Essa relação é utilizada para a mesma temperatura, recebendo o nome de isotermas de adsorção, portanto, existe a limitação dos modelos serem utilizados para a mesma temperatura que é realizado os experimentos [78].

Devido à variedade de diferentes solutos e adsorventes, diversos modelos foram desenvolvidos de maneira a contemplar a termodinâmica do processo, porém, dois são os mais utilizados, no qual são chamados isotermas de Langmuir e isotermas de Freundlich, cada um possuindo diferentes premissas e condições.

3.1.1.1

Isoterma de Langmuir

A teoria de adsorção proposta por Langmuir foi construída em um sistema de gás, considerando uma modelagem termodinâmica com equações matemáticas simples, de acordo com a Figura 3.1. Para um sistema ideal, com N moléculas, a isoterma de Langmuir se baseia nas seguintes premissas [79,80]:

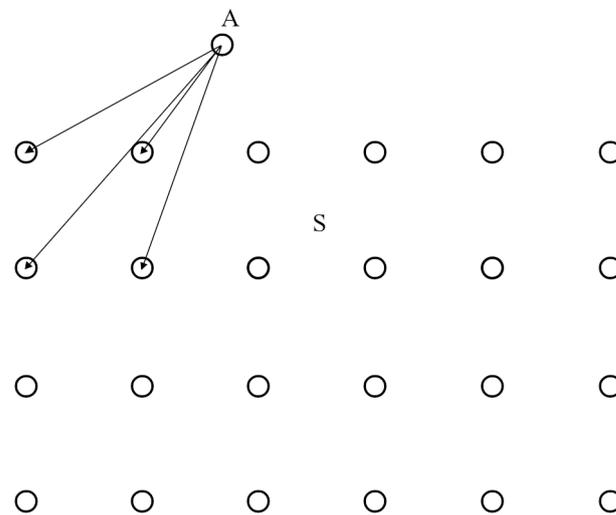


Figura 3.1: Esquema de adsorção para modelagem termodinâmica da isoterma de Langmuir, em que um adsorvato A se aproxima da superfície de um adsorvente, que possui sítios ativos S. Adaptado de [79].

- Uma molécula A interage somente com um único sítio;
- Os sítios ativos são independentes e de mesma energia, em uma superfície homogênea;
- As moléculas adsorvidas não interagem com outras moléculas adsorvidas em sua vizinhança;
- A adsorção é limitada a monocamada.

A modelagem termodinâmica da isoterma de Langmuir pode ser provada através da termodinâmica estatística, fundamentada em uma visão atomística

do sistema [79]. Porém, de forma mais simplificada (considerando os coeficientes de fugacidade para gases e coeficiente de atividade para líquidos), o modelo se baseia na ocupação e desocupação dos sítios ativos pelos solutos [74]:

$$K_L = \frac{\theta_e}{(1 - \theta_e)C_e} \quad (3-2)$$

Em que K_L representa a constante de Langmuir [$L g^{-1}$] e θ_e é a fração de superfície coberta pelo soluto e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio [$g L^{-1}$]. Em estudos de adsorção, o fator θ_e pode ser expresso e relacionado a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e [$mg g^{-1}$] e capacidade de adsorção máxima, q_{max} [$mg g^{-1}$], de acordo com a Equação 3-3:

$$\theta_e = \frac{q_e}{q_{max}} \quad (3-3)$$

Ao realizar rearranjos matemáticos entre as Eq. 3-2 e Eq. 3-3, se obtém a Equação 3-4, que representa o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + (C_e K_L)} \quad (3-4)$$

A partir de dados de concentração de equilíbrio (C_e) e capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), é possível plotar um gráfico para determinação dos parâmetros envolvidos na modelagem apresentada. Porém, para que o gráfico seja plotado, a Eq. 3-4 deve ser linearizada, com o objetivo de utilizar uma regressão linear para ajuste das constantes. Logo, a forma linearizada da Eq. 3-4 é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3-5)$$

Portanto, a Eq. 3-5 auxilia plotar um gráfico de C_e/q_e em função de C_e , utilizando os componentes angular ($1/q_{max}$) e linear ($1/(q_{max}K_L)$) para determinação dos parâmetros do processo de adsorção. Vale lembrar que a capacidade de adsorção em um determinado tempo t , é calculada a partir da Equação 3-6:

$$q_t = \left(\frac{C_i - C_t}{m} \right) V \quad (3-6)$$

Em que q_t é a capacidade de adsorção em um determinado tempo [$mg g^{-1}$], C_i e C_t é a concentração inicial e em um tempo qualquer, respectivamente [$mg L^{-1}$], m é a massa de adsorvente utilizada [g] e V é o volume de solução utilizado no processo de adsorção [L].

3.1.1.2

Isoterma de Freundlich

De maneira a cobrir aplicações para uma gama maior de sistemas, outras isoterma foram propostas para descrever os dados de equilíbrio. Dentre os modelos propostos, a isoterma de Freundlich apresenta especial destaque e seu modelo possui as seguintes premissas [78, 81]:

- A adsorção não é mais somente em monocamada, com isso, a adsorção deve aumentar com o aumento da concentração;
- A superfície pode ser heterogênea, ou seja, os sítios ativos podem possuir diferentes energias de ligação;
- O soluto não interage com o sítio vizinho;

Dito isso, a equação proposta foi:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3-7)$$

Em que q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio [mg g^{-1}], K_F é a constante de Freundlich [L g^{-1}], que se relaciona com a capacidade adsortiva, C_e é a concentração no equilíbrio [mg L^{-1}] e n é um fator adimensional relacionado a heterogeneidade da superfície, além da intensidade de adsorção. De maneira geral, o fator adimensional, n , possui valores maiores do que 1, fazendo com que a razão $1/n$ esteja entre 0 e 1. Caso o valor de $1/n$ seja próximo de 0, a superfície possui características heterogêneas, levando em consideração os sítios ativos. Por outro lado, caso o valor de $1/n$ seja próximo de 1, a superfície possui característica mais homogênea, possuindo sítios ativos com mesmo valor energético, se aproximando do modelo de Langmuir [81, 82].

De forma semelhante a linearização da equação de Langmuir, a isoterma de Freundlich é linearizada para que seja possível a determinação dos parâmetros termodinâmicos da equação. Com isso, após o processo de linearização, temos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3-8)$$

Portanto, em um gráfico de $\log q_e$ x $\log C_e$ é possível se obter os valores das constantes a partir dos coeficientes angular ($1/n$) e linear ($\log K_F$).

A Figura 3.2 mostra o comparativo entre o comportamento das duas isotermas mais utilizadas. Pode-se observar que no caso do modelo de Freundlich, a capacidade adsortiva de equilíbrio aumenta continuamente com o aumento da concentração de equilíbrio, o que pode ser explicado pelo fato de no modelo de Freundlich a adsorção ocorrer em multicamadas. Já no caso do modelo de Langmuir, observa-se a plena saturação do adsorvente, uma vez que a capacidade adsortiva atinge um valor máximo e constante.

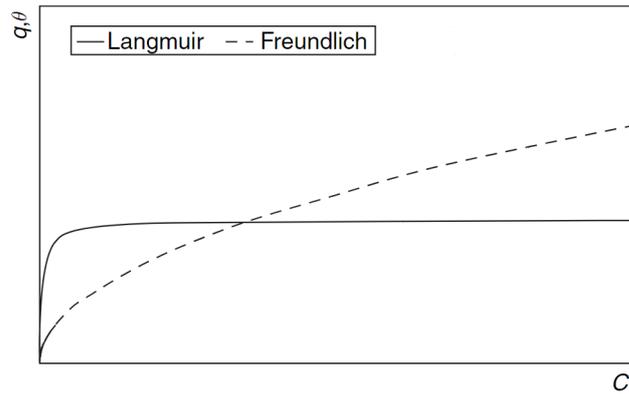


Figura 3.2: Comportamento das isothermas de Langmuir e Freundlich. Adaptado de [78].

3.1.2

Cinética de adsorção

A modelagem cinética da adsorção é tão importante quanto a modelagem da termodinâmica do mesmo processo, como mostrado anteriormente, pois permite a determinação de parâmetros, como a ordem e energia de ativação, além do mecanismo que rege o processo. Os parâmetros cinéticos providenciam informações relevantes que podem ser utilizados para projetar processos utilizando operações unitárias que envolvem a adsorção, como em *scale-up*. A modelagem cinética é, tipicamente, realizada a partir de curvas de concentração do soluto em solução (C_t) ou por quantidade de soluto adsorvida (q_t) pelo tempo (t) [77, 83, 84].

Os modelos cinéticos possuem como ponto de partida a Equação 3-9. Para a utilização do modelo, considera-se que a adsorção é uma reação química, que permite uma forte similaridade com as leis cinéticas típicas, fazendo modificação da concentração (utilizada em leis cinéticas convencionais), para a quantidade de soluto adsorvida (q_t):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^n \quad (3-9)$$

Em que k é a constante cinética (possui diferente unidade de medida de acordo com a ordem de reação), e as capacidades de adsorção permanecem as mesmas, como utilizadas na seção anterior (termodinâmica de adsorção). Logo, os modelos cinéticos são construídos a partir da Equação 3-9, podendo ser construídos de forma empírica, semi-empírica, teórica e baseadas em modelos de difusão mássica [77]. A seguir, alguns modelos cinéticos típicos empregados na modelagem da adsorção serão devidamente apresentados e discutidos.

3.1.2.1

Pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo primeira ordem foi proposto por Lagergren, no ano de 1898, no qual descrevia um processo de adsorção líquido-sólido, do ácido oxálico e ácido malônico em carvão. Essa proposta considera que o valor da ordem de reação, representado pelo n da Equação 3-9, é igual a 1. Portanto, uma vez que a Equação 3-9 é integrada, se obtém a Equação 3-10, que representa o modelo para uma adsorção de pseudo primeira ordem [85]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (3-10)$$

Para o caso do modelo cinético de pseudo primeira ordem, a constante cinética k_1 é expressa em $[\text{min}^{-1}]$. De forma análoga as linearizações reportadas anteriormente, a Equação 3-10 em sua forma linear é:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3-11)$$

Após a linearização, um gráfico de $\log(q_e/q_t)$ x t é utilizado para calcular a constante cinética k_1 , no qual é obtida pelo coeficiente angular da reta. Vale mencionar que o valor de 2,303 surge na equação pois é realizado uma mudança da base do logaritmo, passando do logaritmo natural para o logaritmo na base 10. O modelo de pseudo primeira ordem, geralmente, se ajusta bem para adsorções que ocorrem entre 20 e 30 min. Porém, quando há adsorções com velocidade de reação lenta (difícil de chegar no platô do equilíbrio), o cálculo de q_e é realizado pelo coeficiente linear da Equação 3-11, $\log q_e$ [86].

3.1.2.2

Pseudo-segunda ordem

A modelagem da cinética de pseudo segunda ordem foi proposta em 1998, com o objetivo de avaliar a ligação química existente na interação entre um corante orgânico e uma turfa [87]. A partir da Equação 3-9, o valor da ordem de reação, n , foi considerado 2 e a equação resultante após a integração é representado pela Equação 3-12:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3-12)$$

Em que q_e e q_t é a capacidade de adsorção no equilíbrio e em um determinado tempo $[\text{mg g}^{-1}]$, t é o tempo de contato $[\text{min}]$, e k_2 a constante cinética do modelo de pseudo segunda ordem $[\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}]$. Para se obter os parâmetros cinéticos a partir de dados experimentais, convém manipular algebricamente a Equação 3-12, resultando na Equação 3-13:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3-13)$$

Logo, um gráfico de t/q_t em função de t pode ser plotado e os parâmetros podem ser facilmente calculados através da regressão linear da Equação 3-13, utilizando os coeficientes angular ($1/q_e$) e linear da reta ($1/(k_2 q_e^2)$). O ajuste da equação de pseudo segunda ordem foi realizado com sucesso para adsorção de corantes, metais dissolvidos e substâncias orgânicas [83].

3.1.2.3

Modelo de Elovich

O modelo de Elovich foi desenvolvido em 1934 por Zeldowitsch e utilizado para descrever a interação entre CO na superfície de cristais de MnO_2 , que decresce exponencialmente com o aumento da quantidade de gás adsorvido [83]. Para descrever o modelo, a Equação 3-14 foi proposta:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (3-14)$$

Em que q_t segue a mesma incógnita das equações anteriores, α representa a taxa de adsorção inicial [$\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$] e β é a constante de dessorção [g mg^{-1}]. Integrando a Equação 3-14 e utilizando $\alpha\beta t \gg 1$, com as condições de contorno $q_t = 0$ no $t = 0$ e $q_t = q_t$ no $t = t$, chega-se ao modelo final de linearização da Equação 3-15 [88]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3-15)$$

Quando se realiza uma regressão linear em um gráfico de q_t em função de $\ln t$, é possível estimar os valores das constantes sendo o β o coeficiente angular e o α o coeficiente linear. As constantes variam de acordo com o soluto e adsorvato. Além disso, a variação das constantes implica no aumento ou diminuição da taxa de reação [88]. A equação exponencial de Elovich é utilizada quando se analisa a quimissorção da interação entre soluto e solvente, sendo ajustada com algumas observações, de acordo com o sistema analisado, sendo geralmente um sistema heterogêneo. Inicialmente, o modelo foi desenvolvido para estudo da interação entre gás/sólido, porém, foi empregado também para remoção de poluentes aquosos utilizando sólidos [83].

3.1.2.4

Difusão intra particular

Os modelos descritos anteriormente não levam em consideração a difusão do soluto do meio aquoso ou gasoso para o interior do adsorvente. Com esse intuito, Weber e Morris desenvolveram, em 1963, um modelo que levasse em conta a difusão do soluto para o interior do adsorvente poroso [81]. No modelo

proposto, a adsorção é controlada pela transferência de massa no interior dos poros, sendo estes considerados homogêneos. Weber e Morris concluíram que a difusão do soluto no interior da partícula porosa depende diretamente da velocidade inicial e da concentração do soluto no meio aquoso. A Equação 3-16 representa o modelo desenvolvido pelos autores:

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (3-16)$$

Em que q_t possui unidade de medida semelhante aos modelos descritos anteriormente, k_{int} é a constante cinética da difusão intra particular [$\text{mg g}^{-1} \text{t}^{-1/2}$], t é o tempo de contato [min] e C é um parâmetro relacionado a espessura da camada limite da difusão [mg g^{-1}]. Através da regressão linear de um gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ os valores de k_{int} e C podem facilmente ser determinados. Caso a reta passe pela origem, é possível assumir que o processo de adsorção é controlado pela difusão do soluto no interior dos poros do adsorvente. Porém, caso o valor de C seja diferente de zero (a regressão não encontra a origem do gráfico) o processo é controlado por um ou mais passos diferentes [81, 83].

4

Metodologia

4.1

Obtenção da TCNF

Para obtenção da TCNF é necessário que haja uma funcionalização (adição do grupo carboxilato no carbono 6) e desfibrilação (redução de tamanho) da celulose. Em um béquer, 1 g de α -celulose (Sigma-Aldrich) é adicionado a 100 mL de água deionizada, juntamente com 100 mg de brometo de sódio (NaBr – Sigma-Aldrich), 16 mg de *N* – oxil – 2, 2, 6, 6 – tetrametilpiperidina (TEMPO – Sigma-Aldrich) como catalisador e 6,1 mL de hipoclorito de sódio (NaClO), que teve seu pH corrigido para 10, através de uma solução de HCl 0,1 M [29]. Com o avanço da reação, o pH cai gradualmente, então para que se mantenha entre 10 e 11, procede-se com o gotejamento de uma solução de NaOH 0,5 M. Após 150 min de reação, a solução é então centrifugada por 4 vezes, a 5500 rpm durante 10 min (CIENITEC CT-6000) para que o meio reacional seja completamente retirado. As lavagens são realizadas adicionando cerca de 35 mL de água deionizada a cada centrifugação. Ao final do processo, apenas 15 mL da suspensão contendo 1 g da TCNF é armazenada sob refrigeração, a uma temperatura em torno de 4 °C, para posteriores utilizações.

4.2

Adsorção de cátions metálicos na superfície da TCNF

Os testes de adsorção dos metais de interesse foram realizados com 1 g de TCNF em suspensão, previamente tratada em um ultrassom por 10 min (ULTRONIC, Q1.8/40A). A suspensão é então transferida para um Erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL de uma solução aquosa contendo um ou mais precursores metálicos de interesse: de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nitrato cobaltoso hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A solução com a suspensão de TCNF é então mantida sob agitação constante, em um *shaker* de bancada (CIENITEC CT-712 RNT) a temperatura ambiente durante um tempo controlado (1 a 120 min). As concentrações empregadas para os metais de interesse estão dispostas na Tabela 4.1, com concentração máxima indo de acordo com dados de efluentes reais da

indústria de galvanoplastia, que estão disponíveis na literatura [89].

Tabela 4.1: Concentração dos solutos de precursores metálicos de ferro e zinco, com uma massa de 1 g de TCNF. [‡]Concentração utilizada para ambos os precursores.

Ensaio cinéticos				
Precursor metálico	Concentração [g L ⁻¹]	Volume de solução [L]	Tempo [min]	pH
Fe	70	0,10	0, 1, 2, 3, 4,	3,3
Zn	70	0,10	5, 10, 15, 30,	5,4
Fe _{mix} + Zn _{mix}	70 [‡]	0,10	60, 120	3,3
Ensaio termodinâmicos				
Precursor metálico	Concentração [g L ⁻¹] [‡]	Volume de solução [L]	Tempo [min]	pH
Fe		0,10		3,3
Zn	10, 20, 40, 60, 70	0,10	30	5,4
Fe _{mix} + Zn _{mix}		0,10		3,3

No caso da adsorção envolvendo íons de cobalto, utilizou-se a concentração dos sais (Co(NO₃)₂ e FeSO₄) fixada em 50 g L⁻¹ de cada íon e para 1 g de TCNF utilizada, seguindo um tempo de contato de 30 min [32].

Após o tempo de contato do processo de adsorção, o conjunto TCNF@Me (Me sendo o metal de interesse – Fe, Zn, Co) foi filtrado a vácuo com um funil de Buchner, sendo a amostra finalmente armazenada a uma temperatura de 4 °C para futuras utilizações. O sobrenadante de cada solução foi encaminhado para análises de ICP-OES com a prática laboratorial definido pelo tópico 4.4.3.

4.3 Calcinação

Tendo em vista a produção dos nanomateriais de interesse, as amostras de TCNF@Me seguem então para um tratamento térmico em forno tubular, contemplando-se diferentes tempos e tipos de atmosfera (ar sintético ou gás argônio), de acordo com os dados contidos na Tabela 4.2.

No caso específico da calcinação em atmosfera inerte (argônio), o forno aquece até a temperatura de interesse mantendo-se o fluxo constante de gás, de acordo com a Tabela 4.2, com o objetivo de eliminar possíveis resquícios de O₂ contido na atmosfera. Após o tempo de calcinação, o forno é desligado e o fluxo de gás mantido, sendo a amostra enfim retirada após o mesmo ter atingido a temperatura ambiente. Esse procedimento foi adotado de maneira a inibir a possível oxidação mediante contato da amostra ainda quente com o ar atmosférico.

Tabela 4.2: Tempos de contato e natureza da atmosfera empregada durante a calcinação. †As amostras foram calcinadas de forma independentes.

Conjuntos [†]	Temperatura [°C]	Tempo [min]	Atmosfera	
	300	60	Ar sintético	
		120		
TCNF@Zn	350	60		
		120		
TCNF@Fe	400	60		
		120		
TCNF@ZnFe	450	60		
		120		
	500	60		Argônio
		120		
		120		
TCNF@Co	500	120		
		120		
TCNF@CoFe	500	120		

4.4

Caracterização

4.4.1

Microscopia de Força Atômica - AFM

A técnica de AFM foi empregada com o intuito de se avaliar as características morfológicas da TCNF produzida. Na ocasião, empregou-se um microscópio de força atômica Park Nx10, com software de operação XEI Park Systems software. Para o preparo da amostra, um volume de 1 mL da suspensão de CNF foi diluído em 20 mL de água deionizada e submetida a um tratamento em ultrassom por 10 min, tendo em vista a reduzir a aglomeração das nanofibras. Uma gota de 20 μL foi depositada na superfície de um suporte de silício, deixando-se que a gotícula da solução secasse durante um tempo de 24 h em um dessecador antes que realizasse a análise.

4.4.2

Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Tendo em vista a identificação dos principais grupos funcionais e ou ligações químicas presentes, as amostras de celulose e TCNF foram analisadas via FTIR. Os picos e bandas correspondentes foram comparadas para poder relacionar com os grupos funcionais inseridos. Na ocasião, um equipamento PerkinElmer – Frontier FTIR foi empregado, coletando-se o sinal emitido com comprimento de onda variando no intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} . As bandas características de cada amostra foram então analisadas mediante comparações

com dados da literatura [32, 90].

4.4.3

Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-OES

A técnica de ICP-OES foi de especial relevância para a obtenção dos resultados de adsorção dos metais estudados ao longo do desenvolvimento da tese, uma vez que permitiu a avaliação precisa da concentração em fase líquida dos metais como função do tempo de contato com a TCNF. Os ensaios foram realizados na central analítica do departamento de química da PUC-Rio, empregando-se um equipamento 7300DV, PerkinElmer.

4.4.4

Análise Termogravimétrica - TGA

Após o processo de adsorção, as amostras de TCNF@Me foram pesadas e cerca de 10 mg de cada amostra foi submetida à análise de TGA em um equipamento Netzsch STA449 F3, fixando-se a taxa de aquecimento em 20 °C min⁻¹, variando-se a temperatura entre 25 °C a 700 °C. Os ensaios foram realizados tanto em atmosfera inerte (nitrogênio Ultra Puro - UP), quanto em atmosfera oxidante (ar sintético), e os dados de perda de massa foram utilizados para determinar as temperaturas de calcinação das amostras de TCNF@Me.

4.4.5

Difração de Raios-X

Tendo em vista a identificação e quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras produzidas após calcinação tanto em atmosfera inerte quanto oxidante, análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no laboratório de cristalografia e difração de raios X do DEQM/PUC-Rio, empregando-se um equipamento Bruker Discover 8. Tendo em vista tentar reduzir ao máximo o ruído de fluorescência nas amostras contendo ferro, um discriminador de energia apropriado foi inserido. Adicionalmente, uma faca foi empregada tendo em vista reduzir o efeito de espalhamento pelo ar. Todas as análises foram realizadas com ângulos de Bragg variando no intervalo de 10 a 95°, com passo de 0,02° e um tempo de aquisição de 6 s. Os dados foram então analisados de forma qualitativa e quantitativa (ajuste de Rietveld) mediante emprego do software Profex, versão 5.2.3 [91].

4.4.6

Microscopia eletrônica

Tendo em vista a avaliação precisa da morfologia e composição elementar das amostras produzidas após a etapa de calcinação, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão foram realizadas (MET). No que se refere às análises de MEV, um microscópio JEOL JSM 7100F (JEOL, Toquio, Japão), operando a 15 kV, foi empregado, sendo as amostras preparadas em isopropanol via *drop cast* em um suporte de sílica. Tendo em vista alcançar uma superior resolução e um maior detalhamento na caracterização morfológica almejada, análises de MET foram realizadas em amostras selecionadas mediante emprego de um equipamento JEOL JEM 2100F (JEOL, Toquio, Japão), operando a 200 kV. Adicionalmente, as amostras foram submetidas a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para análise elementar. Na ocasião, as amostras foram preparadas de forma similar à empregada para as análises de MEV porém utilizando grades de cobre revestidas com carbono. Por meio da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), a análise elementar de cada amostra foi realizada por varredura da microscopia eletrônica de transmissão, utilizando o mesmo microscópio supracitado.

4.4.7

Área superficial

A área superficial foi calculada a partir do método padrão utilizando a técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição dos poros foram calculados a partir do método padrão de Barret, Joyner e Halenda (BJH) da ferrita de zinco, utilizando equipamento NOVAtouch LX2 - Quantachrome. Para a adsorção e dessorção de N₂, o pré tratamento foi realizado com uma temperatura e o tempo para degaseificação de 120 °C durante 10 h, respectivamente.

4.5

Aplicação dos óxidos

4.5.1

Catálise

4.5.1.1

Produção de H₂ a partir da oxidação de borohidreto de sódio (NaBH₄)

O estudo da viabilidade de produção de H₂ a partir da oxidação do borohidreto de sódio em pH básico foi realizado em um simples aparato, em

que a reação é conduzida em um balão volumétrico sob agitação constante. A saída de H_2 é direcionada e o volume de gás gerado é medido de forma direta através de uma proveta invertida preenchida com água. O volume de H_2 produzido como função do tempo é então determinado, variando, de forma individual, a temperatura, quantidade de catalisador, massa de borohidreto de sódio e a massa de NaOH. Mediante o controle de tais parâmetros, é possível otimizar a cinética do processo, tendo em vista maximizar a quantidade de H_2 gerado no menor tempo possível. Os dados obtidos também permitem avaliar a cinética do processo, mediante estimativa da ordem e energia de ativação globais da reação. Para um volume de 20 mL de água destilada, as variações realizadas no estudo da reação foram de massa de 0,2, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g de NaOH (1,0%, 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10%, respectivamente), massa de catalisador (12, 25 e 50 mg), massa de 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 g de $NaBH_4$ (0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0%, respectivamente) e variação na temperatura de reação (10, 25 e 40 °C).

O parâmetro medido ao longo da evolução da reação é o volume de H_2 gerado. Então, o valor foi convertido para número de mols de H_2 produzido e convertido para o número de mols correspondente de borohidreto de sódio consumido, calculando sua concentração. Para todos os cálculos cinéticos, a água presente foi considerada em excesso (1,1 mol H_2O para 0,01 mol $NaBH_4$). A partir da reação global apresentada no tópico 2.2.1.1. Todos os cálculos foram realizados para as diferentes temperaturas de reação. Então, um gráfico de concentração de $NaBH_4$ em função do tempo foi plotado considerando apenas os pontos antes do equilíbrio. Em seguida, uma função polinomial de segunda ordem foi ajustada e derivada (cálculo da taxa de reação instantânea). A taxa de velocidade de reação instantânea foi calculada e usada para ajuste com a Equação 4-1. Tais cálculos foram realizados para as temperaturas supracitadas, que possibilita o cálculo da energia de ativação a partir da regressão linear da equação de Arrhenius (Equação 4-1):

$$\ln \left(\frac{dC_a}{dt} \right) = \ln k + n \ln C_a \quad (4-1)$$

Em que dC_a/dt é a taxa de consumo de $NaBH_4$ instantânea [$g L^{-1} min^{-1}$], k é a constante de consumo de $NaBH_4$ [$g^{(1-n)} L^{-(1-n)} min^{-1}$], n é a ordem de reação e C_a é a concentração de $NaBH_4$ [$g L^{-1}$]. Os ajustes estão apresentados no Anexo B. Todos os experimentos foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), pelo grupo de pesquisa do professor Humberto Fajardo.

4.5.2

Adsorção da Tetraciclina - TC

O estudo associado ao uso de amostras da ferrita de zinco como um possível adsorvente para poluentes orgânicos foi realizado empregando-se soluções aquosas contendo tetraciclina (TC), que apresenta propriedades antibióticas [62]. Nos ensaios, 50 mg de adsorvente foram empregados em 50 mL de quatro soluções com diferentes concentrações iniciais de TC (200, 140, 100, 60 e 40 mg mL⁻¹). A mistura da ferrita de zinco com as soluções de TC ficaram em contato durante 5 h, num shaker de bancada (CIENTEC CT-712 RNT), em temperatura ambiente, a uma rotação de 150 rpm. Após 5 h de adsorção, as amostras são levadas para centrifugação (Rotofix 32A), por 15 min e 6000 rpm, com objetivo de separação do sobrenadante da ferrita de zinco. O próximo passo consistiu na determinação da concentração através da absorbância de um espectrofotômetro (Espectrofotômetro UV-Vis, Agilent, modelo 8453). Para tal, empregou-se a Equação 4-2, que foi obtida a partir de uma regressão linear de um gráfico de absorbância em função da concentração da TC, utilizando diferentes diluições de uma solução padrão, com concentrações de 10, 7, 5, 3, 2 e 1 mg mL⁻¹. Os dados de concentração inicial e final são então utilizados para ajustes dos parâmetros característicos de isotermas de Langmuir e Freundlich, conforme descrito no tópico 2.2.1.2.

$$Abs = -0,003556 + 0,02743C \quad (4-2)$$

Em que C é a concentração da TC [mg mL⁻¹] e Abs é a absorbância medida da solução antes e depois da adsorção [u.a.].

4.5.3

Supercapacitância

De maneira a se avaliar a possível aplicação das amostras contendo ferro e zinco quanto ao desempenho eletrônico, ensaios de capacitância foram conduzidos mediante a construção de um eletrodo com suporte de níquel, cuja superfície continha as partículas da ferrita de zinco, óxido de zinco e hematita mecanicamente suportada. A preparação do eletrodo se iniciou pela limpeza de um suporte em uma solução de 3 M de HCl durante 60 min, seguida de uma lavagem com isopropanol e água. Com o suporte de níquel limpo, três eletrodos foram preparados a partir de diferentes suspensões de zincita, hematita e franklinita misturadas com fluoreto de polivinilideno (PVDF) e N-metil-2-pirrolidona (NMP), em uma razão mássica da solução de 8:1:1. O eletrodo de trabalho foi de espuma de níquel (com espessura de 0,5 mm x 1 cm x 2 cm). Então 20 μ L da suspensão é transferido para o suporte, seco ao

ar livre por um tempo de 12 h e então prensado. O eletrodo antes e depois do procedimento está apresentado pela Figura 4.1. Após a determinação da massa do material ativo, mediante a diferença de massa antes e depois da adição da suspensão contendo as nanopartículas dos óxidos, o material é então prensado e imergido em uma solução de 2 M de KOH durante 12 h.

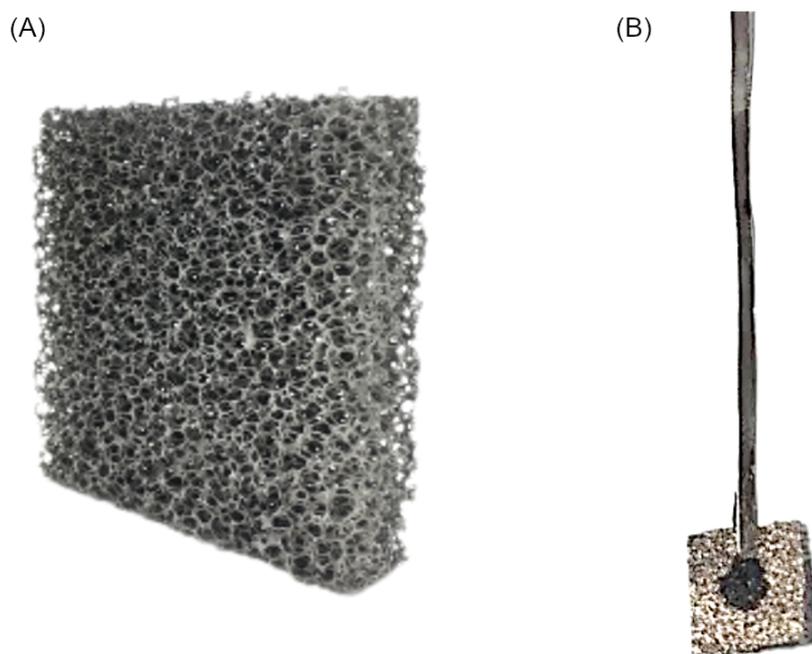


Figura 4.1: Espuma de níquel (a) antes sem os óxidos depositados e (b) depois dos óxidos depositados e prensada.

Durante o funcionamento do eletrodo, a capacitância específica (C_s) [$F g^{-1}$] foi calculada de acordo com a Equação 4-3 [97]:

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (4-3)$$

Em que I está relacionado a corrente [A], Δt é o tempo de descarga [s], m representa a massa do material utilizada no eletrodo [g] e ΔV é a diferença de potencial elétrico aplicada [V]. O controle do sistema durante os ensaios foi realizado mediante o emprego de um potenciostato Autolab PGSTAT 302 N (Metrohm, Herisau, Switzerland), no qual utilizou o software NOVA 2.0. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema de 3 eletrodos usando um meio eletrolítico de KOH com concentração de 2 M, o eletrodo de trabalho foi o de níquel para cada amostra (Fe_2O_3 , ZnO , $ZnFe_2O_4$), o contra eletrodo foi uma tela de platina e o eletrodo de referência foi Ag/AgCl (KCl saturado). Para uma análise da reação de oxidação e redução do material aplicado nos testes de capacitância, foi realizado testes de voltmetria cíclica

(VC). De forma a corroborar os resultados de VC, foram realizados Carga e Descarga Galvanostática (GCD). Adicionalmente, 1000 ciclos de carga e descargas foram realizados para observar a eficiência da capacitância. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados pelo grupo de pesquisa do professor Marco Suller, no Departamento de Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Os dados obtidos pelos testes realizados de capacitância foram previamente publicados [49].

5 Resultados e Discussões

5.1 AFM

A microscopia da amostra de TCNF está apresentada pela Figura 5.1.

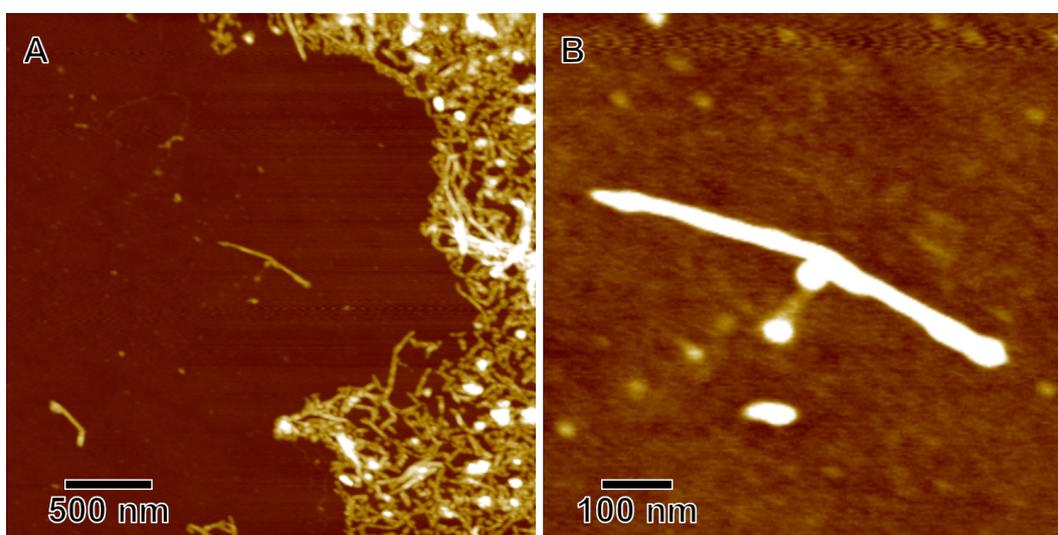


Figura 5.1: AFM da amostra de TCNF para uma área de (a) $3\mu\text{m}^2$ e (b) 740 nm^2 .

A Figura 5.1.a apresenta uma morfologia de fibras alongadas, estando de acordo com as morfologias apresentados anteriormente [29, 31, 32]. As fibras da amostra interagem entre si, formando emaranhados a partir das ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas da TCNF, semelhante ao apresentado pela Figura 2.3. Além disso, quando sua fibra é analisada separadamente, como na Figura 5.1.b, é possível se determinar um tamanho em torno de 4 nm e comprimento em torno de 640 nm. Porém, a Figura 5.1.a mostra que grande parte de suas fibras possuem comprimento micrométrico que não é possível mensurar. Dito isso, as nanofibras de celulose foram submetidas a análise de FTIR para verificar a presença de carboxilatos em sua cadeia polimérica.

5.2 FTIR

A Figura 5.2 apresenta o espectro comparando a celulose com a TCNF.

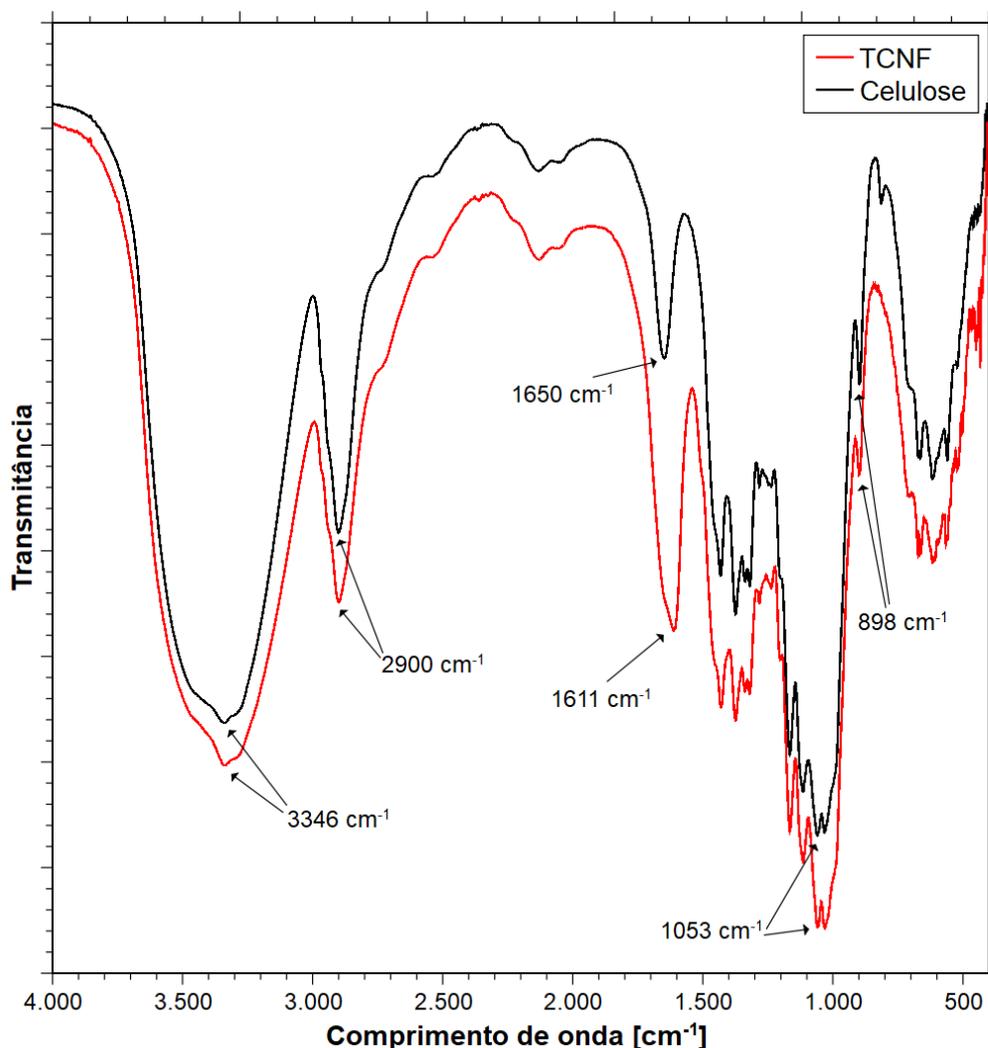


Figura 5.2: FTIR da amostra de celulose e TCNF.

Como apresentado pela Figura 5.2, alguns picos são comuns para ambas as amostras. A banda presente no comprimento de onda de 3346 cm^{-1} , é correspondente a vibrações das ligações dos grupos hidroxilas, geralmente presentes nos carbonos 2, 3 e 6 do monômero da celulose. O pico correspondente ao comprimento de onda 2900 cm^{-1} é atribuído a vibrações simétricas e assimétricas de grupos alifáticos de ligações C-H, e as presentes em 1053 cm^{-1} estão relacionados a presença de vibrações das ligações entre C-O-C dentro de um anel [90,93]. A banda presente no comprimento de onda 898 cm^{-1} é relacionado a ligações glicosídicas β -1,4 (C-O-C), no qual é possível

observar uma pequena redução na transmitância, após ser funcionalizada. Tal redução pode estar relacionado a diminuição da cadeia polimérica da celulose, uma vez que os tratamentos aplicados a celulose resultam na diminuição de seu tamanho [94]. Finalmente, a banda presente em 1650 cm^{-1} se relaciona com a interação da água residual absorvida a partir da umidade na amostra de celulose [95]. Após a funcionalização, os grupos carboxilatos adicionados promovem o aparecimento de uma nova banda, presente em 1611 cm^{-1} , corroborando que houve a inserção de grupos $-\text{COO}^{-}\text{Na}^{+}$ [90, 94, 96–98].

5.3 Adsorção

5.3.1 Cinética de adsorção

Com o intuito de se avaliar a cinética de adsorção dos cátions de ferro e zinco, tanto isolados quanto na mesma solução, a capacidade adsortiva (através da Equação 3-6) foi inicialmente plotada como função do tempo (Figura 5.3).

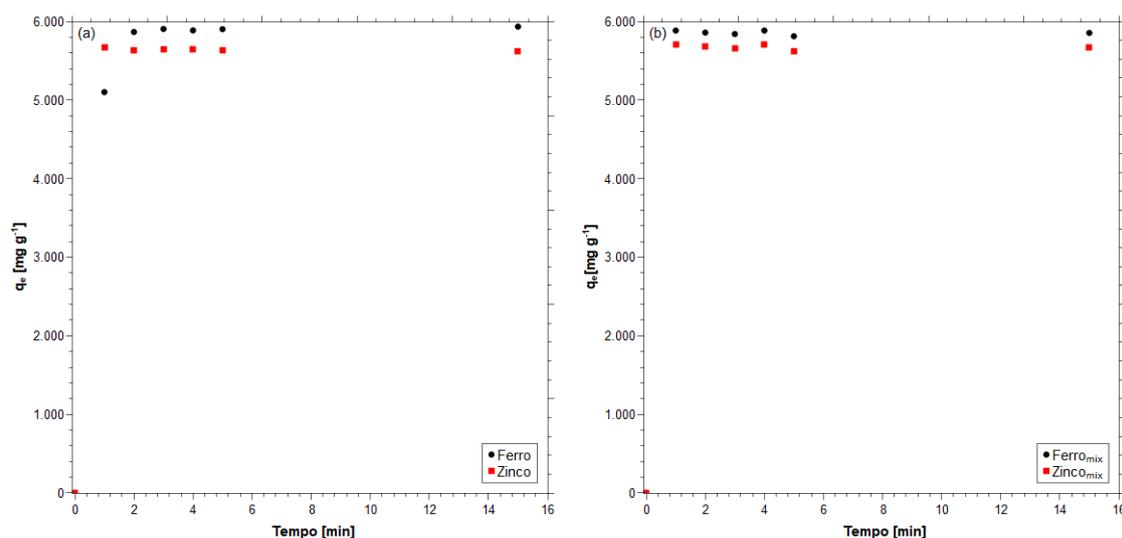


Figura 5.3: Capacidade de adsorção q_e calculada ao longo do tempo para interação entre TCNF e cátions metálicos de ferro e zinco em (a) soluções separadas e (b) ambos na mesma solução. Obs.: Fe_{mix} e Zn_{mix} representam que estão na mesma solução.

Observa-se, em ambos os casos, o equilíbrio foi atingido em um tempo de 2 min, apresentando uma expressiva remoção dos cátions metálicos utilizando a TCNF como adsorvente, atingindo cerca de 87% e 81% para ferro e zinco puros, respectivamente, apresentados pelas Figuras 5.3.a. Tais valores não são

significativamente modificados quando os cátions se encontram juntos em solução, atingindo cerca de 83% e 80% para Fe_{mix} e Zn_{mix} presentes em uma mesma solução, respectivamente (Figura 5.3.b). Suas capacidades adsorptivas obtidas foram respectivamente de 5902 e 5633 mg g^{-1} de Fe e Zn puros (Figura 5.3.a) e 5852 e 5622 mg g^{-1} para Fe_{mix} e Zn_{mix} em uma mesma solução, respectivamente (Figura 5.3.b). Tais valores se mostram bem mais expressivos em relação aos já reportados na literatura para os mesmos metais [99,100], sugerindo uma especial afinidade dos grupos funcionais presentes nas nanofibras de TCNF no que se refere a ambos os metais testados. Quando a celulose é funcionalizada com anidrido succínico (de dimensões entre 10 e 100 nm) e posto em contato com uma solução de zinco dissolvido, com concentração inicial variando de 10 mmol L^{-1} , sua capacidade de adsorção máxima para remoção de zinco fica em torno de 103,7 mg g^{-1} , para 5 min de tempo de contato [99]. Na adsorção do Fe(II), com uma concentração inicial de 250 mg L^{-1} , um compósito de nanocelulose e alginato foi utilizado, no qual atingiu capacidade adsorptiva de 227,5 mg g^{-1} , para um tempo de contato de 2 h [100]. Adicionalmente, percebe-se que uma afinidade similar se faz presentes mesmo quando os cátions se encontram presentes na mesma solução, o que é naturalmente benéfico para a produção de nanoestruturas em que ambos se encontram presentes em uma mesma estrutura cristalina, como, por exemplo, nanocristais de Franklinita (ZnFe_2O_4).

A partir dos dados obtidos, utilizando os primeiros 5 min de tempo de contato, é possível realizar ajustes cinéticos para os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, modelo de Elovich e difusão intra-particular, com as Equações 3-11, 3-13, 3-15 e 3-16, respectivamente. Os ajustes estão apresentados na Figura 5.4 e os valores dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 5.1, em que Fe_{mix} e Zn_{mix} representam dados relacionados ao experimento no qual os cátions Fe^{2+} e Zn^{2+} se encontram simultaneamente presentes na mesma solução.

De acordo com os dados da Tabela 5.1 é possível observar que os dados se ajustaram melhor, de uma forma global, ao modelo de pseudo-segunda ordem, em que o coeficiente de correlação alcançado foi de 0,999. Os valores de q_2 (capacidade máxima de adsorção) apresentados na Tabela 5.1 mostram concordância com os dados experimentais, devido à proximidade do valor do coeficiente de correlação a unidade, pois está muito semelhante ao calculado experimentalmente, $5,9 \cdot 10^3$, $5,6 \cdot 10^3$, $5,8 \cdot 10^3$ e $5,6 \cdot 10^3$ mg g^{-1} para para o ferro isolado, zinco isolado e ferro e zinco presentes simultaneamente em solução, respectivamente.

De acordo com Qiu e colaboradores [83], o modelo de pseudo segunda

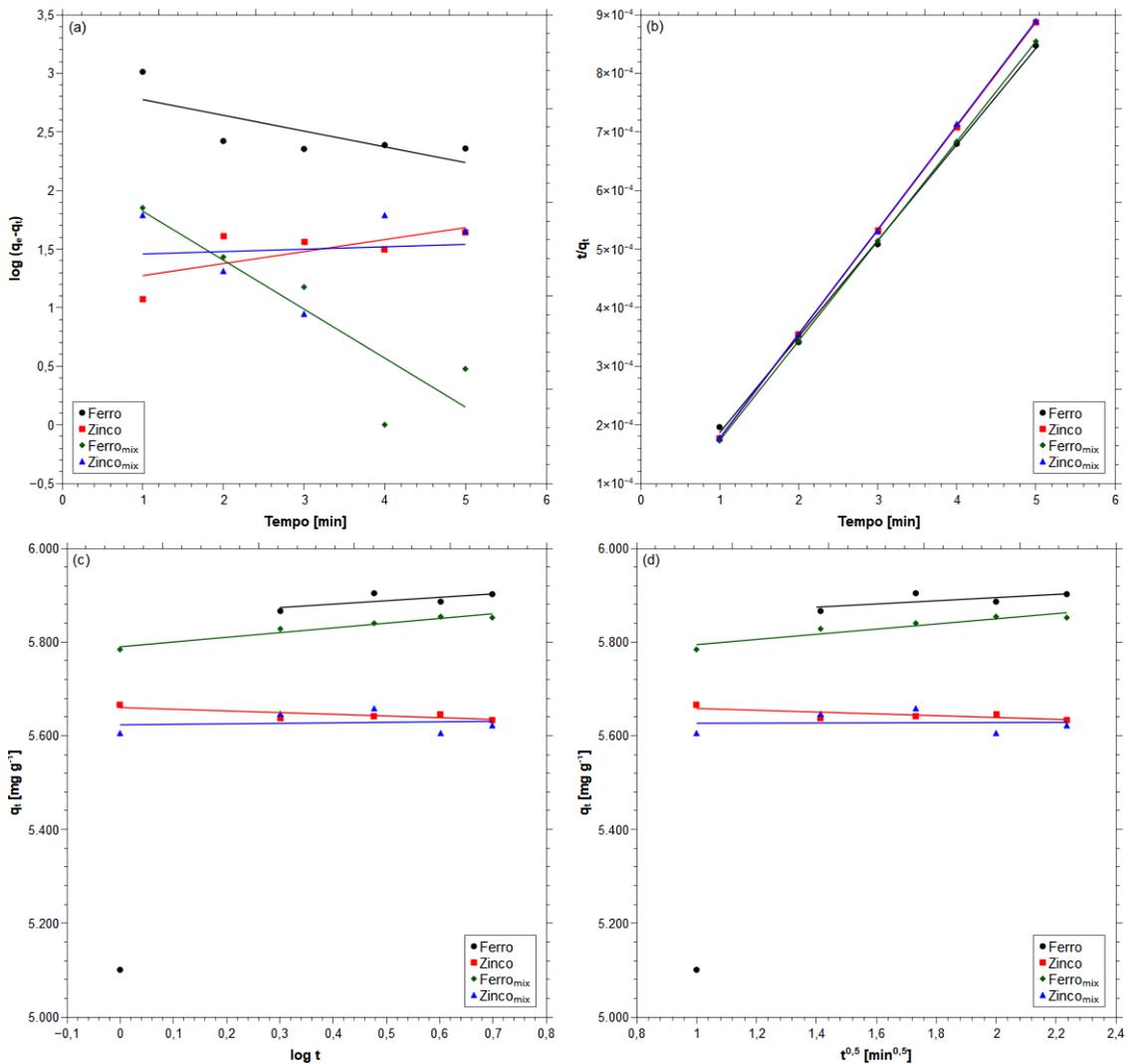


Figura 5.4: Ajustes cinéticos para os modelos de (a) de primeira ordem e (b) de segunda ordem, (c) modelo de Elovich e (d) difusão intra-particular.

ordem tem sido aplicado com sucesso para adsorção de metais, confirmando a interação entre o adsorvato e adsorvente. De forma a corroborar o ajuste de pseudo segunda ordem para adsorção de metais, o mesmo comportamento foi observado em um estudo envolvendo U(IV) dissolvido em água [101]. O material utilizado foi obtido a partir da hidrólise ácida da celulose, seguido da formação de um nanocompósito com nanobentonita para interação e remoção do U(IV). Adicionalmente, o compósito foi submetido a uma reação de polimerização, no qual foi utilizado ácido itaconico e ácido metacrílico. Posteriormente, etileno glicol dimetacrilato foi inserido para adicionar carboxilas ao compósito. Sua análise de morfologia apresentou estrutura heterogênea, baseados em flocos, sugerindo algo semelhante a nanocorais. Após 120 min, o equilíbrio foi atingido para uma concentração inicial de 250 mg L^{-1} , sendo a

Tabela 5.1: Parâmetros dos ajustes referentes a Figura 5.4 da interação entre cátions de Fe^{2+} e Zn^{2+} com a TCNF, a uma temperatura de 23 °C.

Modelo	Parâmetros	Fe puro	Zn puro	Femix	Znmix
Pseudo primeira ordem	q_1 [mg g^{-1}]	$8,12 \cdot 10^2$	$1,48 \cdot 10^1$	$1,74 \cdot 10^2$	$2,74 \cdot 10^1$
	k_1 [min^{-1}]	$-3,09 \cdot 10^{-1}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$	$-9,36 \cdot 10^{-1}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,5592	0,4875	0,7889	0,0078
Pseudo segunda ordem	q_2 [mg g^{-1}]	$6,10 \cdot 10^3$	$5,65 \cdot 10^3$	$5,74 \cdot 10^3$	$5,62 \cdot 10^3$
	k_2 [$\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$]	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,9991	0,9999	0,9999	0,9999
Elovich	α [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$]	$7,86 \cdot 10^{32}$	$-7,74 \cdot 10^{-71}$	$9,53 \cdot 10^{22}$	$8,57 \cdot 10^{228}$
	β [g mg^{-1}]	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$-2,79 \cdot 10^{-2}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$9,42 \cdot 10^{-2}$
	R^2	0,5083	0,6050	0,9448	0,0149
Difusão intra particular	k_p [$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$]	$3,42 \cdot 10^1$	$-1,91 \cdot 10^1$	$5,52 \cdot 10^1$	1,56
	C [mg g^{-1}]	$5,83 \cdot 10^3$	$5,68 \cdot 10^3$	$5,74 \cdot 10^3$	$5,63 \cdot 10^3$
	R^2	0,4712	0,5344	0,8829	0,0010

capacidade de adsorção máxima do de 121 mg g^{-1} . Os dados cinéticos foram ajustados ao modelo de pseudo segunda ordem, com coeficiente de correlação de 0,98 [101].

No trabalho de Xu e colaboradores [102], nanofibras de celulose produzidas *via* hidrólise com ácido sulfúrico e imobilizadas em tutano de acácia negra foram empregadas na adsorção de Cu(II) , Pb(II) e Cr(IV) , com concentrações iniciais de 50 mg L^{-1} a partir de soluções aquosas. Durante os experimentos, capacidades adsorptivas respectivamente iguais a 34, 38 e 71 mg g^{-1} foram alcançadas, sendo o equilíbrio atingido para um tempo de contato de 4 h. Os parâmetros cinéticos ajustaram para uma cinética de pseudo segunda ordem. O valor do seu coeficiente cinético q_2 foi de, respectivamente, 35,3, 40, 71,7 mg g^{-1} para Cu(II) , Pb(II) e Cr(IV) , com um valor de coeficiente de correlação 0,999 [102].

A Figura 5.4.d (difusão intra-particular) permite analisar a respeito da difusão do soluto para o contato com a superfície da TCNF. Como comentado na sessão 3.1.2.4, para que o controle da reação seja difusional, segundo o modelo analisado, a regressão linear, realizada pela Figura 5.4.d, o parâmetro C deveria ser zero em um gráfico de q_t em função de $t^{0,5}$. Porém, para nenhum dos casos o valor calculado para o parâmetro supracitado foi zero. Logo, é possível que a interação entre os cátions de Fe(II) e Zn(II) (puros e em uma mesma solução aquosa), e a superfície da TCNF não seja controlada pela difusão do soluto no interior dos poros. Uma possível justificativa para tal afirmação seja devido a morfologia da TCNF, uma vez que seja nanofibrilada, não possuindo poros para que haja a difusão do soluto. Porém, para uma conclusão assertiva, é necessário realizar testes envolvendo a técnica de BET.

5.3.2 Isotermas de adsorção

A partir dos dados de capacidade adsorptivas de equilíbrio obtidos para diferentes concentrações iniciais, as isotermas de Langmuir e Freundlich (Equações 3-5 e 3-8, respectivamente) foram ajustadas e os resultados apresentados na Figura 5.5. Além disso, os parâmetros termodinâmicos calculados para cada modelo foram apresentados na Tabela 5.2 assim como o seu respectivo coeficiente de correlação.

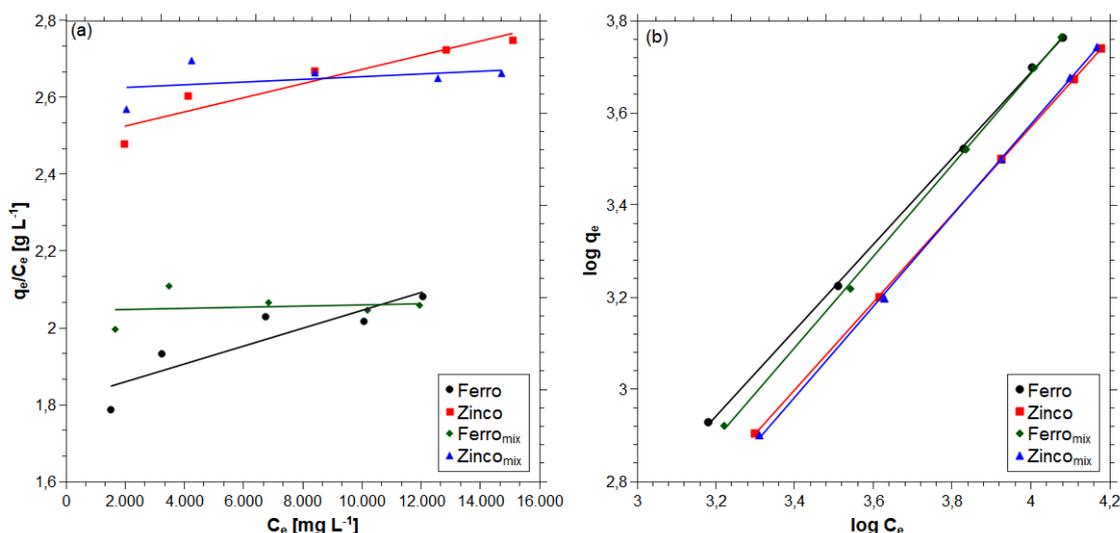


Figura 5.5: Ajustes de adsorção a uma temperatura de 23 °C, entre cátions e TCNF das isotermas de a) Langmuir e b) Freundlich.

Tabela 5.2: Parâmetros estimados para isotermas de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Parâmetros	Fe	Zn	Fe _{mix}	Zn _{mix}
Langmuir	$q_{máx}$ [mg g ⁻¹]	$5,00 \cdot 10^4$	$5,00 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^6$	$2,50 \cdot 10^5$
	K_L [L g ⁻¹]	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$8,04 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$
	R^2	0,8063	0,9023	0,0252	0,1575
Freundlich	K_F [L g ⁻¹]	0,9053	0,5808	0,5236	0,4222
	$1/n$	0,9327	0,9513	0,9915	0,9874
	R^2	0,9996	0,9999	0,9995	0,9996

De acordo com os parâmetros calculados pela regressão linear das isotermas e apresentados na Tabela 5.2, a interação entre os cátions e a TCNF é descrita pelo modelo de Freundlich. Tal modelo considera que a adsorção deve ocorrer mediante a formação de multicamadas e o fator $1/n$, conforme discutido na fundamentação teórica (seção 3.1.1.2), está diretamente relacionado a heterogeneidade dos sítios ativos (distribuição especial e energética da interação) do material adsorvente. Tal parâmetro apresentou resultados bem

próximos da unidade, sugerindo que a superfície do adsorvente tenha tendência de ser homogênea, ou seja, os sítios ativos podem possuir a mesma energia de adsorção do soluto com o adsorvente [103]. Tal conclusão também pode ser estendida aos casos em que os cátions de Fe^{2+} e Zn^{2+} se encontram simultaneamente presentes em solução, conforme indicado pelos valores de R^2 em torno de 0,99. Desta forma, os dados obtidos sugerem fortemente que a interação TCNF não aparenta ser seletiva. Deve-se considerar que os cátions possuem a mesma valência, assim como raios catiônicos muito similares (140 pm Fe^{2+} ; 135 pm Zn^{2+}), também contribuindo para uma energia potencial eletroestática similar associada à interação com os grupamentos, carboxilatos e hidroxílicos, presentes na superfície das nanofibras. Os valores de K_F , por sua vez, apresentam diferenças entre cátions adsorvidos. Quando comparados entre os cátions puros, tem-se valores de 0,91 e 0,58 L g^{-1} para Fe^{2+} e Zn^{2+} , sugerindo que os cátions de ferro possuem uma afinidade pelas fibras da TCNF superior. A leve superioridade no valor da constante de Freundlich é propagada para quando os cátions se encontram em uma mesma solução, sendo superior. Porém, quando comparado o cátion de ferro puro e em solução, esse valor diminui de 0,91 para 0,52 L g^{-1} , o mesmo ocorre com o zinco (puro 0,58 para 0,42 L g^{-1} na mistura).

Visto que a interação entre o cátion e a TCNF se ajusta a um modelo de Freundlich, sua superfície tende a se aproximar da homogênea e é um processo favorável (devido ao fator de heterogeneidade $1/n$), seu comportamento pode diferenciar dos resultados apresentados na literatura. Para uma nanocelulose obtida a partir da adição de polietilenoimina em celulose, a remoção de Cu(II) de solução aquosa seguiu o modelo proposto por Freundlich, porém com o fator de heterogeneidade (n) sendo em torno de 7, representando que a razão $1/n$ direciona a uma superfície heterogênea [104]. Além disso, ao se adicionar TCNF em hidroxiapatita, para se obter um compósito, sua interação com Co(II) mostra que o fator $1/n$ é menor do que 1, fazendo com que sua adsorção seja favorável [81]. Adicionalmente, diferentes arranjos da nanocelulose pode se obter diferentes comportamentos. Quando nanocelulose bisfosfonato é preparado com uma metodologia de oxidação com NaIO_4 a uma temperatura de 75 °C, se utiliza uma concentração de aldeído de 2,84 mmol g^{-1} e é desagregada com uma pressão de 500, 570 e 1050 bar, seu comportamento difere das outras nanoceluloses testadas. Para a amostra denominada como BPNC3, sua superfície passou a ter superfície heterogênea, por se ajustar a isoterma de Freundlich, porém, seu comportamento se difere das outras nanoceluloses, que se ajustaram na isoterma de Langmuir (no mesmo trabalho) [105].

5.4

Produção de óxidos nanoestruturados

5.4.1

Análise termogravimétrica

A obtenção de nanoestruturas a partir dos metais adsorvidos à superfície da TCNF (TCNF@Me) envolve a calcinação em atmosfera inerte ou oxidante. Antes de tal etapa, no entanto, foi realizado um estudo de degradação térmica via TGA de cada uma das amostras (Figuras 5.6 e 5.7). A Tabela 5.3 apresenta os valores de temperatura para cada pico de máxima perda de massa para cada amostra.

Tabela 5.3: Temperaturas relacionadas a perda de massa das amostras de TCNF com metal impregnado em sua superfície, para atmosfera oxidante de ar sintético.

Material	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Início perda de massa [°C]	DTG [°C]	Início perda de massa [°C]	DTG [°C]	Início perda de massa [°C]	DTG [°C]
TCNF@Zn	26,2	73,2	218,2	271,5	461,8	497,9
TCNF@Fe	27,7	82,9	222,5	296,3	–	–
TCNF@ZnFe	26,6	90,5	225,1	266,7	395,9	424,5
TCNF@Co	29,9	90,1	221,6	322,9	341,9	374,1
						368,3
						380,0
TCNF@CoFe	27,6	88,9	234,6	286,3	359,2	390,8
						400,8

Tal análise se faz necessária tendo em vista a se estabelecer as temperaturas de calcinação mais apropriadas levando-se em consideração os eventos térmicos identificados em cada caso. No que diz respeito ao tratamento térmico em atmosfera oxidante (Figura 5.6), observa-se a ocorrência de pelo menos três eventos térmicos, sendo o primeiro (temperaturas inferiores a 100 °C) associado à saída de água adsorvida nas amostras, enquanto os dois outros associados às reações que levam a formação das nanoestruturas de interesse.

Tal conclusão se fundamenta no fato do primeiro evento ocorrer em uma faixa de temperatura muito similar, sempre inferior a 100 °C independente da natureza do cátion adsorvido. A significativa presença de água se justifica pela forte afinidade entre a mesma e os grupos polares (hidroxílicos e carboxílicos) presentes nas cadeias de TCNF.

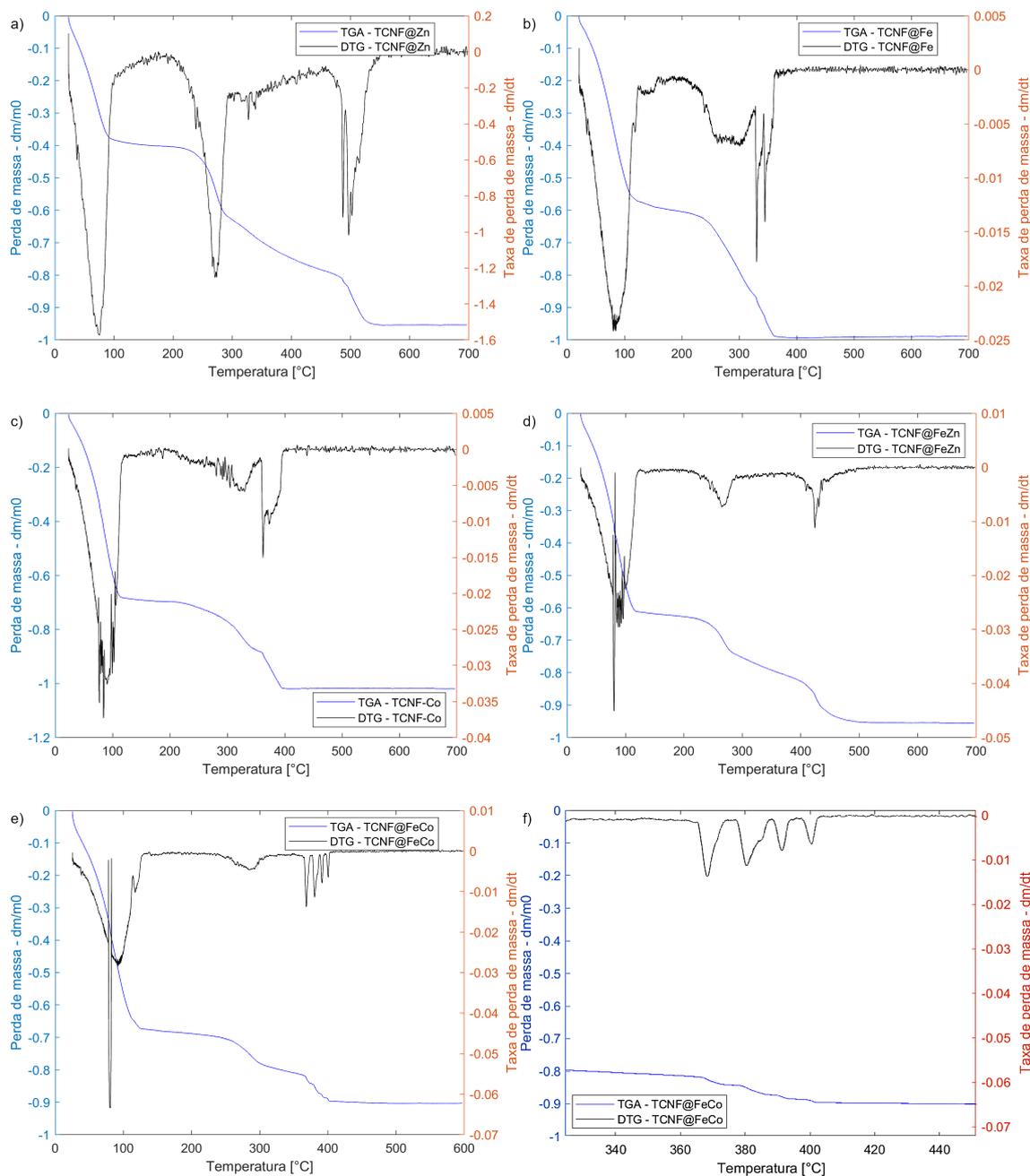


Figura 5.6: Perfis de degradação térmica de amostras de TCNF com metais adsorvidos em atmosfera oxidante: a) TCNF@Zn, b) TCNF@Fe, c) TCNF@Co, d) TCNF@FeZn, e) TCNF@FeCo e f) foco no terceiro pico de DTG pra amostra de TCNF@FeCo.

Após a perda da água presente na amostra, observa-se um segundo evento, localizado em entre 250 $^{\circ}C$ e 300 $^{\circ}C$, presente em todas as amostras e aparentemente também independente da natureza dos cátions metálicos adsorvidos às nanofibras. Tal evento poderia ser explicado pela degradação térmica da estrutura da celulose, resultando em componentes voláteis, assim como a formação de carbono residual, bem como a formação de nanoestruturas

oxidadas a partir da transferência de oxigênio a partir dos grupamentos carboxilato presentes na TCNF, justificando a acentuada perda de massa observada [106]. Tais conclusões são corroboradas pelos resultados de análise de Rietveld a serem apresentados na seção 5.4.2. Devido a permanência do segundo pico na mesma temperatura para todos os metais adsorvidos, sugere-se que a presença dos metais após a adsorção, não interfere no início da carbonização do material orgânico.

Após o segundo evento térmico, segue-se mais uma etapa com perda de massa importante, que pode envolver somente um evento térmico (somente um pico no sinal de DTG), como no caso das amostras contendo ferro e ou zinco (Figura 5.6.a, Figura 5.6.b, Figura 5.6.d), ou mais de um, no caso das amostras contendo ferro e ou cobalto (Figura 5.6.c. e Figura 5.6.e), em que dois (Figura 5.6.c) ou quatro picos (Figura 5.6.e) podem ser identificados. Vale a pena ressaltar que todos os ensaios possuem uma quantidade de amostra final abaixo de 10%, apresentando uma baixa obtenção de massa das amostras dos óxidos obtidos. Tais eventos térmicos, tendo em vista a faixa de temperatura em que ocorrem, devem estar associados à decomposição final dos precursores e à formação de nanoestruturas oxidadas através de processos associados à interação dos cátions metálicos e as nanofibras de celulose com o oxigênio presente na atmosfera, conforme corroborado pelos dados de DRX (seção 5.4.2). No caso das amostras contendo ferro e zinco em que somente um evento térmico relevante é observado (terceiro pico de DTG), 5.6.d, a faixa de temperatura depende diretamente da composição química da amostra. Enquanto na amostra contendo exclusivamente zinco adsorvido (Figura 5.6.a), o terceiro evento térmico se mostra bem separado do segundo, na amostra contendo ferro (Figura 5.6.b), os mesmos ocorrem quase que um na sequência do outro, sendo a aproximação dos mesmos intermediária no caso da amostra contendo ferro e zinco (Figura 5.6.d).

No que diz respeito à amostra contendo exclusivamente cobalto adsorvido (Figura 5.6.c), observa-se um perfil de degradação similar ao caso do ferro, em que o terceiro evento térmico se mostra muito próximo do segundo. Por sua vez, na presença de ferro e cobalto adsorvidos (Figura 5.6.e) os dados de TGA sugerem a existência de quatro picos bem definidos associados ao terceiro evento térmico, que ocorre em faixa de temperatura significativamente distinta do segundo.

No caso das amostras contendo ferro e ou zinco, análises de TGA também foram realizadas em atmosfera inerte (N_2 UP), sendo os dados as curvas de TGA apresentadas na Figura 5.7. Conforme observado para os perfis em atmosfera inerte, o primeiro evento térmico, que para todas as amostras ocorre

na mesma faixa de temperatura, sendo seu início de degradação em torno de 29 °C e sua máxima degradação 87 °C, e está associado exclusivamente à saída de água adsorvida nas amostras. Em seguida, de forma distinta das amostras testadas em atmosfera oxidante, somente um segundo evento térmico se faz presente, o qual ocorre em faixa de temperatura próxima à observada para atmosfera oxidante (Figura 5.6). Os valores estão apresentados na Tabela 5.4.

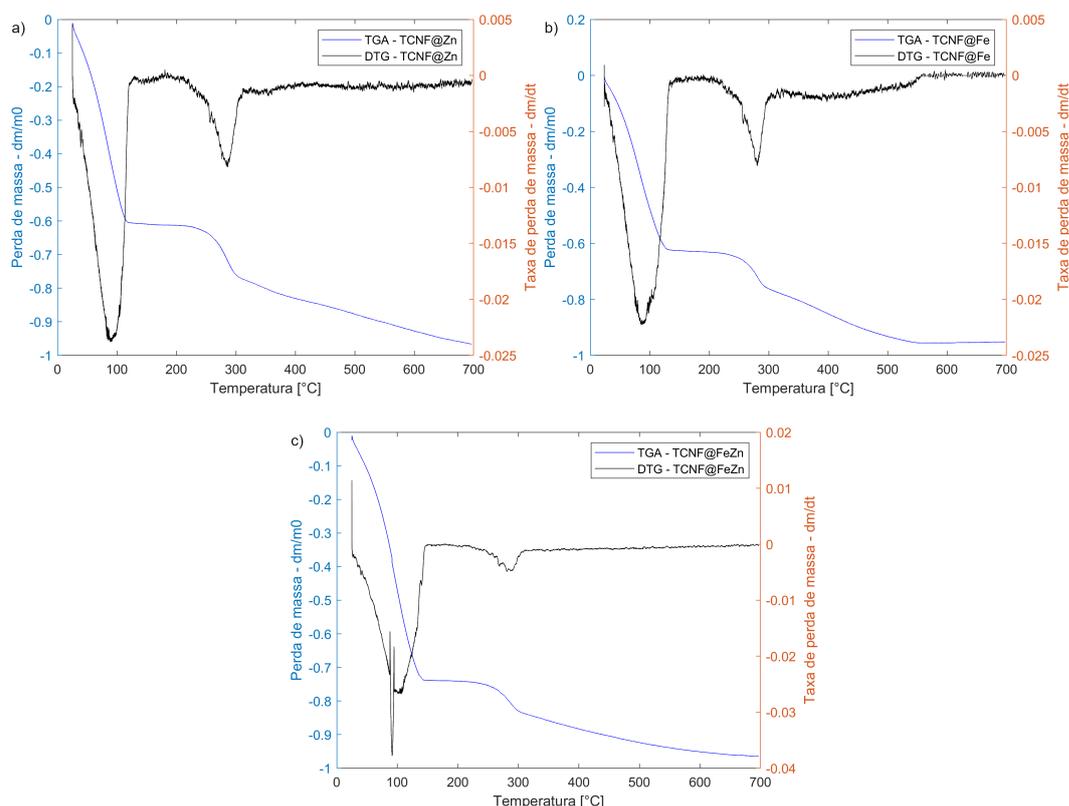


Figura 5.7: Perfil de degradação das amostras de TCNF adsorvidas com metais em atmosfera inerte, com rampa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ de N₂) TCNF@Zn, b) TCNF@Fe e c) TCNF@FeZn.

Tabela 5.4: Temperaturas relacionadas a perda de massa das amostras de TCNF com metal impregnado em sua superfície, para atmosfera inerte.

Material	Pico 1		Pico 2	
	Início perda de massa [°C]	DTG [°C]	Início perda de massa [°C]	DTG [°C]
TCNF@Zn	31,6	89,6	222,4	286,7
TCNF@Fe	28,3	88,3	227,6	280,1
TCNF@ZnFe	29,1	99,1	238,4	288,3

O perfil de degradação pode ser explicado considerando análises mencionadas a seguir, como DRX (seção 5.4.2), no qual há uma discussão, de forma

complementar aos resultados de termogravimetria obtidos. Tal discussão apresenta as fases presentes nas amostras calcinadas em atmosfera oxidante e inerte, sendo auxiliado pelo ajuste de Rietveld, quando necessário.

5.4.2 DRX

Com o objetivo de auxiliar no entendimento dos eventos térmicos associados às análises termogravimétricas realizadas, assim como identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nas amostras produzidas após a calcinação em diferentes temperaturas, empregou-se a técnica de DRX com análise de Rietveld. De maneira a poupar espaço ao longo do texto, somente os resultados das análises serão apresentados nas tabelas a seguir, sendo os difratogramas associados disponíveis no Anexo A do presente documento. Na Tabela 5.5 os resultados apresentados foram obtidos pela análise de Rietveld, considerando as amostras com os picos majoritários bem definidos, para os materiais calcinados contendo exclusivamente zinco adsorvido, no qual o *Goodness of Fit* (GOF), juntamente com as frações em massa das fases cristalinas identificadas se encontram apresentados.

Tabela 5.5: Dados de ajuste de Rietveld para amostras contendo zinco calcinadas em atmosfera oxidante. GOF (*Goodness of fit*). ZnO COD ID 2300450, ZnS COD ID 9000107

Temperatura [°C]	Tempo [min]	GOF	Fases	
			ZnO	ZnS
400	60	1,79	99,6	0,4
	120	1,63	99,8	0,2
450	60	1,48	99,3	0,7
	120	1,31	100	0,0
500	60	1,55	100	0,0
	120	1,43	100	0,0

De acordo com a Tabela 5.5, é possível relacionar os parâmetros do ajuste de Rietveld (GOF e a formação das fases) com o perfil de degradação da amostra apresentado pela Figura 5.6. Como esperado, não é possível que haja um ajuste aceitável para temperaturas menores do que 400 °C, sendo apenas identificados os picos principais de cada fase, como apresentado no Anexo I. O aparecimento dos picos de algumas fases em temperaturas menores (300 e 350 °C) pode estar relacionado a cinética de formação do óxido. Além disso, corrobora a discussão no qual sugere que o segundo pico de DTG se relaciona com a carbonização da TCNF, que possui bandas amorfas (banda em baixos valores de 2θ). Tal banda pode estar relacionada com a presença de carbono residual [94, 106], pois se encontra em uma temperatura próxima

do primeiro evento térmico apresentado pelo DTG da Figura 5.6 (em torno de 250 °C). Quando o tempo de calcinação aumenta para duas horas, a zincita pode ser identificada, sugerindo que a cinética é fundamental para a formação do óxido de interesse. Este comportamento é semelhante para as temperaturas subseqüentes, como apresentado pelos resultados da Tabela 5.5. Porém, para temperaturas acima de 400 °C, independente do tempo, a presença de impurezas na amostra diminui.

Como uma impureza do processo é possível observar a fase esfalerita (ZnS). Sua presença pode ser atribuída ao precursor utilizado no processo ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), uma vez que o íon sulfato pode ter sido carregado ao longo do processo, permanecendo atraído pela dupla camada. Sua presença permitiu que reagisse com o zinco, formando a fase em questão. Mas, em temperaturas acima de 450 °C, com um tempo de duas horas, essa fase não é mais identificada.

Os resultados da análise de Rietveld para amostras contendo exclusivamente ferro calcinadas em atmosfera oxidante podem ser contemplados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Dados de ajuste de Rietveld para amostras contendo ferro calcinada em atmosfera oxidante. GOF (*Goodness of fit*). Fe_2O_3 PDF ID 04-003-2900, $\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$ COD ID 1011179, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ AMCSD ID 0009289.

Temperatura [°C]	Tempo [min]	GOF	Fases [%]		
			Fe_2O_3	$\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
300	60	1,11	93,4	6,6	0,0
	120	1,29	100,0	0,0	0,0
350	60	1,38	99,1	0,9	0,0
	120	2,69	98,8	0,0	1,2
400	60	1,46	95,5	4,5	0,0
	120	1,61	100,0	0,0	0,0
450	60	1,41	93,9	6,1	0,0
	120	1,39	94,6	5,4	0,0
500	60	1,49	91,9	8,1	0,0
	120	1,12	100,0	0,0	0,0

Considerando os ajustes dos difratogramas apresentados no Anexo B, a hematita passa a ser formada em temperaturas mais brandas, em torno de 300 °C durante duas horas, quando comparados a métodos clássicos para formação de nano óxidos, como coprecipitação e sol-gel, no qual a temperatura de calcinação se encontra em torno de 650 °C [107]. Adicionalmente, de forma similar à amostra contendo exclusivamente zinco adsorvido, após a calcinação da amostra contendo exclusivamente ferro observa-se a possibilidade de formação de pirrotita ($\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$), além do óxido de interesse, hematita (Fe_2O_3). Vale mencionar que na temperatura de 350 °C, com um tempo de calcinação de 2 h,

o ajuste se apresentou distante do ideal. Tal distanciamento pode ser atribuído ao pico situado em torno de 14° (2θ), que não foi devidamente ajustado.

No entanto, de forma distinta da amostra contendo zinco, a completa eliminação do referido sulfeto é possível somente para temperaturas significativamente superior. No presente caso (Tabela 5.6), após calcinação a 500°C durante 2 h há a possibilidade de total eliminação da referida impureza sulfetada via oxidação, gerando hematita, sendo o enxofre eliminado através da produção de SO_2 e ou SO_3 [108]. A presença de impurezas sulfetadas, conforme falado anteriormente, advém da adsorção de ânions SO_4^{2-} , presentes na fase aquosa após dissolução dos precursores metálicos utilizados.

No que se refere às amostras calcinadas contendo ferro e zinco simultaneamente adsorvidos e calcinadas em atmosfera oxidante, obtiveram-se os resultados de análise de Rietveld apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Dados de ajuste de Rietveld para amostras contendo ferro e zinco adsorvidos e calcinadas em atmosfera oxidante. GOF (*Goodness of fit*) Fe_2O_3 PDF ID 04-003-2900, ZnFe_2O_4 PDF ID 04-006-8036, $\text{C}_{\text{grafite}}$ PDF ID 04-014-0362.

Temperatura [$^\circ\text{C}$]	Tempo [min]	GOF	Fases [%]		
			ZnFe_2O_4	Fe_3O_4	$\text{C}_{\text{grafite}}$
400	60	1,52	76,5	11,2	12,3
	120	1,52	80,0	10,0	10,0
450	120	1,24	80,3	19,7	0,0
500	60	1,07	91,7	8,3	0,0
	120	1,33	90,6	9,4	0,0

De acordo com os dados da Tabela 5.7, é possível observar a formação da franklinita em temperaturas a partir de 300°C , porém, com a presença de fases secundárias. É observado um comportamento diferente quanto a presença de fases secundárias, identificados qualitativamente nos difratogramas presentes no Anexo C. Sua presença pode ser justificada pelo precursor utilizado (sulfato de ferro II), pois o íon sulfato (SO_4^{2-}) pode ter sido transportado, como discutido anteriormente. Para temperaturas acima de 450°C e um tempo de calcinação de duas horas, é observado que há a eliminação das fases secundárias, permanecendo apenas a identificação da hematita e franklinita. Tal comportamento é semelhante ao observado para a formação dos óxidos discutidos acima (zincita e hematita).

Finalmente, no que se refere à amostra contendo ferro e cobalto adsorvidos, a análise de Rietveld resultou nos dados da Tabela 5.8.

Os ajustes estão apresentados no Anexo D. A formação da ferrita de cobalto acontece para a temperatura de calcinação utilizada no processo.

Tabela 5.8: Ajustes de Rietveld para formação de ferrita de cobalto. GOF (*Goodness of fit*) Fe_2O_3 PDF ID 04-003-2900, $\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$ COD ID 1011179, CoFe_2O_4 PDF ID 04-016-3954.

Temperatura [°C]	Tempo [min]	GOF	Fases [%]		
			CoFe_2O_4	Fe_2O_3	$\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$
500	120	1,80	30,00	30,00	40,00
	120	1,52	80,0	10,0	10,0

Porém, diferente da formação dos outros óxidos, na temperatura de 500 °C não acontece a total remoção das fases secundárias, como a hematita e a pirrotita. Esse tipo de comportamento pode ser explicado pela proporção utilizada de cada íon, sendo 50 g L⁻¹ para cada um, o que corresponde numa proporção diferente da estequiométrica.

Visando entender o mecanismo de formação dos óxidos através da calcinação, as amostras de TCNF@Fe, TCNF@Zn e TCNF@ZnFe foram calcinadas em temperaturas de 750 °C para amostras de TCNF@Fe e TCNF@Zn e 550 °C para amostra de TCNF@ZnFe, todas em atmosfera inerte. Os resultados do ajuste de Rietveld estão apresentados na Tabela 5.9 e os difratogramas ajustados estão apresentados no Anexo D.

Tabela 5.9: Ajuste de Rietveld para calcinação em atmosfera inerte. GOF (*Goodness of fit*) [‡]Sulfetos formados: Esfalerita e Pirrotita. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ COD ID 9006318, Fe_3O_4 COD ID 7228110.

Temperatura [°C]	Tempo [min]	GOF	Fases [%]		
TCNF@Fe			$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_{\text{grafite}}$	Fe_2O_3 e Fe_3O_4
750	120	1,35	18,70	61,80	19,50
TCNF@Zn			ZnO		
750	120	1,19	100,00		
TCNF@ZnFe			Fe_2O_3	ZnFe_2O_4	Sulfetos [‡]
550	120	1,65	42,80	41,40	15,80

De acordo com os dados calculados do ajuste de Rietveld, é possível observar que há formação de óxidos durante o processo de calcinação em atmosfera inerte. O esperado, em processos convencionais de calcinação, não é obter óxidos em processos em que o oxigênio não está abundante na atmosfera. Porém, o contrário é observado para o sistema estudado na presente tese. Com isso, o mecanismo sugerido é que a nanocelulose atua como uma fornecedora de oxigênio, favorecendo a formação dos óxidos em questão. A formação dos óxidos contendo ferro precisa de baixas concentrações de oxigênio ($p_{\text{O}_2} \simeq 10^{-17}$ atm, de acordo com Diagrama de Ellingham). Por isso, a atmosfera de argônio pode possuir tal concentração, porém, não seria suficiente para todos os cátions

do sistema. O que permite realizar a conclusão de que a nanocelulose é uma fornecedora de O_2 para a formação do óxido. Quando ocorre o fornecimento de gás oxigênio, um novo equilíbrio é formado a partir da reação de Bourdouard, pois há a presença de carbono grafite no sistema, de acordo com o DRX apresentado acima. Portanto, tal comportamento sugere que a TCNF atua como um *template* reativo. Ou seja, o oxigênio fornecido para a formação dos óxidos é realizada por dois meios, a partir de atmosfera e a partir da TCNF.

O mecanismo de formação em que se utiliza a TCNF como *template* reativo abre uma nova opção para obtenção de nano óxidos, já que a presença de grafite (TCNF@Fe) pode beneficiar algumas aplicações do material estudado, porém, para uma afirmação mais precisa é necessário que haja estudos profundos, comparando o material com e sem a presença do grafite obtido por tal rota. Portanto, a rota de síntese de nanomateriais proposta consiste em um aspecto bastante inovador associado a presente tese, não tendo sido reportada ainda na literatura.

5.4.3

Microscopia Eletrônica

Neste tópico serão abordados os resultados de microscopia eletrônica de varredura e transmissão realizadas em amostras contendo ferro e ou zinco e para a amostra contendo ferro e cobalto, assim como mapeamento de EDS para verificar a presença dos metais de interesse. Na Figura 5.8 pode-se ver alguns resultados obtidos *via* microscopia eletrônica de transmissão para amostras contendo exclusivamente ferro (Figura 5.8.a,b) e zinco (Figura 5.8.c,d), assim como ambos os metais (Figura 5.8.e,f), todas calcinadas em atmosfera oxidante.

Considerando as imagens apresentadas pela Figura 5.8, é possível identificar nítidas similaridades entre as morfologias das partículas presentes em todas as amostras. As partículas apresentam o formato de nanoesferas, com tamanhos variando na faixa entre 20 e 30 nm, formando agregados (nanocorais). Tais agregados podem ser formados de modo que à medida que a formação de nanoesferas ocorre, o crescimento acontece como uma organização dos cátions impregnados nos carboxilatos presentes na cadeia polimérica, resultando na morfologia aqui apresentada. Tal morfologia foi reportada na literatura utilizando a metodologia hidrotermal, no qual nanocorais de TiO_2 apresenta diâmetros de 400 a 500 nm com nanoesferas de diâmetro em torno de 20 nm [109] [112] e, através da mesma metodologia, nanocorais de SnO_2 foram sintetizados com um diâmetro de 200 a 300 nm [110].

Na metodologia mencionada acima, o mecanismo proposto para a crescimento dos nanocorais de TiO_2 utiliza $TiCl_4$ dissolvido com etanol em bai-

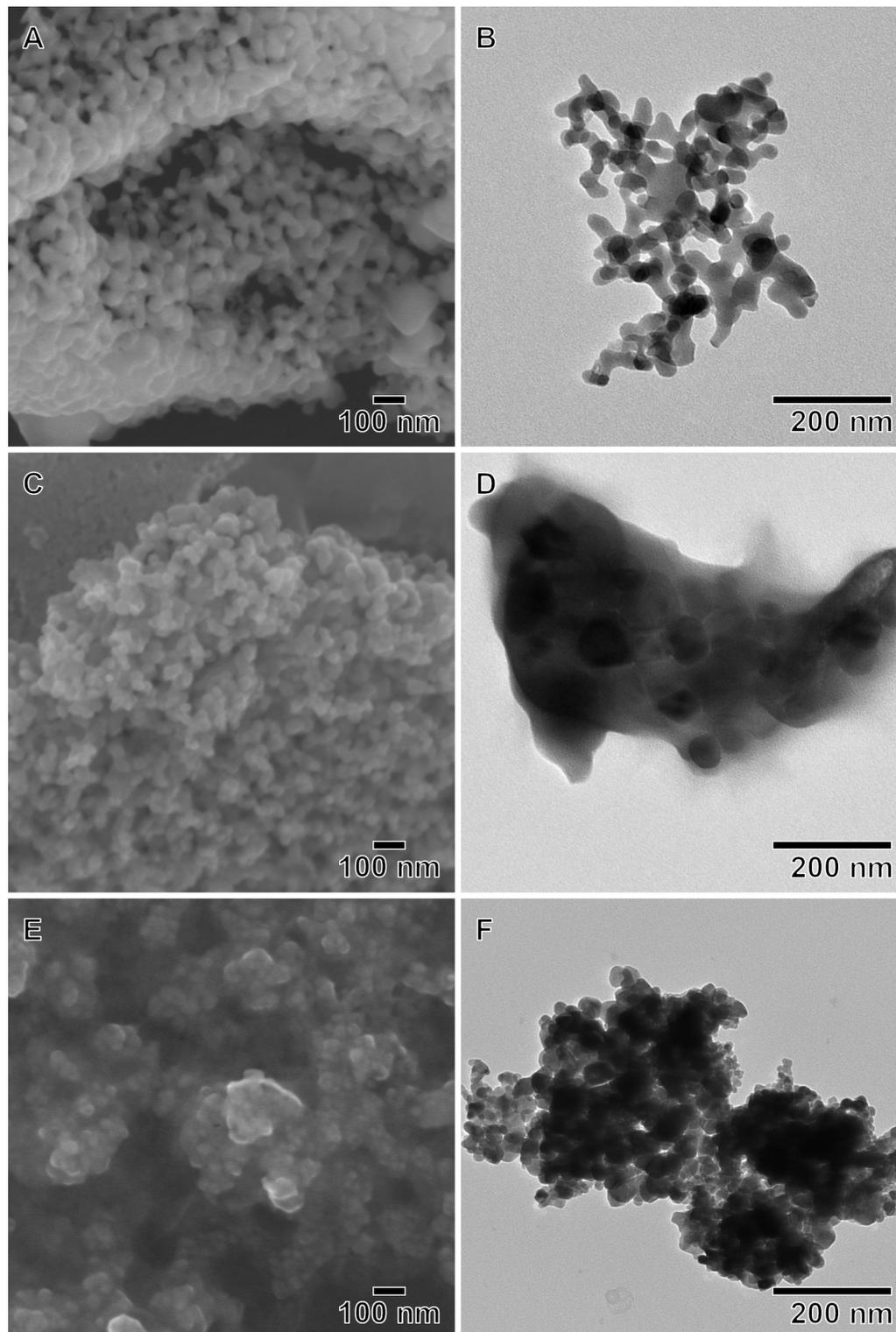


Figura 5.8: Imagens das amostras de Fe_2O_3 (A) varredura e (B) transmissão; ZnO (C) varredura e (D) transmissão e; ZnFe_2O_4 (E) varredura e (F) transmissão calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Adaptado de [49]

xas temperaturas. A reação produz um componente titânio cloroalcoxido ($\text{TiCl}_2(\text{OEt})_2(\text{HOEt})_2$), no qual o Ti^{4+} está ligado por pontes de hidrogênio,

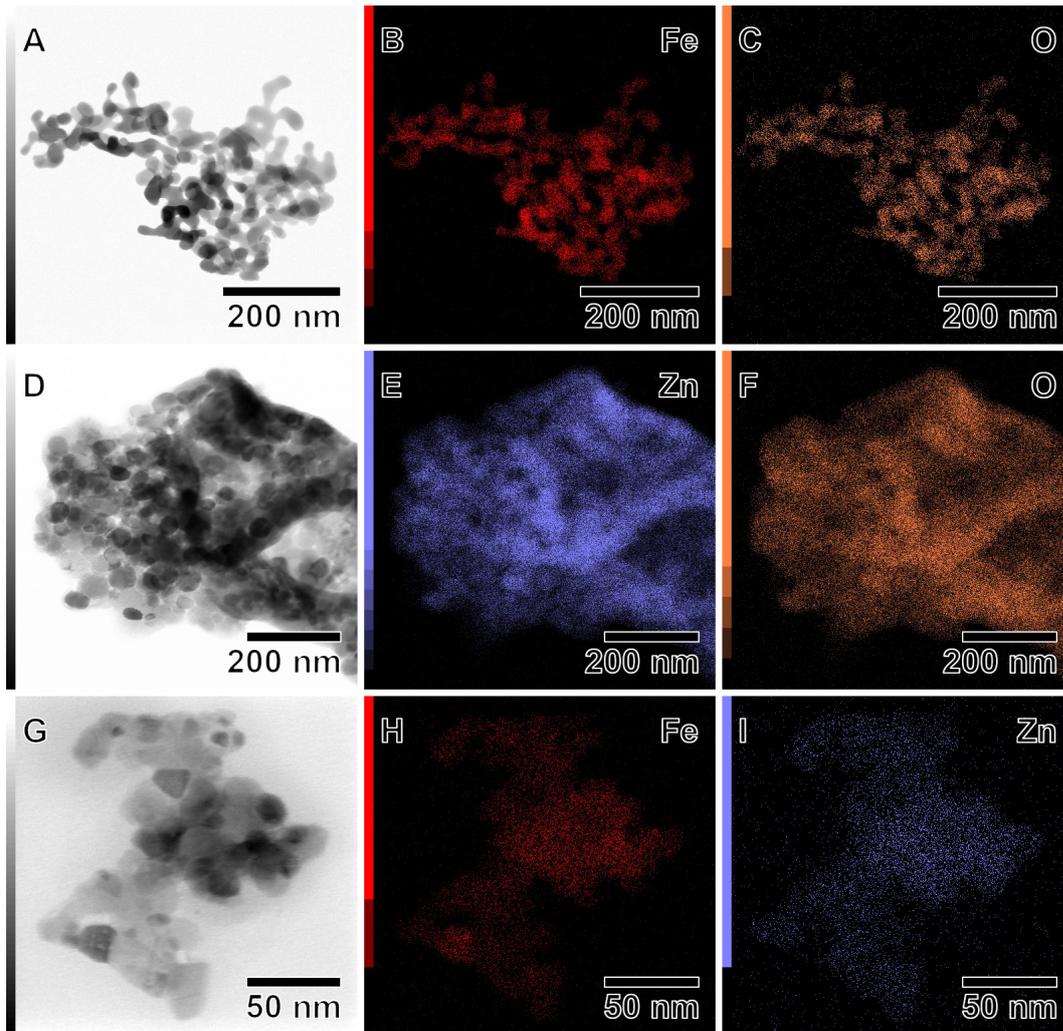


Figura 5.9: Imagens de MET com mapeamento elemental de EDS para (a-c) Fe_2O_3 , (d-f) ZnO e (g-i) ZnFe_2O_4 . Adaptado de [49].

que servem como um terminal para realização da polimerização e formação das nanoesferas de dióxido de titânio. O componente é levado a aquecimento e, com isso, a formação dos nanocorais se inicia. Pois os grupos hidroxílicos não são estáveis em altas temperaturas, o que favorece a desidroxilação, no qual se perde uma molécula de H_2O e favorece o crescimento dos nanocorais [111]. De acordo com o mecanismo apresentado, é possível observar semelhanças ao trabalho de Mali *et al* [111], já que a interação dos cátions metálicos pode acontecer nos carboxilatos da TCNF e realizar pontes de hidrogênio. Tais interações intermoleculares, aliados ao processo de desidroxilação, mencionado anteriormente, do processo de degradação térmico, possibilita o crescimento das nanoesferas e formação do nanocoral. Porém, para melhor entendimento do mecanismo de formação, uma etapa crucial é analisar o gás gerado no processo de síntese dos nano óxidos. Tal morfologia pode ser benéfica para diferentes aplicações, pois

permite que os sítios ativos estejam expostos para serem aproveitados pelo meio em que se encontra, tais como na catálise heterogênea, ou aplicações de óxidos como pseudo capacitores.

Para confirmar quais elementos químicos estão presentes nos nanocorais sintetizados e apresentados pela Figura 5.9, um mapa de EDS foi realizado para confirmação. As imagens apresentadas pela Figura 5.9 mostram uma distribuição homogênea dos elementos envolvidos na estrutura, o que sugere que a rota proposta no presente estudo gera os nanocorais com uma distribuição elementar uniforme.

Na Figura 5.10 podem ser observadas imagens de MEV da amostra contendo ferro e cobalto, calcinada em atmosfera oxidante. Em maiores aumentos, pode-se observar a presença de nanoestruturas constituídas por aglomerados de partículas esféricas, muito similares às associadas às amostras contendo ferro e ou zinco (Figura 5.8).

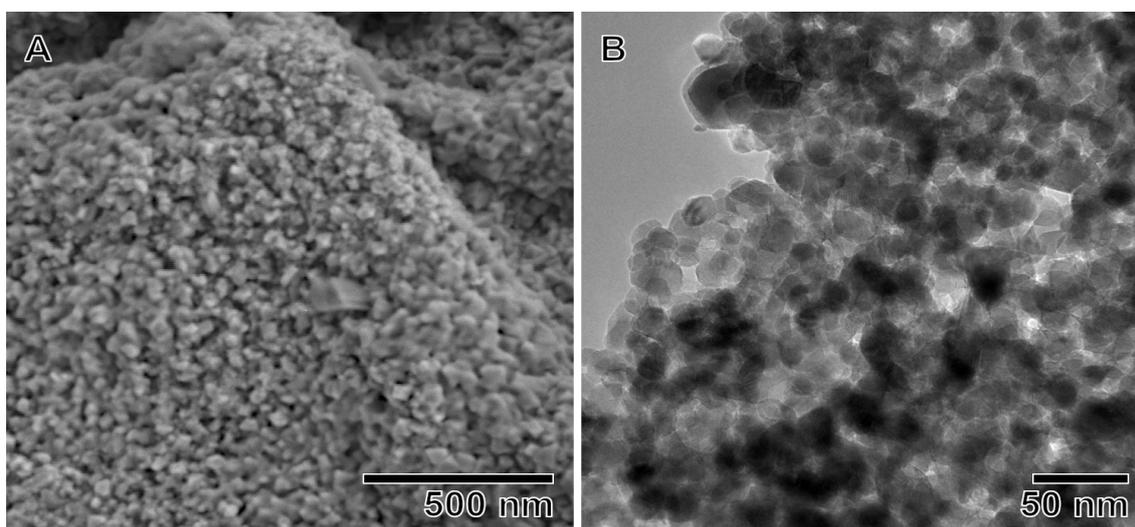


Figura 5.10: Imagens de microscopia para amostras de ferrita de cobalto preparada a uma temperatura de 500 °C por 2 h (A) varredura e (B) transmissão.

Convém destacar a observação de nanoestruturas de forma bastante diversa da característica dos nanocorais sintetizados. Na imagem da Figura 5.10.a, observa-se a existência de um material facetado, possivelmente associado a uma segunda fase, que, de acordo com a análise de Rietveld apresentada anteriormente, pode ser hematita ou pirrotita ($\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$). A presença de hematita poderia ser justificada por um excesso de Fe(II) adsorvido na superfície da TCNF, já a pirrotita, teria sua origem associada a adsorção de ânions sulfato (SO_4^{-2}), presentes na solução aquosa durante a etapa de adsorção.

De forma semelhante a Figura 5.9, mapas de EDS foram gerados com o intuito de analisar a distribuição dos elementos na estrutura, com isso a Figura 5.11 apresenta o mapeamento de EDS.

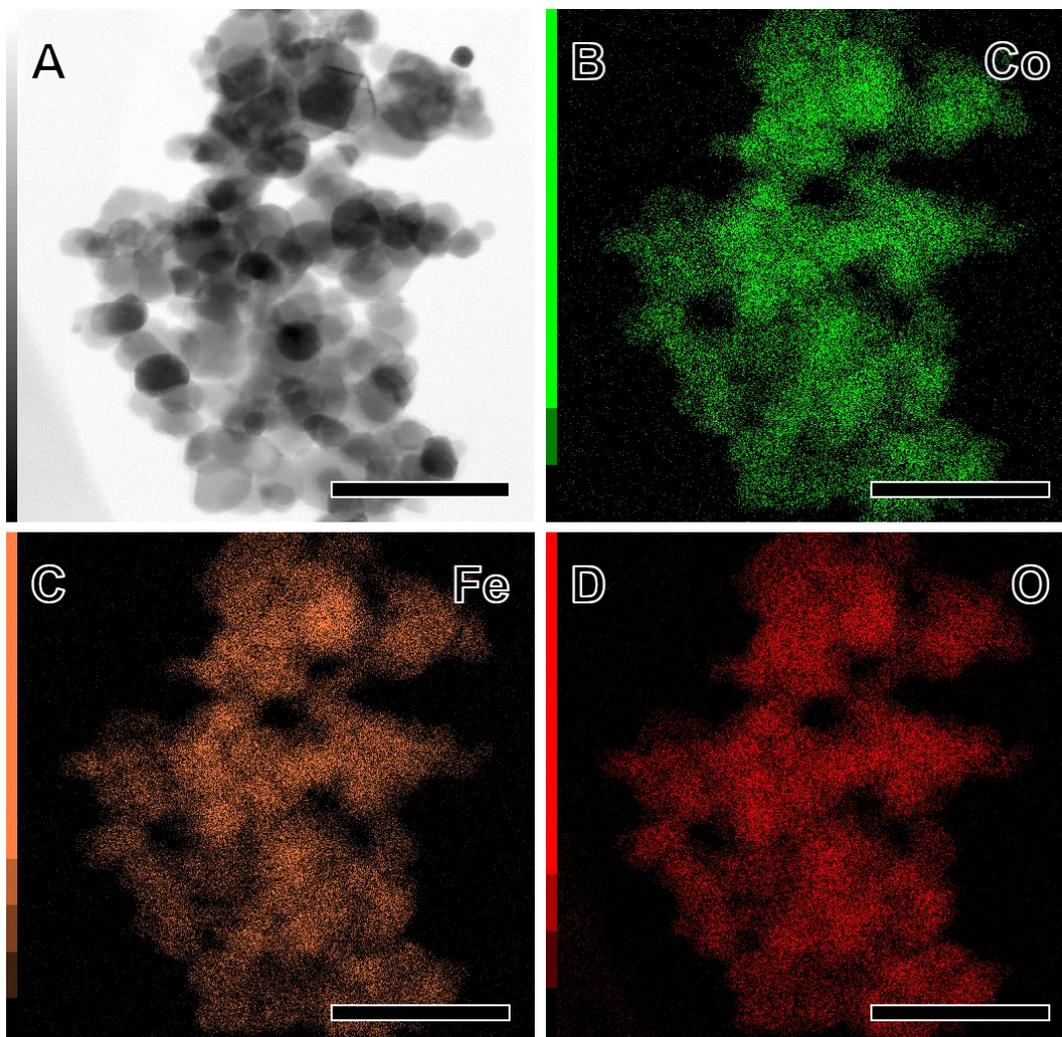


Figura 5.11: Imagens de MET com mapeamento elemental de EDS para ferrita de cobalto, com escala de 100 nm para todas as imagens.

Apesar das diferentes morfologias apresentadas na Figura 5.10, a Figura 5.11, pelo mapa de EDS, confirma que cobalto e ferro estão presentes. Porém, apesar do aparecimento de ferro e cobalto em distribuição homogênea (semelhante ao apresentado pela ferrita de zinco), é necessário que haja um processo para purificação da ferrita.

5.5

Aplicações dos óxidos

5.5.1

Obtenção de H₂ via borohidreto

A extração de gás hidrogênio a partir da oxidação do borohidreto de sódio (NaBH₄) em meio básico, conforme escrito anteriormente (seção 2.2.1.1.1), consiste em uma tecnologia promissora para o armazenamento e uso posterior do referido gás. Na Figura 5.12 têm-se os resultados obtidos com o uso da amostra contendo ferro e cobalto, considerando o ajuste de Rietveld realizado no tópico 5.4.2, a amostra possui quantidade de 30%, calcinada em atmosfera oxidante durante 2 h a 500 °C. Os dados claramente indicam uma atividade catalítica para a amostra citada, podendo-se alcançar conversões expressivas com uma cinética bastante favorecida mediante a devida otimização dos parâmetros do processo: temperatura, quantidade de NaOH, quantidade de catalisador e quantidade de borohidreto. Vale mencionar que quando a reação atinge o platô nos gráficos apresentados abaixo, a reação atingiu a máxima conversão do borohidreto de sódio.

Inicialmente estudou-se o efeito da quantidade de NaOH presente inicialmente em solução (Figura 5.12.a), considerando-se a temperatura fixa em 25 °C, a fração mássica de borohidreto igual a 0,4 g (2% m/m) e 50 mg de amostra contendo ferro e cobalto. Pode-se observar que para 2,5% m/m, ou seja, 0,52 g de NaOH, um volume máximo de 956,61 mL de H₂ em um tempo de 20 min pôde ser gerado. Considerando as mesmas condições de reação, o volume máximo de H₂ produzido a partir do total consumo de NaBH₄ é 1,04 L, aproximadamente. Os valores obtidos indicam que o catalisador realiza uma conversão próxima da máxima, com uma diferença de 81,5 mL do valor de conversão máxima. Em seguida, fixando-se a fração em massa de NaOH em 2,5%, e, empregando-se a mesma quantidade de borohidreto e temperatura no teste anterior, estudou-se o efeito da quantidade de catalisador no processo (Figura 5.12.b): 12, 25 e 50 mg da amostra contendo CoFe₂O₄.

Convém neste ponto realizar algumas comparações com a literatura. No trabalho de Liu e Li [55], empregou-se uma concentração de 0,26 M de borohidreto, para 500 mg do catalisador de cobalto (CoCl₂), no caso um catalisador homogêneo. Para 20 min de reação, os autores reportaram um volume máximo de hidrogênio de 1900 mL, ou seja, $722,4 \text{ mL H}_2 \text{ g}_{\text{NaBH}_4}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ foi obtido em uma temperatura de 30 °C. Por outro lado na presente tese, empregando-se o catalisador heterogêneo de ferro e cobalto, com 50 mg de catalisador e 0,4016 g de NaBH₄, uma quantidade de $476399,4 \text{ mL H}_2 \text{ g}_{\text{NaBH}_4}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ foi observada, sugerindo uma atividade catalítica significativamente superior.

Em um terceiro experimento, estudou-se a variação da quantidade de borohidreto, fixando-se a temperatura em 25 °C, a quantidade de NaOH em

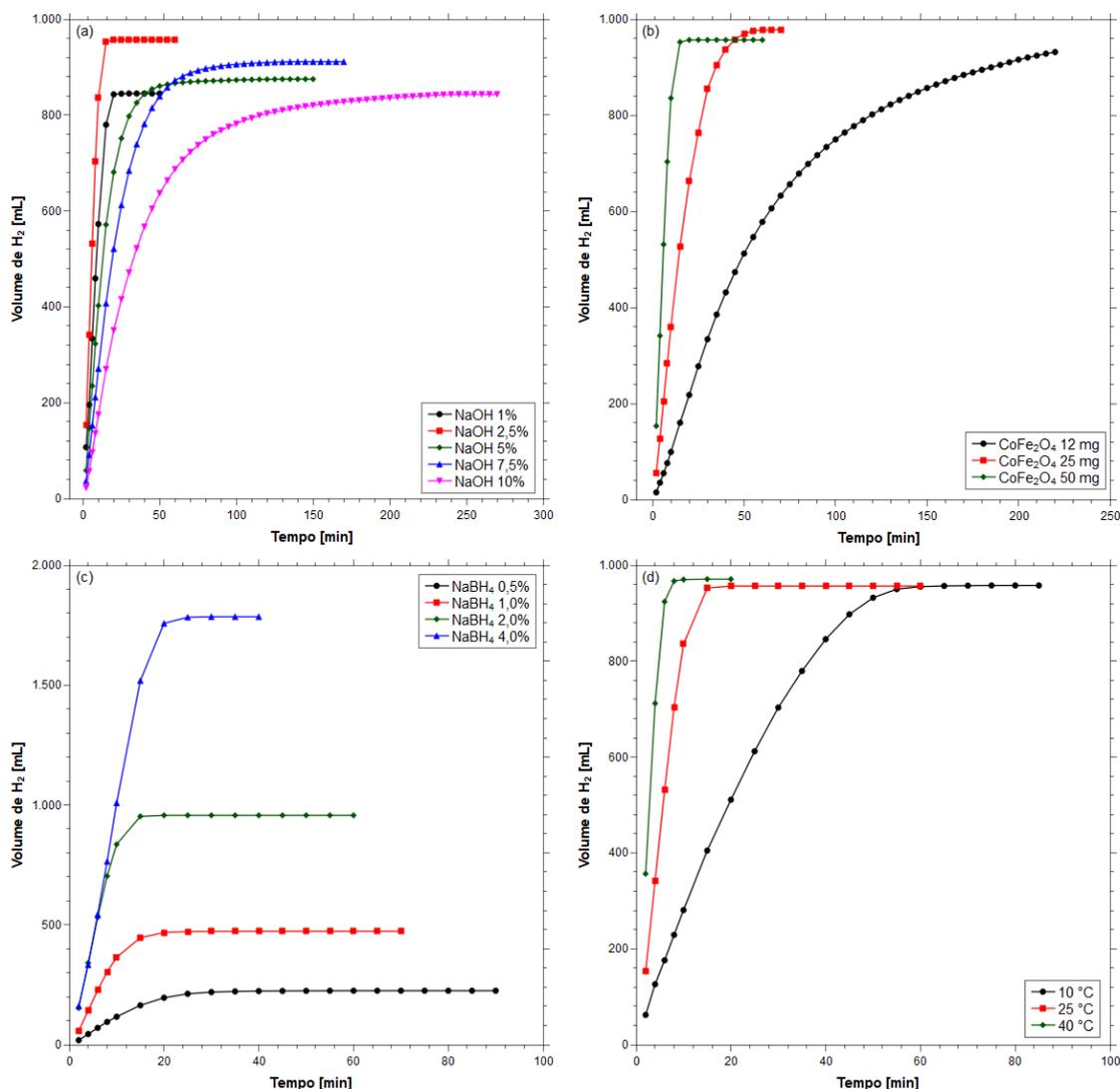


Figura 5.12: Obtenção de gás hidrogênio a partir de borohidreto de sódio variando (a) quantidade de hidróxido de sódio, (b) quantidade do catalisador - CoFe_2O_4 , (c) quantidade de borohidreto de sódio e (d) temperatura.

2,5% m/m e a quantidade de catalisador em 50 mg (Figura 5.12.c), para um volume de 20 mL de H_2O . Os dados indicam claramente que 1785,3 mL de H_2 são gerados em torno de 30 min, para uma fração em massa de 4,0% de NaBH_4 (0,81 g).

Finalmente, para 50 mg de catalisador e frações em massa de NaOH e NaBH_4 respectivamente iguais a 2,5 e 2,0%, estudou-se o efeito da temperatura no tocante à conversão máxima e cinética do processo (Fig 5.12.d). Observa-se que a temperatura afeta sensivelmente a cinética do processo. Para 10 °C, a conversão máxima é alcançada para um tempo de ordem de 70 min, sendo este igual a 20 min e 10 min para 25 e 40 °C, respectivamente.

O excelente comportamento catalítico da amostra de ferro e cobalto tes-

tada motivou a modelagem cinética dos dados, assim como a determinação da energia de ativação. A Tabela 5.10 explicita os parâmetros cinéticos encontrados e as respectivas regressões estão apresentadas no Anexo E. Para a realização dos cálculos, a água (que participa da reação com 1 mol, segundo a estequiometria da reação apresentada na seção 2.2.1.1.1) foi considerada em excesso. Tal consideração é plausível uma vez que o borohidreto de sódio está presente em uma quantidade inicial da ordem de 0,01 mol enquanto 20 mL de água possui em torno 1,1 mol.

Tabela 5.10: Parâmetros cinéticos obtidos para a produção de H₂ a partir da oxidação do NaBH₄ em meio básico empregando amostra contendo Fe e Co como catalisador heterogêneo.

Modelo	Parâmetros	Parâmetros para consumo de NaBH ₄
10 °C	Ordem de reação	0,6200
	k ₁₀ [g L ⁻¹ min ⁻¹]	0,0946
	R ²	0,9973
25 °C	Ordem de reação	0,5200
	k ₂₅ [g L ⁻¹ min ⁻¹]	0,4951
	R ²	0,9990
40 °C	Ordem de reação	0,5600
	k ₄₀ [g L ⁻¹ min ⁻¹]	0,9272
	R ²	0,9987
Energia de ativação	E _a [J mol ⁻¹]	56,5·10 ³
	R ²	0,9501

De acordo com os dados da Tabela 5.10, observa-se um excelente ajuste do modelo empregado para todas as temperaturas. Também é possível observar um efeito não muito expressivo da temperatura quanto a ordem da reação, sendo praticamente constante para 25 e 40 °C, 0,52 e 0,56, respectivamente e 0,62 a 10 °C, sugerindo uma possível mudança de mecanismo. Vale lembrar que a reação em questão não deve ser de natureza elementar, conforme discutido anteriormente na literatura, o que justifica valores de ordem de reação não inteiros.

A energia de ativação obtida para o catalisador testado está de acordo com o reportado em estudo recente para utilização de catalisadores a base de cobalto (Co, CoB, CoBMo, CoBMn, CoBZn, CoBFe), via eletrodeposição. Após a eletrodeposição, sua morfologia apresentou sendo um aglomerado de formas ovais, com partículas de diferentes tamanhos, semelhante a um couve-flor, com cerca de 1 μm de espessura. As energias de ativação calculadas ficaram entre 27 e 74 kJ mol⁻¹. Um dos catalisadores testados foi um complexo de Fe e Co, eletrodepositados em Cu, e sua energia de ativação calculada foi de 74 kJ mol⁻¹ (CoFeB/Cu) [56]. Por outro lado, a energia de ativação calculada

na presente tese foi de 56 kJ mol^{-1} (CoFe_2O_4), quando sua magnitude é comparada. Convém lembrar que o ajuste de Rietveld para a amostra testada acusou a presença não somente a CoFe_2O_4 , detectando-se quantidades ainda apreciáveis de hematita (30,0%) e pirrotita (40,0%). Portanto, considerando-se que a fase ativa é a ferrita de cobalto, acredita-se que, mediante uma otimização das condições de síntese (controle mais refinado da composição inicial, lavagem e ou emprego de outros precursores livres de enxofre), seria possível alcançar um desempenho ainda melhor, a ser explorados em trabalhos futuros.

5.5.2 Adsorção da Tetraciclina (TC)

A TC foi testada quando em contato com a ferrita de zinco, com o objetivo de avaliar a interação do fármaco com o óxido. Como envolve adsorção, ajustes de Langmuir e Freundlich cabem para avaliar o comportamento do sistema, que está apresentado na Figura 5.13 e os parâmetros calculados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Parâmetros estimados para isotermas de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Parâmetros	Ferrita de zinco
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ [mg g^{-1}]	17,99
	K_L [L g^{-1}]	0,67
	R^2	0,87
Freundlich	K_F [L g^{-1}]	7,87
	$1/n$	0,33
	R^2	0,95

De acordo com os dados calculados (Tabela 5.11), é possível observar que a isoterma de Freundlich se ajustou melhor para o referido sistema, sugerindo que a adsorção da TC é realizada em multicamadas, com um valor de $1/n$ em torno de 0,3, o que corresponde a uma superfície heterogênea e que o processo de adsorção é favorável. Adicionalmente, o valor calculado da constante de Freundlich, que se relaciona com a capacidade adsortiva, é $7,8 \text{ L g}^{-1}$, sugerindo que há uma boa interação entre o soluto e adsorvente. De acordo com os dados de BET (Anexo D), a ferrita de zinco utilizada para o processos de adsorção, tem uma área superficial não tão expressiva ($33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e seu diâmetro de poro gira em torno de 8 nm. Como o tamanho molecular da TC está entre 0,5 e 2 nm [112] e a amostra de ferrita de zinco não possui uma grande porosidade, logo sugere-se que a adsorção ocorra em multicamadas e, pode haver uma interação química entre os componentes. Porém, para confirmação da hipótese acima, há a necessidade de realização de testes cinéticos. Adicionalmente, o valor de máxima adsorção calculado

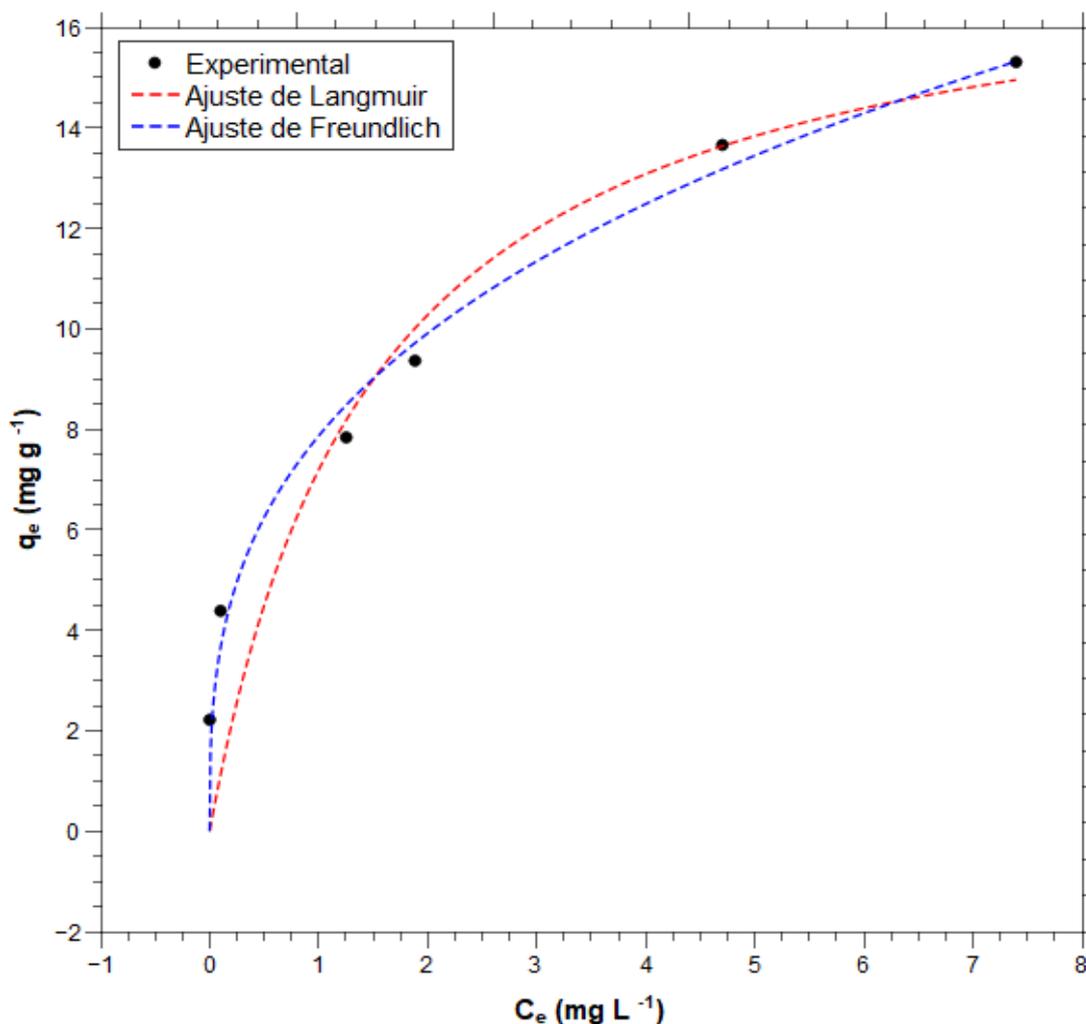


Figura 5.13: Ajuste termodinâmico para o processo de adsorção de tetraciclina na ferrita de zinco, em isotermas de Freundlich e Langmuir.

pela isoterma de Langmuir foi de, aproximadamente, 18 mg g^{-1} , no qual se encontra superior ao encontrado na literatura [112]. Para adsorção de TC em goethita (FeO) e ferridrite ($\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), no qual o último foi obtido por coprecipitação entre nitrato de ferro e hidróxido de sódio. Os valores de máxima capacidade de adsorção foram $3,25$ e $5,64 \text{ mg g}^{-1}$ para a goethita e ferridrite, respectivamente [112].

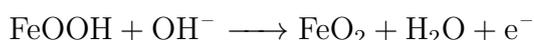
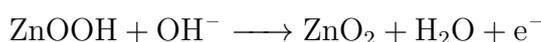
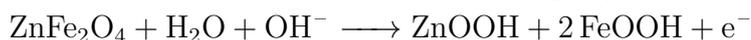
Levando em consideração outros óxidos para a remoção de fármacos de soluções aquosas, o comportamento do sistema estudado pela presente tese se difere. Pois ao utilizar zincita e um compósito de zeólita e zincita, a adsorção se ajustou a um comportamento semelhante a uma isoterma de Langmuir. A partir de diferentes concentrações iniciais, os valores de capacidade adsorptiva calculados foram de $23,36$ e $38,46 \text{ mg g}^{-1}$ para zincita pura e zeólita com zincita

suportada, respectivamente [64].

5.5.3 Capacitância

Para os resultados de capacitância, a Figura 5.14 apresenta o comportamento de uma voltmetria cíclica (VC), utilizando variações de taxa de varredura (de 5 a 80 mV s⁻¹), para a hematita, zincita e franklinita. Com isso, é possível observar que o perfil apresentado se aproxima de um pseudocapacitor. O pseudocapacitor é um material que o armazenamento de energia ocorre por meio de reações reversíveis, chamada de reações faradaicas reversíveis. Tais reações ocorrem na superfície do material, não havendo limitação da difusão de íons (presentes no eletrólito utilizado) [12, 113]. Como esperado, os picos de redução se deslocam para regiões mais negativas, assim como os picos de oxidação, que se deslocam para regiões mais positivas, à medida que a taxa de varredura é aumentada. Outro ponto a se observar é a mudança de perfil, com a combinação dos elementos (Zn e Fe) na ferrita de zinco (Figura-5.14.c), uma vez que o deslocamento se torna mais acentuado, tanto para reação de oxidação quanto para reação de redução.

Para o caso da ferrita de zinco, as reações que ocorrem no catodo e no anodo estão relacionados a reações redox. Para o caso do catodo, o pico de potencial está em 0,17 V e para o anodo, o pico se encontra em 0,42 V. Tais valores podem ser relacionados as reações eletroquímicas de ZnFe₂O₄ para os hidróxidos dos elementos puros (ZnOOH e FeOOH), como nas reações a seguir, uma vez que o meio é básico (2 M de KOH) [114]:



A Figura 5.14.d apresenta a comparação entre as amostras, numa taxa de varredura de 5 mV s⁻¹ e apresenta uma diferença nas respostas dos óxidos puros para a ferrita. Tal comportamento é esperado, já que a performance da ferrita é consideravelmente melhor, em comparação aos materiais aqui citados.

Para realizar o cálculo da capacitância específica, foi aplicada a Equação 4-3, que utiliza o gráfico de Carga e Descarga Galvanostática (GCD), apresentado pela Figura 5.15.a-c.

Utilizando o GCD como complemento para as curvas de VC, é possível relacionar com o platô observado, sendo somente um para todos os materiais. Tal platô está em conformidade com o observado na VC, uma vez que somente um pico redox (para cada reação) foi observado. Além disso, a capacitância específica para cada material foi de 2031,8, 189,7 e 24,4 F

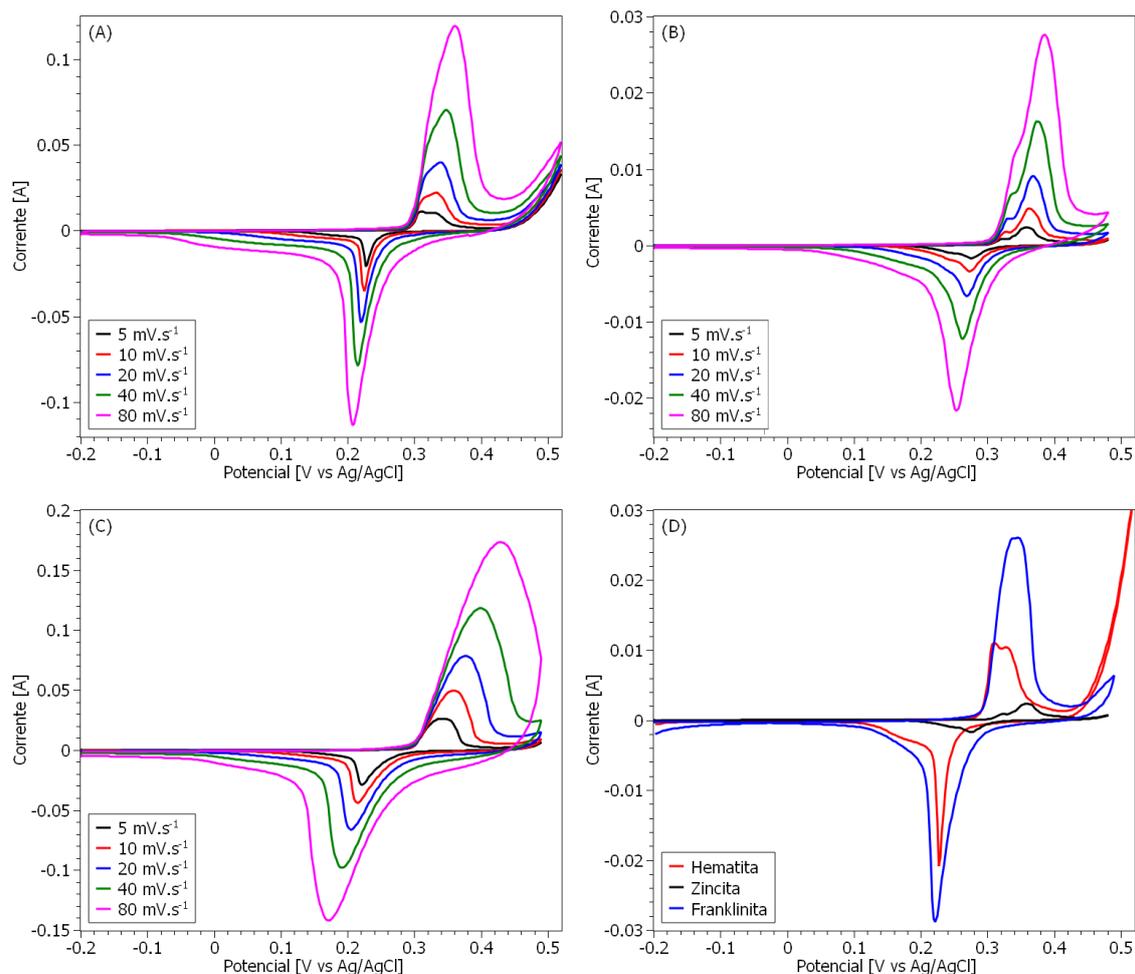


Figura 5.14: Voltmetria cíclica de (a) Fe_2O_3 , (b) ZnO , (c) ZnFe_2O_4 e (d) comparação entre os materiais com uma taxa de varredura de 5 mV s^{-1} .

g^{-1} , para ZnFe_2O_4 , Fe_2O_3 e ZnO , respectivamente, todas avaliadas em uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} . Como apontado com os valores calculados de capacitância específica, a ferrita de zinco apresenta um resultado bem acima quando comparado à hematita e à zincita. Com isso, a Figura 5.15.d mostra a estabilidade da franklinita em 1000 ciclos de carga e descarga, com uma densidade de corrente de 10 A g^{-1} .

Como apresentado pelo artigo publicado pelo autor da tese [49], a ferrita de zinco foi comparada com as outras ferritas de zinco presentes na literatura e o valor de sua capacitância específica se mostra bastante superior as outras pesquisas. Considerando apenas valores de densidade de corrente iguais a 1 A g^{-1} , as capacitâncias específicas dos materiais foram de $248,4 \text{ F g}^{-1}$ para nanopartículas de $\text{NiO@NiFe}_2\text{O}_4$ [115], 590 F g^{-1} , para nanofibras de ZnFe_2O_4 [116], $1093,0 \text{ F g}^{-1}$ para nanofolhas de ZnFe_2O_4 [117] e entre outros valores.

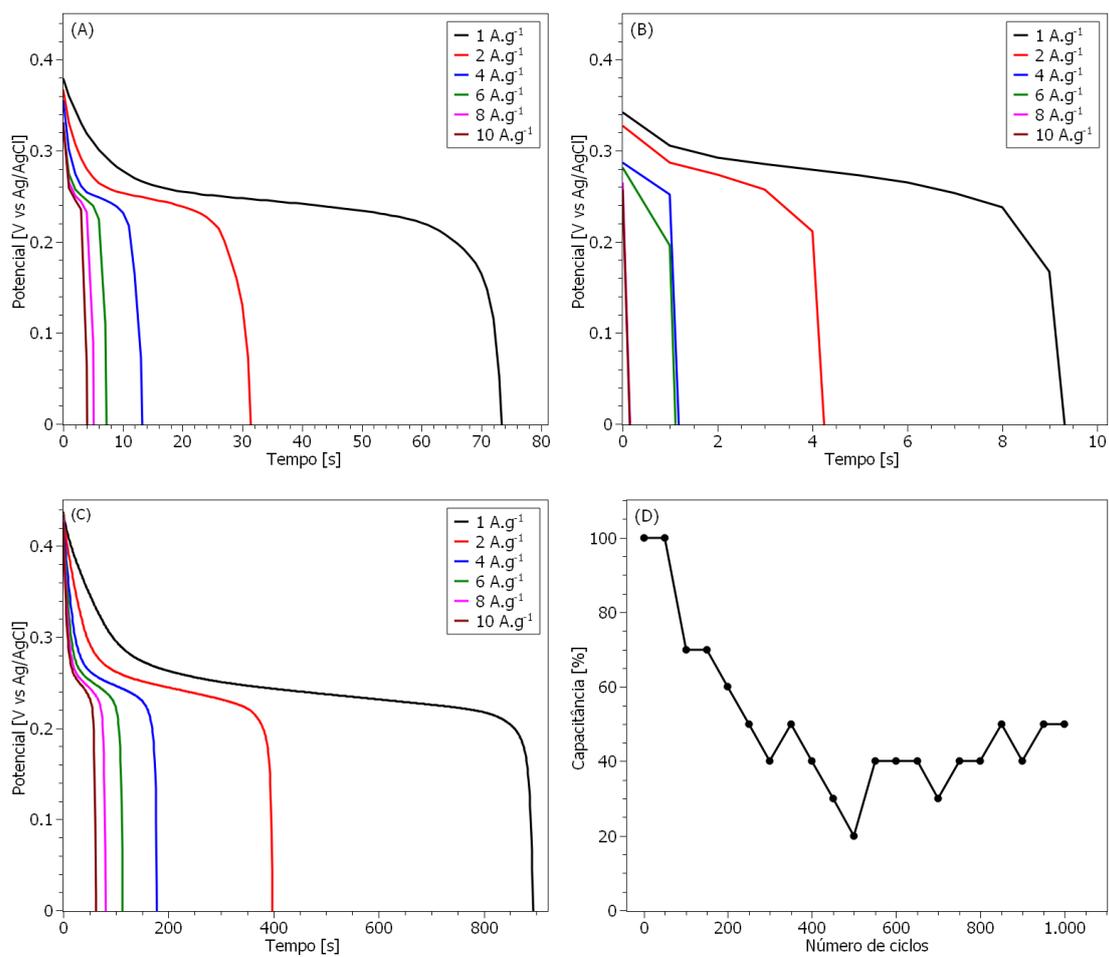


Figura 5.15: Carga e descarga galvanostática do (a) Fe_2O_3 , (b) ZnO , (c) ZnFe_2O_4 e (d) 1000 ciclos de descarga.

6

Conclusões

A rota de produção de nano-óxidos a partir da adsorção de metais dissolvidos em solução aquosa utilizando nanocelulose como *template* reativo, se mostrou bastante promissora. Para melhor concluir os resultados obtidos, 3 etapas podem ser evidenciadas:

- Adsorção: a TCNF se mostrou um grande adsorvente para metais dissolvidos em meio aquoso. Dentre os metais analisados, a interação entre Zn e Fe possui uma cinética favorável, atingindo o equilíbrio com um tempo de 15 min e uma capacidade de adsorção de 5924 e 5677 mg g⁻¹ para ferro e zinco puros, respectivamente. Quando em uma mesma solução, sua capacidade de adsorção foi de 5854 e 5672 mg g⁻¹ para o ferro e zinco. Adicionalmente, a interação entre os cátions e a TCNF é descrita pela isoterma de Freundlich, no qual indica uma adsorção em mais de uma camada, com uma superfície tendendo ser homogênea por seu fator de heterogeneidade (1/n) estar próximo de 1. Para o caso da adsorção de uma mistura de ferro e cobalto, sua capacidade adsorção para o sistema foi de 4158,9 e 4161,6 mg g⁻¹ para o Fe(II) e Co(II), respectivamente.
- Calcinação: o comportamento do sistema se relaciona com o aumento da temperatura, modificando os picos de máxima degradação de acordo com seus componentes. O primeiro pico, que corresponde a eliminação da água presente, se encontra em torno de 73, 83, 90, 90, 89 °C para o sistema TCNF@Zn, TCNF@Fe, TCNF@ZnFe, TCNF@Co e TCNF@CoFe, respectivamente. As temperaturas relativas ao segundo pico (carbonização da TCNF) é observado em torno de 272, 296, 266, 323 e 286 °C, para a mesma sequência mencionada anteriormente. Um importante ponto relacionado aos dados do segundo pico é que para a amostra de TCNF@Fe, o segundo pico se sobrepõe ao terceiro. Com isso, os terceiros picos (relacionado a formação do óxido) se encontram em 498, 424, 374 e 385 °C para TCNF@Zn, TCNF@ZnFe, TCNF@Co e TCNF@CoFe, respectivamente. O que leva a formação de óxidos de zinco livre de impurezas a partir de um tratamento em atmosfera oxidante em uma temperatura de 450 °C durante 2 h. A obtenção de hematita pura acontece em uma temperatura de 400 °C por 2 h e a franklinita, por sua vez 500 °C por

2 h. Com isso, a partir da temperatura específica para a produção de cada óxido, é possível se obter estruturas complexas, como ferritas para aplicações tecnológicas. A morfologia dos óxidos obtidos é característica da rota de produção proposta na atual pesquisa, sendo uma estrutura interconectada de nanoesferas, formando uma espécie de nanocorais com diâmetro de topo entre 20 e 50 nm.

- Aplicações: os nano óxidos foram aplicados em diferentes frentes, na produção de H₂ a partir da degradação de borohidretos, na adsorção da tetraciclina (fármaco) e em componentes de baterias (capacitores). Para todas as aplicações mencionadas e investigadas, os materiais demonstraram um superior desempenho quando comparados ao apresentado na literatura para nanomateriais similares.
 - Considerando-se a aplicação da amostra contendo ferro e cobalto tendo em vista a evolução de hidrogênio, por exemplo, em 20 min de reação, 956 mL de H₂ foram produzidos a temperatura ambiente (25 °C). A modelagem cinética realizada em diferentes temperaturas resultou em uma ordem de reação em torno de 0,55 e uma energia de ativação igual a 57 kJ mol⁻¹, sendo tal valor consistente com resultados publicados na literatura.
 - Na aplicação de adsorção de tetraciclina, a amostra contendo nanocristais de Fraklinita (ZnFe₂O₄) apresentou uma grande afinidade pelo referido fármaco, alcançando-se valores de capacidade adsorptiva variando de 2,2 a 15,3 mg g⁻¹, para concentrações iniciais variando entre 40 e 200 mg L⁻¹. De acordo com os parâmetros calculados nas isotermas, sua máxima adsorção obtida foi de 18 mg g⁻¹. A isoterma que melhor descreveu o comportamento foi de Freundlich, sugerindo que há uma adsorção em multicamadas, com um fator de heterogeneidade de 0,33, sendo considerada uma superfície heterogênea.
 - Quando aplicado em eletroquímica, o material apresenta comportamento de pseudocapacitor, no qual a energia é armazenada através de reações de oxiredução. Seu valor de capacitância calculado foi de 2031,8 F g⁻¹, apresentando um valor superior a alguns materiais de mesma composição (ZnFe₂O₄).

Portanto, baseado nos resultados apresentados, pode-se concluir que as nanofibras de TCNF podem ser vistas como um *template* reativo promissor tendo em vista a produção de nano óxidos, incluindo materiais de estrutura cristalina significativamente complexa (ex. espinélios), tanto em atmosfera

inerte quanto oxidante, oferecendo um excelente controle morfológico quanto no que toca a composição química dos nanocristais produzidos.

7

Trabalhos futuros

Tomando por base os resultados e conclusões apresentadas anteriormente, seguem abaixo algumas ideias de trabalhos futuros, tendo em vista tanto a implementação de melhorias no método de síntese proposto, assim como a realização de estudos complementares e ou modelagens complementares.

- Modelagem cinética de adsorção em soluções contendo ferro e ou zinco em diferentes temperaturas tendo em vista a avaliação da energia de ativação global a partir do modelo de pseudo segunda ordem.
- Modelagem cinética (temperatura ambiente e outras temperaturas) e termodinâmica da adsorção em soluções contendo cátions de cobalto e ou ferro, empregando-se os mesmos modelos contemplados na presente tese.
- Otimizar o método de síntese tendo em vista um controle mais preciso da concentração dos metais iniciais com o foco na obtenção de espinélios de ferro e cobalto no estado puro e reavaliar o desempenho dos mesmos nas aplicações cobertas no presente estudo.
- Otimizar o método de síntese tendo em vista à eliminação das impurezas sulfetadas detectadas nas amostras mediante a implementação de procedimentos de lavagens sucessivas para remover possíveis ânions sulfato adsorvidos, assim como substituir os precursores metálicos por outros solúveis em água e que ao serem dissolvidos não resultem na formação de tais íons e não interfiram de forma negativa no pH do meio.
- Produzir amostras contendo espinélios de ferro (ZnFe_2O_4) e cobalto (CoFe_2O_4) em atmosfera inerte e avaliar seu desempenho quanto às mesmas aplicações exploradas no presente estudo.
- Estudo cinético da adsorção da tetraciclina com ZnFe_2O_4 .

Referências bibliográficas

- [1] RIPPLE, W.J.; WOLF, C.; NEWSOME, T.M.; BARNARD, P.; MOOMAW, W.R.; GRANDCOLAS, P.. **World, al warning of a climate emergency**. *Bioscience*, p. 1–5, 2020.
- [2] TARIQ, A.; MUSHTAQ, A.. **Untreated wastewater reasons and causes: A review of most affected areas and cities**. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, 23:121–143, 2023.
- [3] HOLECHEK, J.L.; GELI, H.M.E.; SAWALHAH, M.N.; VALDEZ, R.. **A global assessment: Can renewable energy replace fossil fuels by 2050?** *Sustainability*, 14:1–22, 2022.
- [4] MASIKINI, M.; CHOWDHURY, M.; NEMRAOUI, O.. **Review - metal oxides: Application in exhaled breath acetone chemiresistive sensors**. *Journal of the Electrochemical Society*, 167, 2020.
- [5] FALLAH, Z.; ZARE, E. N.; GHOMI, M.; AHMADIJOKANI, F.; AMINI, M.; TAJBAKSH, M.; ARJMAND, M.; SHARMA, G.; ALI, H.; AHMAD, A.; MAKVANDI, P.; LICHTFOUSE, E.; SILLANPÄÄ, M. ; VARMA, R. S.. **Toxicity and remediation of pharmaceuticals and pesticides using metal oxides and carbon nanomaterials**. *Chemosphere*, 275, 7 2021.
- [6] BUSACCA, C.; ZIGNANI, S.; DI BLASI, A.; DI BLASI, O.; FARO, M. L.; ANTONUCCI, V. ; ARICÒ, A.. **Electrospun NiMn_2O_4 and NiCo_2O_4 spinel oxides supported on carbon nanofibers as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in an anion exchange membrane-based electrolysis cell**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(38):20987–20996, 2019.
- [7] SINGH, J.; DUTTA, T.; KIM, K.-H.; RAWAT, M.; SAMDDAR, P. ; KUMAR, P.. **‘green’ synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation**. *Journal of nanobiotechnology*, 16(1):1–24, 2018.
- [8] CHEN, S.; ZHAI, T.; LU, X.-H.; ZHANG, M.-Z.; LI, Z.-Y.; XU, C.-W. ; TONG, Y.. **Large-area manganese oxide nanorod arrays as effi-**

- cient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *International journal of hydrogen energy*, 37(18):13350–13354, 2012.
- [9] BASKAR, G.; SOUMIYA, S.. **Production of biodiesel from castor oil using iron (ii) doped zinc oxide nanocatalyst**. *Renewable Energy*, 98:101–107, 2016.
- [10] SIVAPRAKASH, G.; MOHANRASU, K.; OBETH, J.; BORA, A.; YUVAKKUMAR, R.; MAHMOUD, A. H.; EL-ABEDEIN, A. I. Z.; SARAVANAN, S. ; ARUN, A.. **Zinc based iron mixed oxide catalyst for biodiesel production from enteromorpha intestinalis, caulerpa racemosa and hypnea muscoformis and antibiofilm analysis using leftover catalyst after transesterification**. *Journal of King Saud University-Science*, 32(2):1604–1611, 2020.
- [11] LYONS, M. E.; FLOQUET, S.. **Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. part 2—oxygen evolution at ruo₂, iro₂ and irxru_{1-x}o₂ electrodes in aqueous acid and alkaline solution**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(12):5314–5335, 2011.
- [12] AUGUSTYN, V.; SIMON, P. ; DUNN, B.. **Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage**. *Energy & Environmental Science*, 7(5):1597–1614, 2014.
- [13] ELEMIKE, E. E.; ONWUDIWE, D. C. ; SINGH, M.. **Eco-friendly synthesis of copper oxide, zinc oxide and copper oxide–zinc oxide nanocomposites, and their anticancer applications**. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30:400–409, 2020.
- [14] TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F.; DERRADJI, M.; HAMIDON, T. S.; MASRUCHIN, N.; BROSSE, N. ; HUSSIN, M. H.. **Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications**. *Frontiers in Chemistry*, 8:392, 2020.
- [15] EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N.; CAPADONA, J.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S. ; OTHERS. **Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites**. *Journal of materials science*, 45:1–33, 2010.
- [16] NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N. ; BRAS, J.. **Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances**. *Industrial Crops and Products*, 93:2–25, 2016.

- [17] HABIBI, Y.; LUCIA, L. A. ; ROJAS, O. J.. **Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications**. *Chemical reviews*, 110(6):3479–3500, 2010.
- [18] KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U. ; WAGENKNECHT, W.. **Comprehensive cellulose chemistry**. 1998, 2014.
- [19] KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D. ; DORRIS, A.. **Nanocelluloses: a new family of nature-based materials**. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24):5438–5466, 2011.
- [20] RÅNBY, B. G.; BANDERET, A. ; SILLÉN, L. G.. **Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles**. *Acta Chemica Scandinavica*, 3:649–650, 1949.
- [21] LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J. ; YAO, J.. **Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production**. *Carbohydrate polymers*, 76(1):94–99, 2009.
- [22] GATENHOLM, P.; KLEMM, D.. **Bacterial nanocellulose as a renewable material for biomedical applications**. *MRS bulletin*, 35(3):208–213, 2010.
- [23] GELIN, K.; BODIN, A.; GATENHOLM, P.; MIHRANYAN, A.; EDWARDS, K. ; STRØMME, M.. **Characterization of water in bacterial cellulose using dielectric spectroscopy and electron microscopy**. *Polymer*, 48(26):7623–7631, 2007.
- [24] TURBAK, A. F.; SNYDER, F. W. ; SANDBERG, K. R.. **Microfibrillated cellulose, a new cellulose product - properties, uses, and commercial potential**, 1983.
- [25] SULTANOVA, N.; KASAROVA, S. ; NIKOLOV, I.. **Dispersion properties of optical polymers**. *Acta Physica Polonica A*, 116(4):585–587, 2009.
- [26] HORVATH, A. E.; LINDSTRÖM, T.. **The influence of colloidal interactions on fiber network strength**. *Journal of colloid and interface science*, 309(2):511–517, 2007.
- [27] DE NOOY, A. E.; BESEMER, A. C. ; VAN BEKKUM, H.. **Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans**. *Carbohydrate research*, 269(1):89–98, 1995.

- [28] DAVIS, N. J.; FLITSCH, S. L.. **Selective oxidation of monosaccharide derivatives to uronic acids.** *Tetrahedron Letters*, 34(7):1181–1184, 1993.
- [29] SAITO, T.; ISOGAI, A.. **Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by tempo-mediated oxidation.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289(1-3):219–225, 2006.
- [30] SAITO, T.; KIMURA, S.; NISHIYAMA, Y. ; ISOGAI, A.. **Cellulose nanofibers prepared by tempo-mediated oxidation of native cellulose.** *Biomacromolecules*, 8(8):2485–2491, 2007.
- [31] ISOGAI, A.; SAITO, T. ; FUKUZUMI, H.. **Tempo-oxidized cellulose nanofibers.** *nanoscale*, 3(1):71–85, 2011.
- [32] TONETTE, L.T.; NAVARRO, R.C. DE S.; PANDOLI, O.G.. **Síntese e caracterização de nanofibras de celulose oxidada com tempo e estudo de sua aplicação como adsorvente para metais.** Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2019.
- [33] LIU, C.; JIN, R.-N.; OUYANG, X.-K. ; WANG, Y.-G.. **Adsorption behavior of carboxylated cellulose nanocrystal—polyethyleneimine composite for removal of cr (vi) ions.** *Applied Surface Science*, 408:77–87, 2017.
- [34] MENG, Y.; YOUNG, T. M.; LIU, P.; CONTESCU, C. I.; HUANG, B. ; WANG, S.. **Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material.** *Cellulose*, 22:435–447, 2015.
- [35] WANG, H.; CHEN, Y.; DORSEL, P.-K. P. ; WU, C.. **Efficient visual adsorption of pb²⁺ by nanocellulose/sodium alginate microspheres with fluorescence sensitivity.** *International Journal of Biological Macromolecules*, 228:13–22, 2023.
- [36] ZHOU, C.; WU, Q.; LEI, T. ; NEGULESCU, I. I.. **Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels.** *Chemical Engineering Journal*, 251:17–24, 2014.
- [37] HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A. ; SILLANPÄÄ, M.. **A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity.** *Water research*, 91:156–173, 2016.

- [38] KÖSE, K.; MAVLAN, M. ; YOUNGBLOOD, J. P.. **Applications and impact of nanocellulose based adsorbents**. *Cellulose*, 27(6):2967–2990, 2020.
- [39] ABU-DANSO, E.; PERÄNIEMI, S.; LEIVISKÄ, T. ; BHATNAGAR, A.. **Synthesis of s-ligand tethered cellulose nanofibers for efficient removal of pb (ii) and cd (ii) ions from synthetic and industrial wastewater**. *Environmental pollution*, 242:1988–1997, 2018.
- [40] CHEN, H.; SHARMA, S. K.; SHARMA, P. R.; YEH, H.; JOHNSON, K. ; HSIAO, B. S.. **Arsenic (iii) removal by nanostructured dialdehyde cellulose–cysteine microscale and nanoscale fibers**. *ACS omega*, 4(26):22008–22020, 2019.
- [41] WANG, J.; DLAMINI, D. S.; MISHRA, A. K.; PENDERGAST, M. T. M.; WONG, M. C.; MAMBA, B. B.; FREGER, V.; VERLIEFDE, A. R. ; HOEK, E. M.. **A critical review of transport through osmotic membranes**. *Journal of membrane science*, 454:516–537, 2014.
- [42] NORFARHANA, A.; ILYAS, R. ; NGADI, N.. **A review of nanocellulose adsorptive membrane as multifunctional wastewater treatment**. *Carbohydrate Polymers*, 291:119563, 2022.
- [43] MAHFOUDHI, N.; BOUFI, S.. **Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review**. *Cellulose*, 24:1171–1197, 2017.
- [44] SARMA, G. K.; SEN GUPTA, S. ; BHATTACHARYYA, K. G.. **Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review**. *Environmental Science and Pollution Research*, 26:6245–6278, 2019.
- [45] THOMAS, B.; RAJ, M. C.; JOY, J.; MOORES, A.; DRISKO, G. L. ; SANCHEZ, C.. **Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications**. *Chemical reviews*, 118(24):11575–11625, 2018.
- [46] RODRÍGUEZ, J.A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. Wiley & Sons, New Jersey, 1st edition, 2007.
- [47] CHOUDHURY, A.; CHANDRA, H. ; ARORA, A.. **Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—a review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20:430–442, 2013.

- [48] RAJESHKUMAR, S.; NAIK, P.. **Synthesis and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles—a review**. *Biotechnology Reports*, 17:1–5, 2018.
- [49] TEIXEIRA, L. T.; DE LIMA, S. L.; ROSADO, T. F.; LIU, L.; VITORINO, H. A.; DOS SANTOS, C. C.; MENDONÇA, J. P.; GARCIA, M. A.; SIQUEIRA, R. N. ; DA SILVA, A. G.. **Sustainable cellulose nanofibers-mediated synthesis of uniform spinel zn-ferrites nanocorals for high performances in supercapacitors**. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(11):1–18, 2023.
- [50] SIVAKUMAR, S.; MALA, N. A.. **Influence of variant temperatures in optical, magnetic properties of nio nanoparticles and its supercapacitor applications via precipitation method**. *Asian Journal of Chemistry*, 33:1783–1790, 8 2021.
- [51] FOGLER, S. H.. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Pearson Education, Inc., Michigan, 5th edition, 2016.
- [52] SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R. ; UPADHYAY, S. N.. **Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:89–103, 2017.
- [53] MUIR, S. S.; YAO, X.. **Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10):5983–5997, 2011.
- [54] SCHLESINGER, H.; BROWN, H. C.; FINHOLT, A.; GILBREATH, J. R.; HOEKSTRA, H. R. ; HYDE, E. K.. **Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen¹**. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1):215–219, 1953.
- [55] LIU, B. H.; LI, Q.. **A highly active co-b catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis**. *International journal of hydrogen energy*, 33(24):7385–7391, 2008.
- [56] BALČIŪNAITĖ, A.; SUKACKIENĖ, Z.; ANTANAVIČIŪTĖ, K.; VAIČIŪNIENĖ, J.; NAUJOKAITIS, A.; TAMAŠAUSKAITĖ-TAMAŠIŪNAITĖ, L. ; NORKUS, E.. **Investigation of hydrogen generation from sodium borohydride using different cobalt**

- catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(2):1989–1996, 2021.
- [57] DEMIRCI, U. B.; MIELE, P.. **Cobalt in NaBH_4 hydrolysis**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12:14651–14665, 2010.
- [58] DEMIRCI, U. B.; AKDIM, O.; HANNAUER, J.; CHAMOUN, R. ; MIELE, P.. **Cobalt, a reactive metal in releasing hydrogen from sodium borohydride by hydrolysis: A short review and a research perspective**. *Science China Chemistry*, 53:1870–1879, 2010.
- [59] DEMIRCI, U. B.; MIELE, P.. **Reaction mechanisms of the hydrolysis of sodium borohydride: A discussion focusing on cobalt-based catalysts**. *Comptes Rendus Chimie*, 17:707–716, 2014.
- [60] DAI, H. B.; LIANG, Y.; WANG, P. ; CHENG, H. M.. **Amorphous cobalt-boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution**. *Journal of Power Sources*, 177:17–23, 2 2008.
- [61] AKDIM, O.; CHAMOUN, R.; DEMIRCI, U. B.; ZAATAR, Y.; KHOURY, A. ; MIELE, P.. **Anchored cobalt film as stable supported catalyst for hydrolysis of sodium borohydride for chemical hydrogen storage**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:14527–14533, 2011.
- [62] LIU, J. L.; WONG, M. H.. **Pharmaceuticals and personal care products (ppcps): A review on environmental contamination in china**. *Environment International*, 59:208–224, 9 2013.
- [63] PENG, G.; ZHANG, M.; DENG, S.; SHAN, D.; HE, Q. ; YU, G.. **Adsorption and catalytic oxidation of pharmaceuticals by nitrogen-doped reduced graphene oxide/ Fe_3O_4 nanocomposite**. *Chemical Engineering Journal*, 341:361–370, 6 2018.
- [64] AHMADI, S. A.; KALAEI, M. R.; MORADI, O.; NOSRATINIA, F. ; ABDOUSS, M.. **Synthesis of novel zeolitic imidazolate framework (zif-67) – zinc oxide (zno) nanocomposite ($\text{ZnO}@$ zif-67) and potential adsorption of pharmaceutical (tetracycline (tcc)) from water**. *Journal of Molecular Structure*, 1251, 3 2022.
- [65] WINTER, M.; BRODD, R. J.. **What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?** *Chemical Reviews*, 104:4245–4269, 10 2004.

- [66] GÜR, T. M.. **Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: Challenges and prospects for large-scale grid storage.** *Energy and Environmental Science*, 11:2696–2767, 10 2018.
- [67] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.. **Electrochemical methods : fundamentals and applications.** Wiley & Sons, 2nd edition edition, 2001.
- [68] SIMON, P.; GOGOTSI, Y.. **Materials for electrochemical capacitors.** *Nature Materials*, 7:845–854, 11 2008.
- [69] SIMON, P.; GOGOTSI, Y. ; DUNN, B.. **Where do batteries end and supercapacitores begin?**, 2014.
- [70] SARAF, M.; NATARAJAN, K.; GUPTA, A. K.; KUMAR, P.; RAJAK, R. ; MOBIN, S. M.. **Electrochemical energy storage properties of solvothermally driven znfe₂o₄ microspheres.** *Materials Research Express*, 6, 8 2019.
- [71] ROSHANI, R.; TADJARODI, A.. **Synthesis of znfe₂o₄ nanoparticles with high specific surface area for high-performance supercapacitor.** *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:23025–23036, 12 2020.
- [72] SUN, S.; ZHANG, X.; WU, Y.; LIU, X.; MENG, Y.; ZHAO, X. ; LIU, P. X.. **Synthesis of znfe₂o₄@mno₂ multilevel nanosheets structure and its electrochemical properties as positive electrodes for asymmetric supercapacitors.** *ChemistrySelect*, 4:5168–5177, 5 2019.
- [73] MANOHAR, A.; VIJAYAKANTH, V.; VATTIKUTI, S. V. P. ; KIM, K. H.. **Synthesis and characterization of mg²⁺ substituted mnfe₂o₄ nanoparticles for supercapacitor applications.** *Ceramics International*, 48:30695–30703, 10 2022.
- [74] LOMBARDO, S.; THIELEMANS, W.. **Thermodynamics of adsorption on nanocellulose surfaces.** *Cellulose*, 26:249–279, 1 2019.
- [75] ALI, I.. **New generation adsorbents for water treatment.** *Chemical Reviews*, 112:5073–5091, 10 2012.
- [76] JR, W. J. W.. **Adsorption processes.** p. 375–392, 1974.
- [77] BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I. ; REYNEL-ÁVILA, H. E.. **Adsorption processes for water treatment and purification.** Springer International Publishing, 7 2017.

- [78] ARTIOLI, Y.. **Adsorption**, p. 60–65. Elsevier, 2008.
- [79] HILL, T. L.. **An introduction to statistical thermodynamics**. Dover Publications, 1986.
- [80] LANGMUIR, I.. **The constitution and fundamental properties of solids and liquids**, 1916.
- [81] NARWADE, V. N.; KHAIRNAR, R. S. ; KOKOL, V.. **In situ synthesized hydroxyapatite—cellulose nanofibrils as biosorbents for heavy metal ions removal**. *Journal of Polymers and the Environment*, 26:2130–2141, 5 2018.
- [82] GEDAM, A. H.; DONGRE, R. S.. **Adsorption characterization of pb(ii) ions onto iodate doped chitosan composite: equilibrium and kinetic studies**. *RSC Advances*, 5:54188–54201, 2015.
- [83] QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M. ; ZHANG, Q. X.. **Critical review in adsorption kinetic models**. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10:716–724, 5 2009. Aplicação da pseudo primeira ordem, junto com o livro de adsorção de poluentes em efluentes (cap. 3).
- [84] ANDIA, J. P. M.; YOKOYAMA, L. ; TEIXEIRA, L. A. C.. **Remoção de Boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. PhD thesis, 4 2009.
- [85] HO, Y.-S.. **Citation review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions**, 2004.
- [86] HO, Y. S.; MCKAY, G.. **A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents**. *Process Safety and Environmental Protection*, 76:332–340, 1998.
- [87] HO, Y. S.; MCKAY, G.. **Sorption of dye from aqueous solution by peat**. *Chemical Engineering Journal*, 70:11–16, 1998.
- [88] CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R.. **Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils 1**. *Soil Science Society of America Journal*, p. 265–268, 3 1980.
- [89] NETO, A. P.; BRETZ, J. D. S.; MAGALHÃES, F. S. ; MANSUR, M. B.. **Alternativas para o tratameto de efluentes da indústria galvânica**. 13:263–270, 2008.

- [90] COATES, J.. **Interpretation of infrared spectra, a practical approach**, 2000.
- [91] DOEBELIN, N.; KLEEBERG, R.. **Profex: A graphical user interface for the rietveld refinement program bgmn**. *Journal of Applied Crystallography*, 48:1573–1580, 10 2015.
- [93] MADIVOLI, E.; KARERU, P.; GACHANJA, A.; MUGO, S.; MURIGI, M.; KAIRIGO, P.; KIPYEGON, C.; MUTEMBEI, J. ; NJONGE, F.. **Adsorption of selected heavy metals on modified nano cellulose**. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 12:1–9, 1 2016.
- [94] TEIXEIRA, L. T.; BRAZ, W. F.; DE SIQUEIRA, R. N. C.; PANDOLI, O. G. ; GERALDES, M. C.. **Sulfated and carboxylated nanocellulose for Co^{2+} adsorption**. *Journal of Materials Research and Technology*, 15:434–447, 11 2021.
- [95] FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; OKITA, Y. ; ISOGAI, A.. **Thermal stabilization of tempo-oxidized cellulose**. *Polymer Degradation and Stability*, 95:1502–1508, 9 2010.
- [96] JIANG, F.; HSIEH, Y. L.. **Chemically and mechanically isolated nanocellulose and their self-assembled structures**. *Carbohydrate Polymers*, 2013.
- [97] DAMASIO, R. A. P.. **Caracterização e aplicação de celuloses nanofibrilada (cnf) e nanocristalina (cnc)**. Master's thesis, 4 2015.
- [98] MA, H.; HSIAO, B. S. ; CHU, B.. **Ultrafine cellulose nanofibers as efficient adsorbents for removal of UO_2^{2+} in water**. *ACS Macro Letters*, 1:213–216, 1 2012.
- [99] HOKKANEN, S.; REPO, E. ; SILLANPÄÄ, M.. **Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose**. *Chemical Engineering Journal*, 223:40–47, 2013.
- [100] ABOU-ZEID, R. E.; ALI, K. A.; GAWAD, R. M. A.; KAMAL, K. H.; KAMEL, S. ; KHIARI, R.. **Removal of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Mg}(\text{II})$, and $\text{Fe}(\text{II})$ by adsorption onto alginate/nanocellulose beads as bio-sorbent**. *Journal of renewable materials*, 2020.

- [101] ANIRUDHAN, T. S.; DEEPA, J. R. ; BINUSREEJAYAN. **Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium(vi) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles.** *Chemical Engineering Journal*, 273:390–400, 8 2015.
- [102] XU, Q.; WANG, Y.; JIN, L.; WANG, Y. ; QIN, M.. **Adsorption of cu (ii), pb (ii) and cr (vi) from aqueous solutions using black wattle tannin-immobilized nanocellulose.** *Journal of Hazardous Materials*, 339:91–99, 2017.
- [103] PUTRO, J. N.; KURNIAWAN, A.; ISMADJI, S. ; JU, Y. H.. **Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability.** *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 8:134–149, 2017.
- [104] ZHANG, N.; ZANG, G. L.; SHI, C.; YU, H. Q. ; SHENG, G. P.. **A novel adsorbent tempo-mediated oxidized cellulose nanofibrils modified with pei: Preparation, characterization, and application for cu(ii) removal.** *Journal of Hazardous Materials*, 316:11–18, 10 2016.
- [105] SIRVIÖ, J. A.; HASA, T.; LEIVISKÄ, T.; LIIMATAINEN, H. ; HORMI, O.. **Bisphosphonate nanocellulose in the removal of vanadium(v) from water.** *Cellulose*, 23:689–697, 2 2016.
- [106] GAN, P. G.; SAM, S. T.; BIN ABDULLAH, M. F. ; OMAR, M. F.. **Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review.** *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 3 2020.
- [107] DA SILVA, R. B.; PINTO, R. A.; SOARES, J. M.; FRANCO, A.; CORREA, M. A.; BOHN, F. ; DA COSTA, J. A.. **Effect of the synthesis method and calcination temperature on the formation of ni–nio nanocomposites.** *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 91:286–294, 8 2019.
- [108] REGO, A. S.; NAVARRO, R. C.; BROCCHI, E. A. ; SOUZA, R. F.. **Kinetic modeling of the thermal decomposition of zinc sulfate through a global optimization method.** *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 53:4105–4113, 12 2022.
- [109] MALI, S. S.; BETTY, C. A.; BHOSALE, P. N.; PATIL, P. S. ; HONG, C. K.. **From nanocorals to nanorods to nanoflowers nanoarchitecture**

- for efficient dye-sensitized solar cells at relatively low film thickness: All hydrothermal process. *Scientific Reports*, 4, 6 2014.
- [110] WU, M.; ZENG, W.; HE, Q. ; ZHANG, J.. **Hydrothermal synthesis of SnO_2 nanocorals, nanofragments and nanograss and their formaldehyde gas-sensing properties.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16:1495–1501, 2013.
- [111] MALI, S. S.; SHINDE, P. S.; BETTY, C. A.; BHOSALE, P. N.; LEE, W. J. ; PATIL, P. S.. **Nanocoral architecture of TiO_2 by hydrothermal process: Synthesis and characterization.** *Applied Surface Science*, 257:9737–9746, 9 2011.
- [112] WU, T.; XUE, Q.; LIU, F.; ZHANG, J.; ZHOU, C.; CAO, J. ; CHEN, H.. **Mechanistic insight into interactions between tetracycline and two iron oxide minerals with different crystal structures.** *Chemical Engineering Journal*, 366:577–586, 6 2019.
- [113] DONG, S.; HE, X.; ZHANG, H.; XIE, X.; YU, M.; YU, C.; XIAO, N. ; QIU, J.. **Surface modification of biomass-derived hard carbon by grafting porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors.** *Journal of Materials Chemistry A*, 6:15954–15960, 2018.
- [114] LI, L.; BI, H.; GAI, S.; HE, F.; GAO, P.; DAI, Y.; ZHANG, X.; YANG, D.; ZHANG, M. ; YANG, P.. **Uniformly dispersed ZnFe_2O_4 nanoparticles on nitrogen-modified graphene for high-performance supercapacitor as electrode.** *Scientific Reports*, 7, 2 2017.
- [115] ZHANG, Y.; ZHANG, W.; YU, C.; LIU, Z.; YU, X. ; MENG, F.. **Synthesis, structure and supercapacitive behavior of spinel NiFe_2O_4 and $\text{NiO}@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles.** *Ceramics International*, 47:10063–10071, 4 2021.
- [116] AGYEMANG, F. O.; KIM, H.. **Electrospun ZnFe_2O_4 -based nanofiber composites with enhanced supercapacitive properties.** *Materials Science and Engineering: B*, 211:141–148, 9 2016.
- [117] JOSHI, B.; SAMUEL, E.; PARK, C.; KIM, Y.; LEE, H. S. ; YOON, S. S.. **Bimetallic ZnFe_2O_4 nanosheets prepared via electrodeposition as binder-free high-performance supercapacitor electrodes.** *Applied Surface Science*, 559, 9 2021.

A

DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@Zn calcinadas

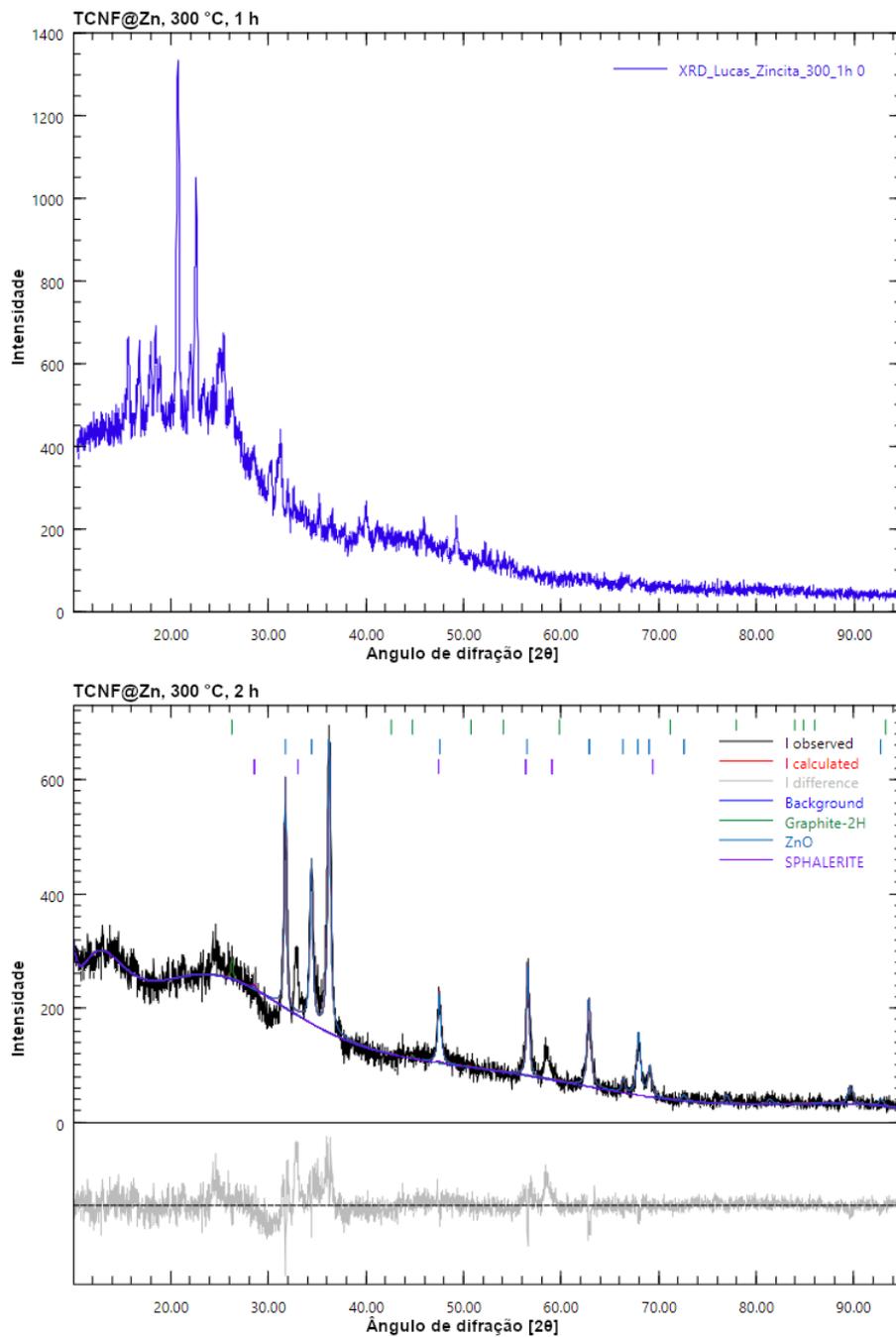


Figura A.1: DRX da TCNF@Zn em 300 °C. Para tempo de 1 h de calcinação não foi possível realizar ajuste de Rietveld.

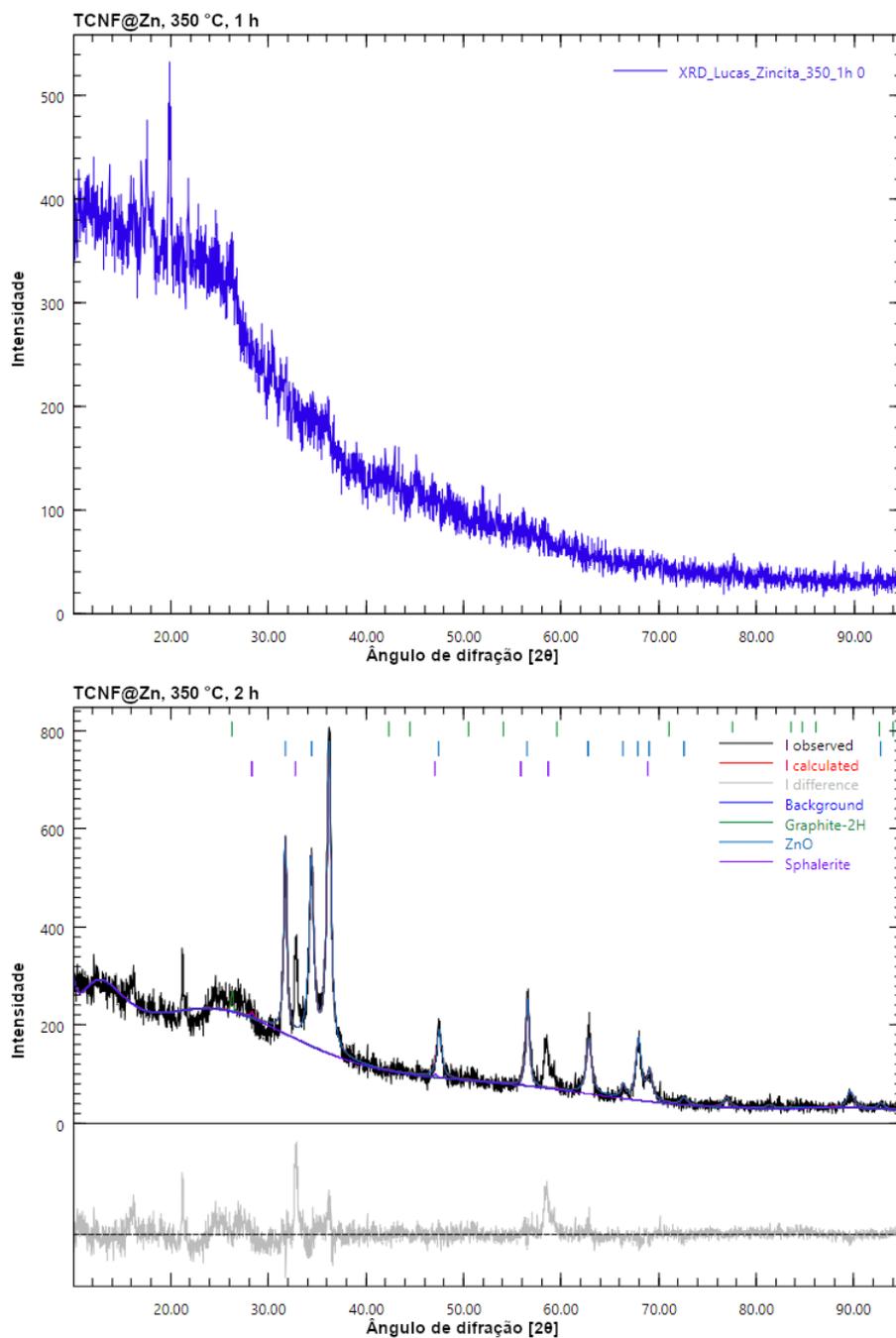


Figura A.2: DRX da TCNF@Zn em 350 °C. Para tempo de 1 h de calcinação não foi possível realizar ajuste de Rietveld.

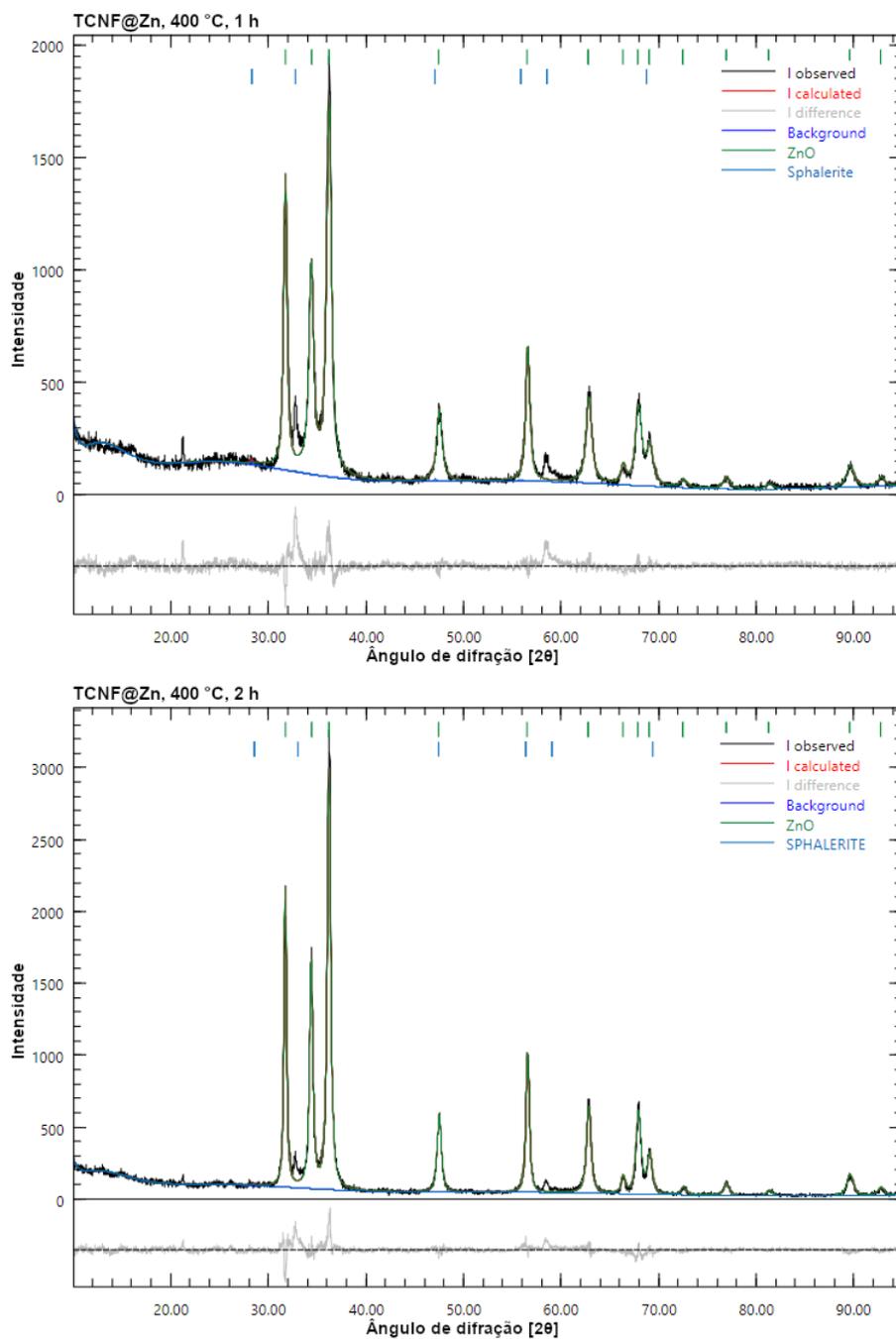


Figura A.3: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em 400 °C.

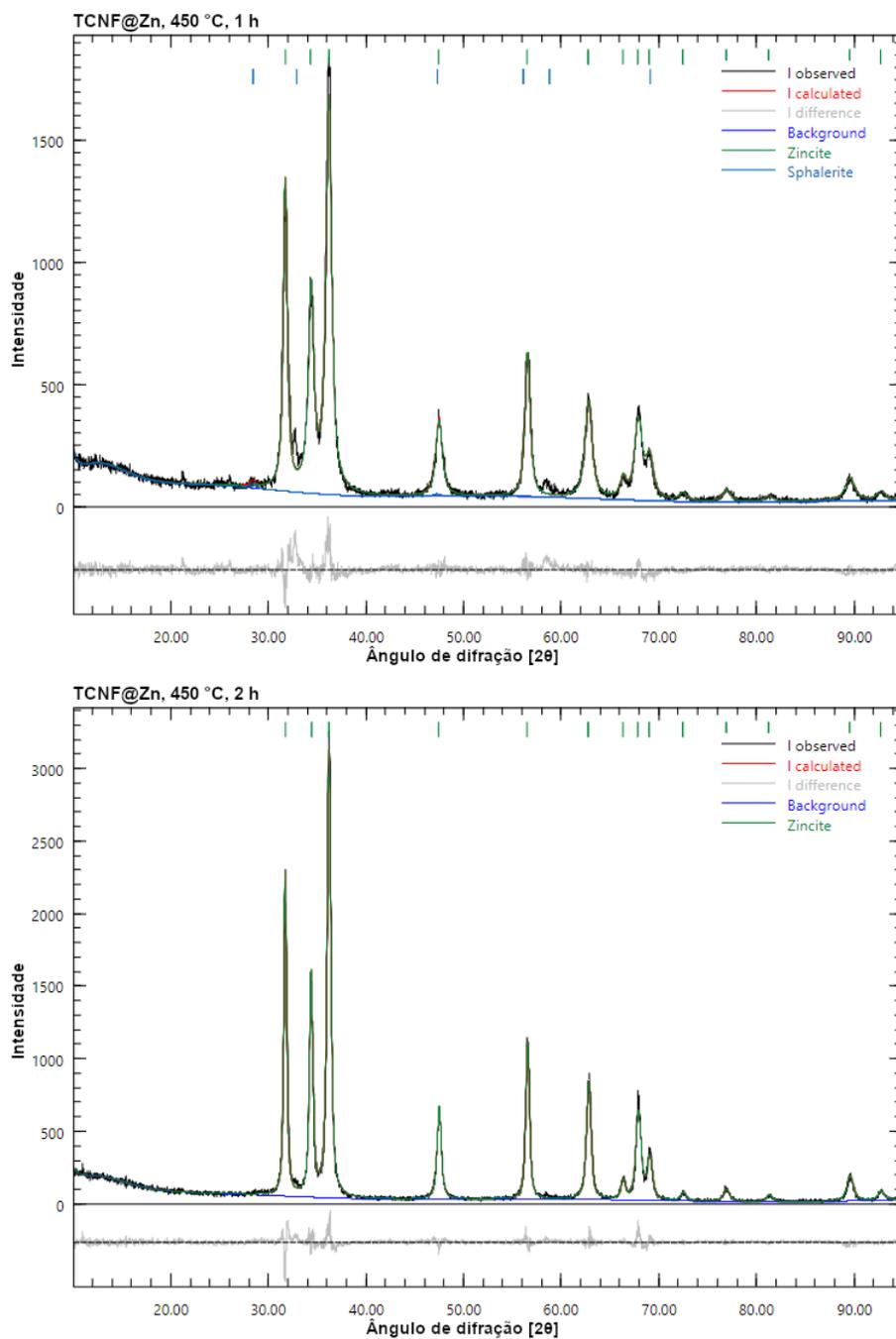


Figura A.4: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em 450 °C.

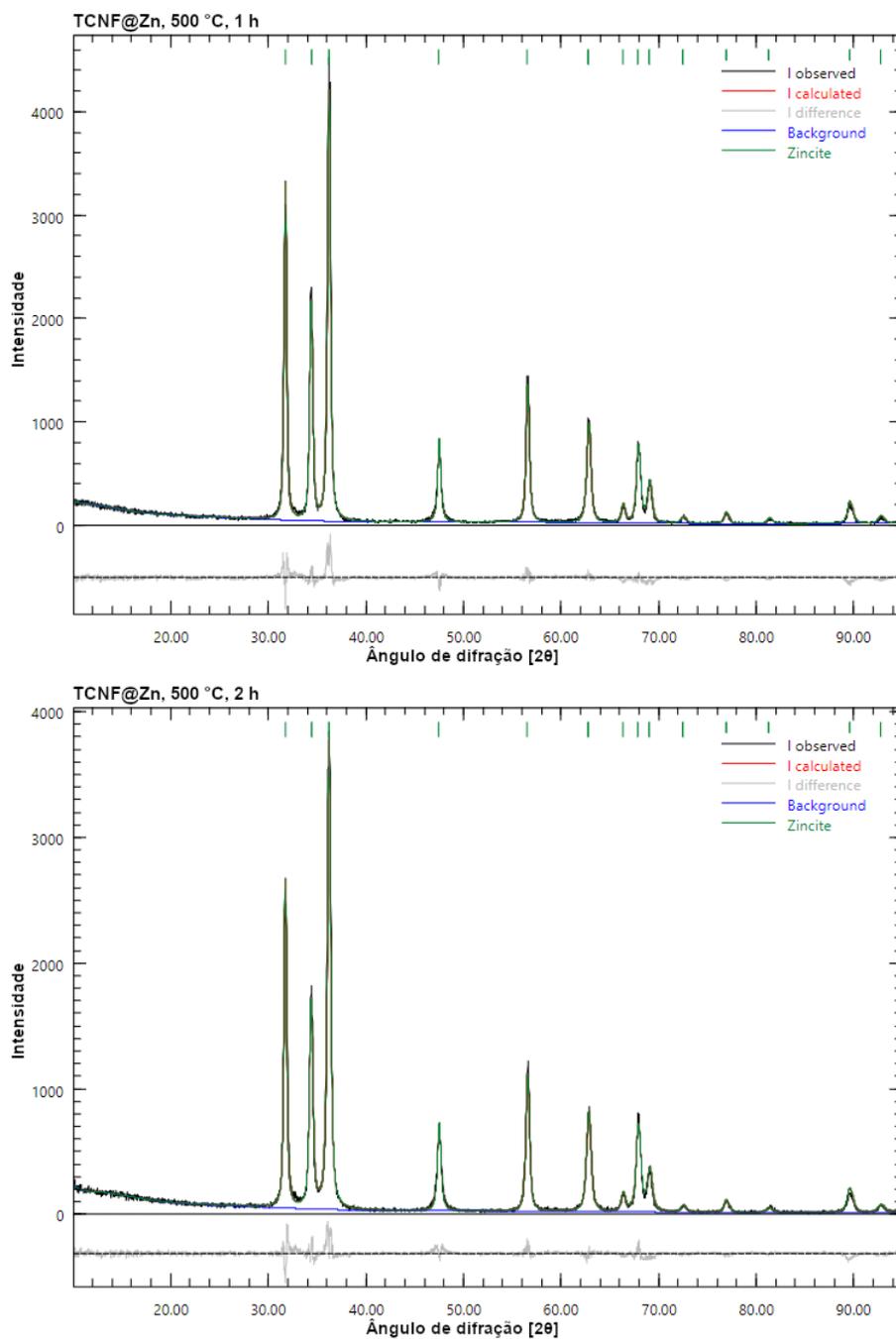


Figura A.5: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em 500 °C.

B

DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@Fe calcinadas

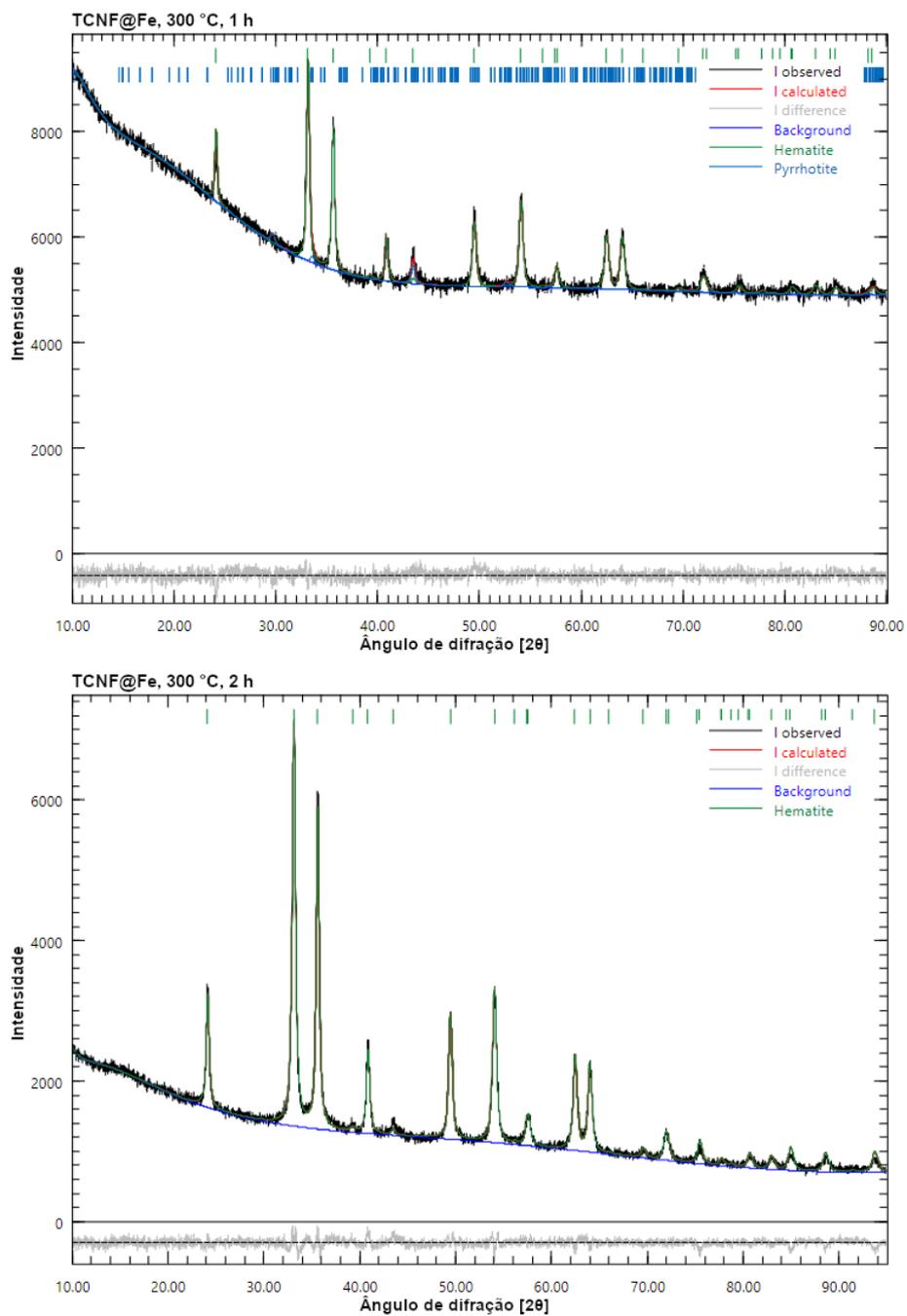


Figura B.1: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em 300 °C.

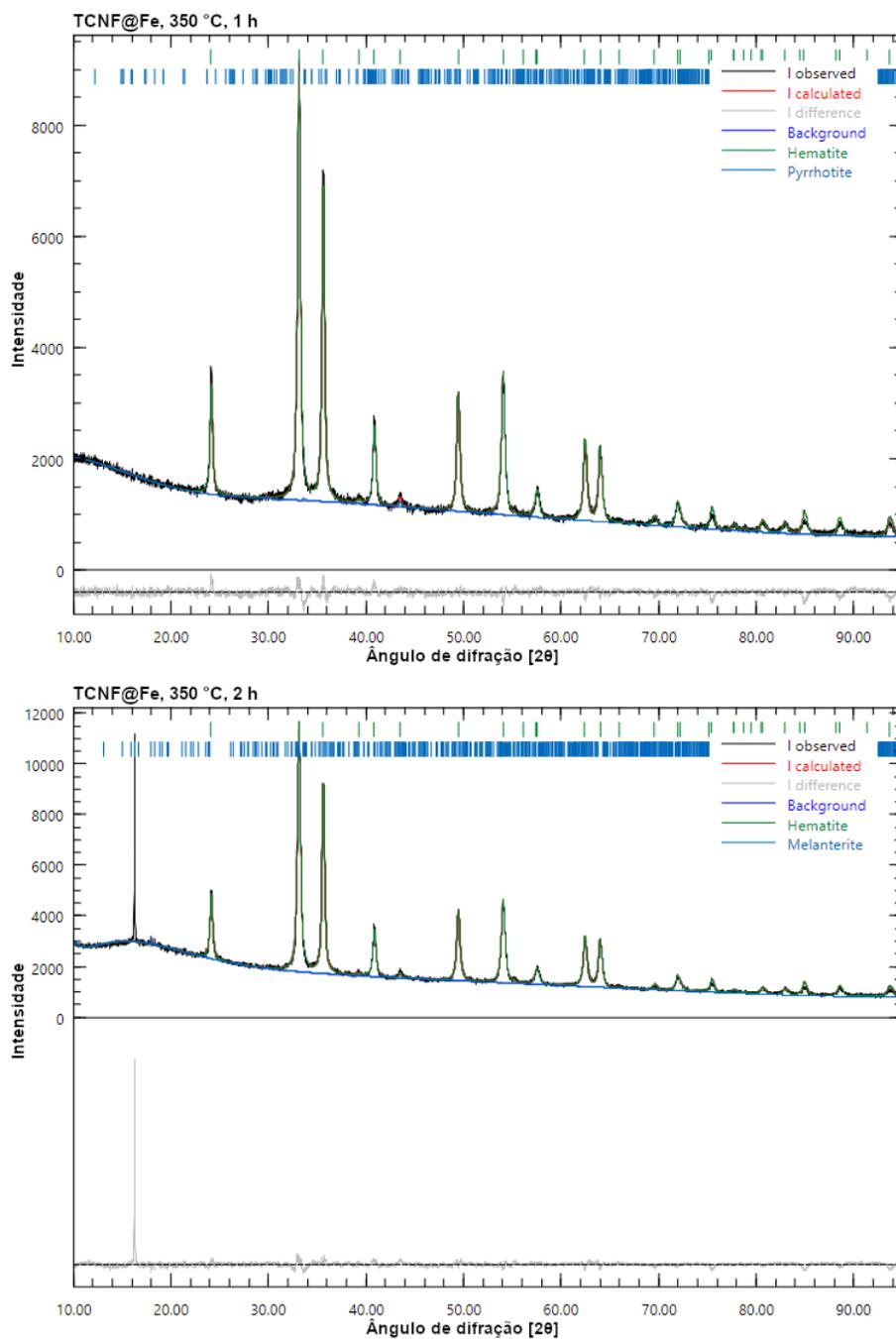


Figura B.2: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em 350 °C.

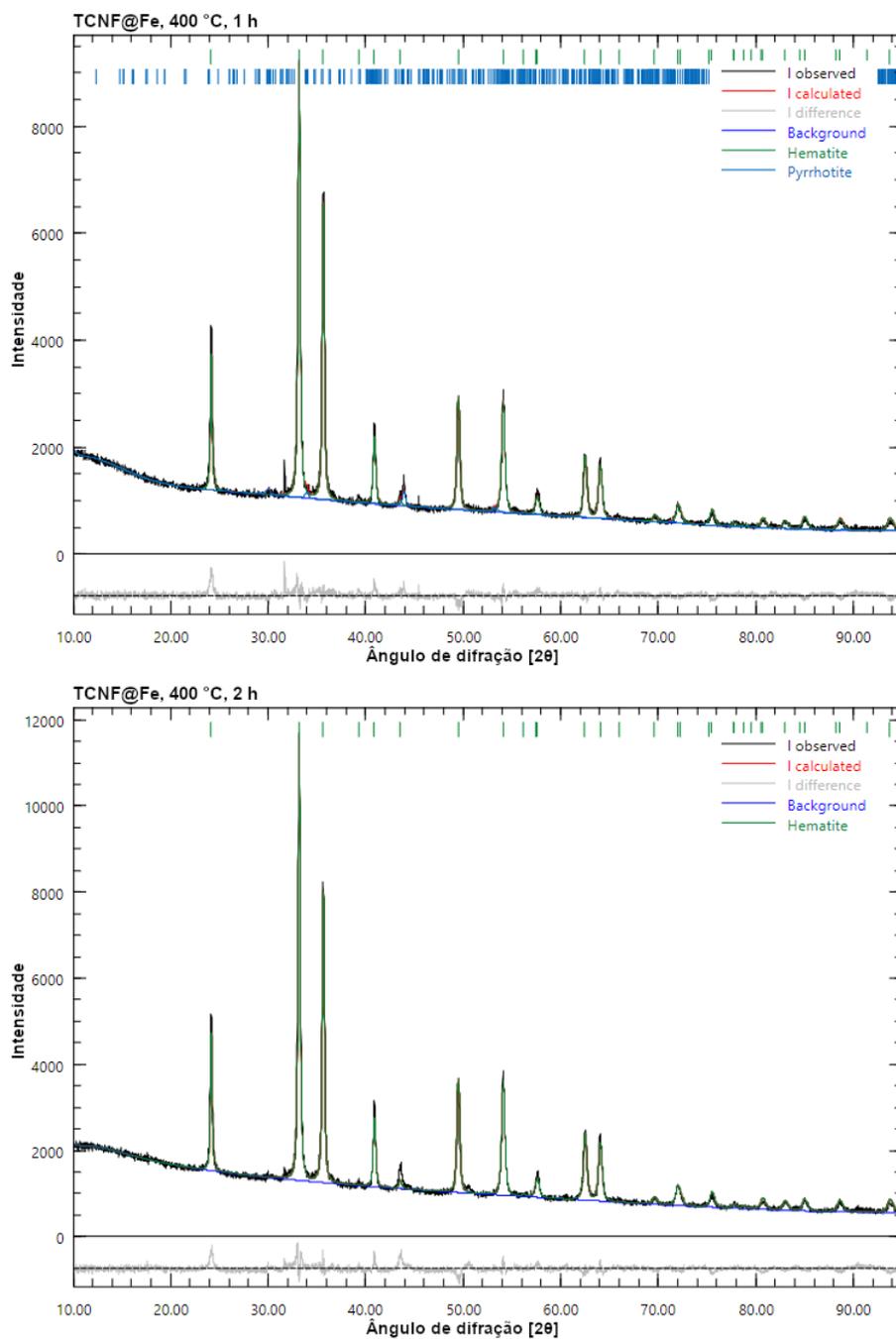


Figura B.3: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em 400 °C.

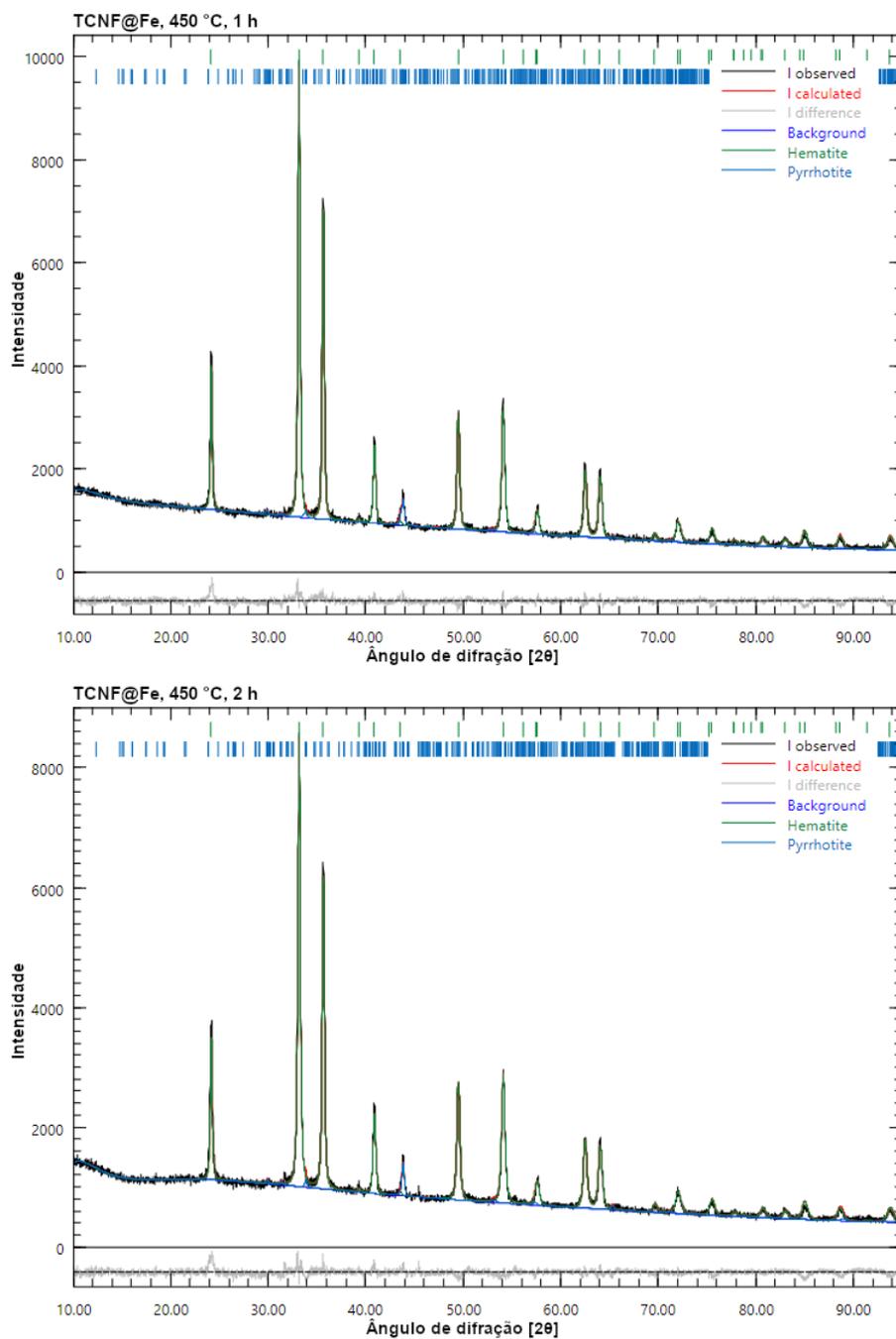


Figura B.4: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em 450 °C.

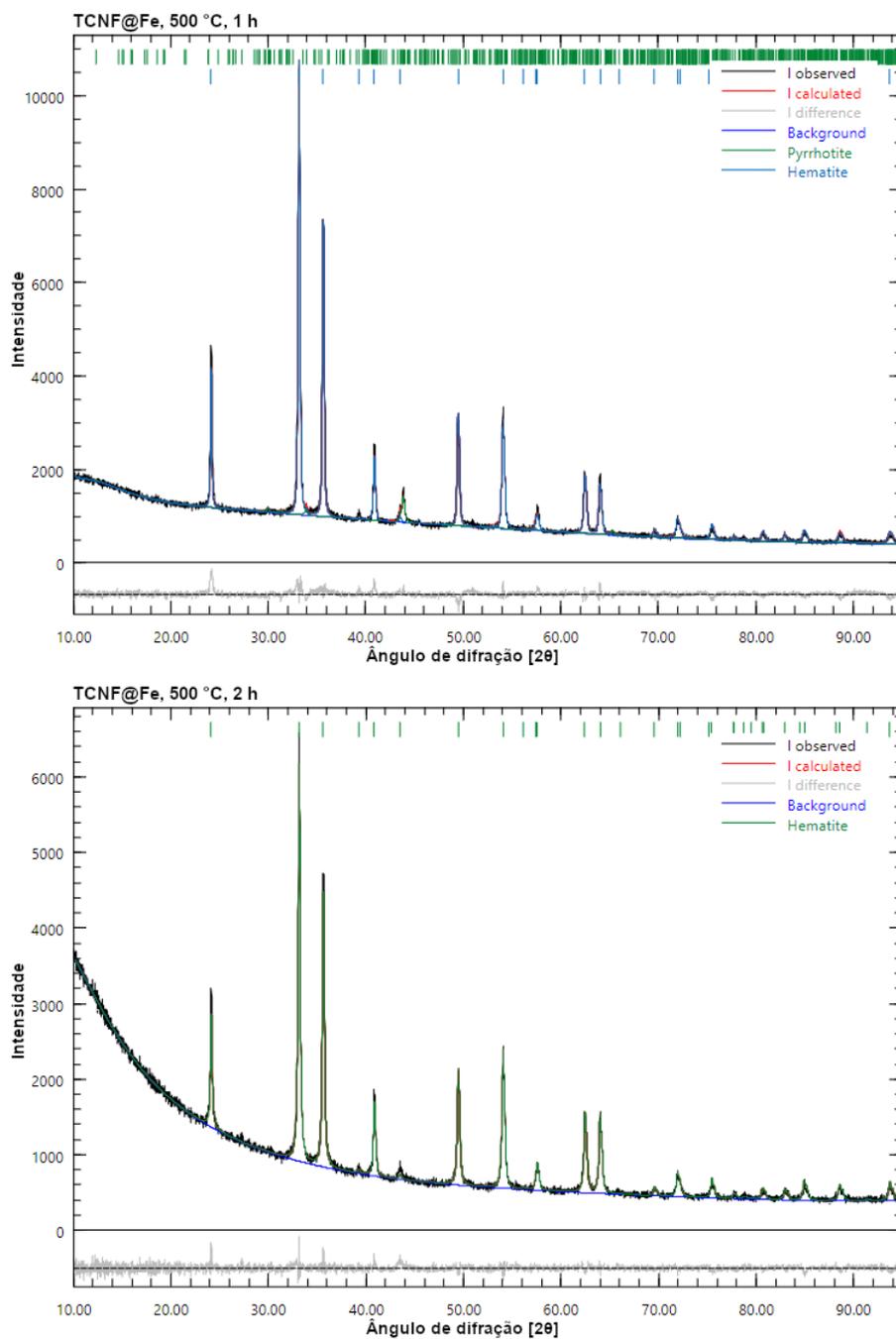


Figura B.5: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Fe em 500 °C.

C

DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@Fe calcinadas

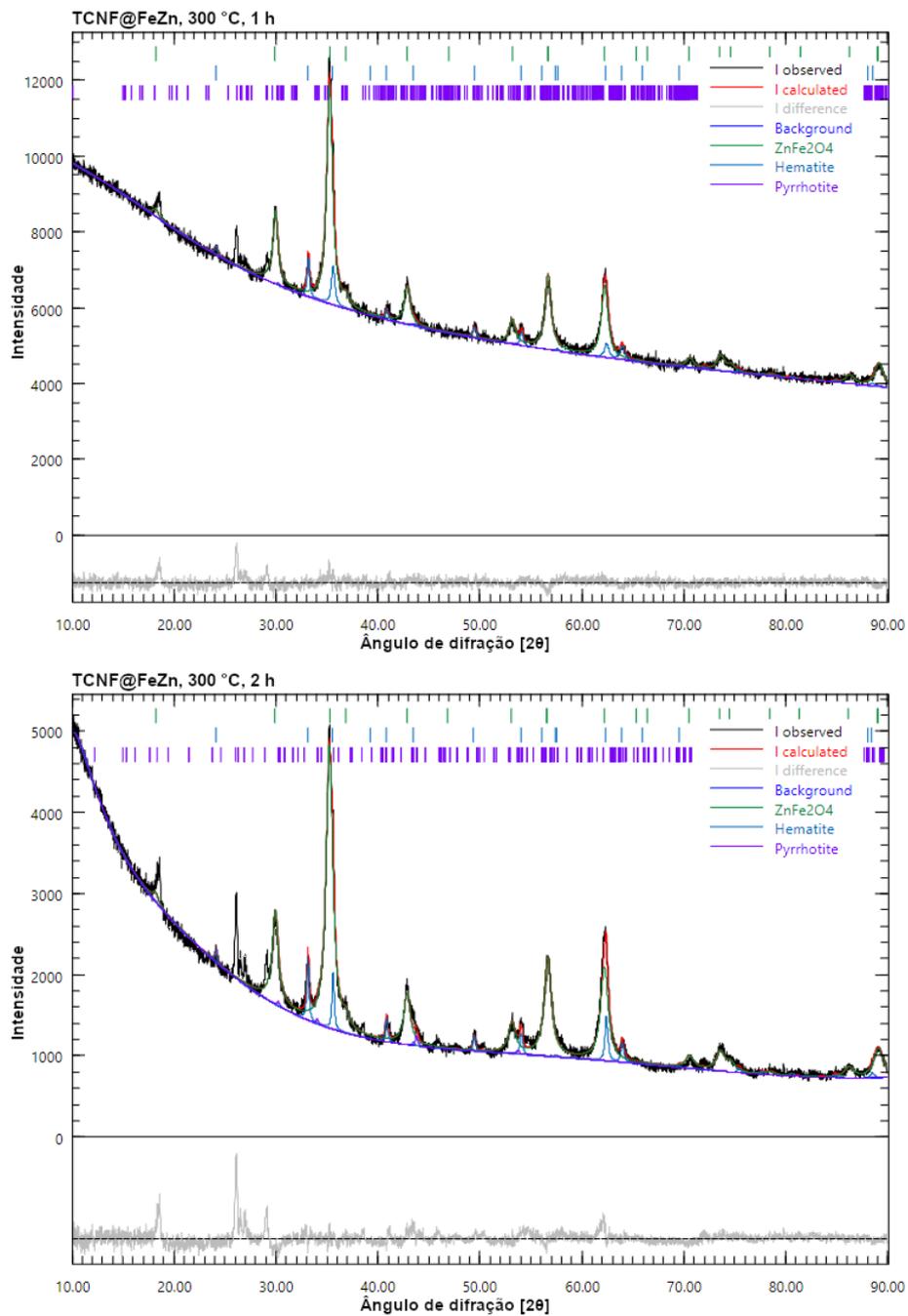


Figura C.1: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 300 °C.

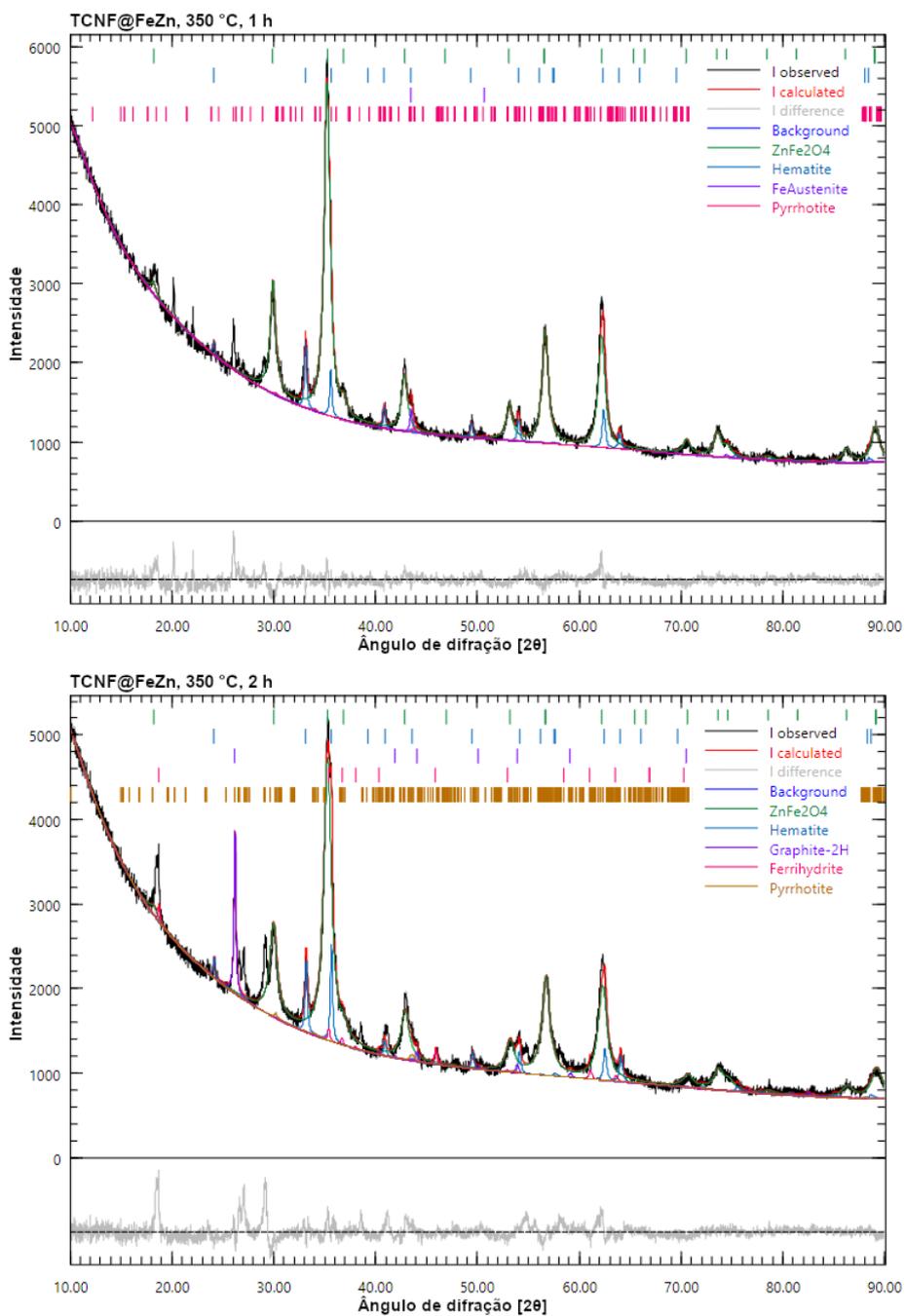


Figura C.2: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 350 °C.

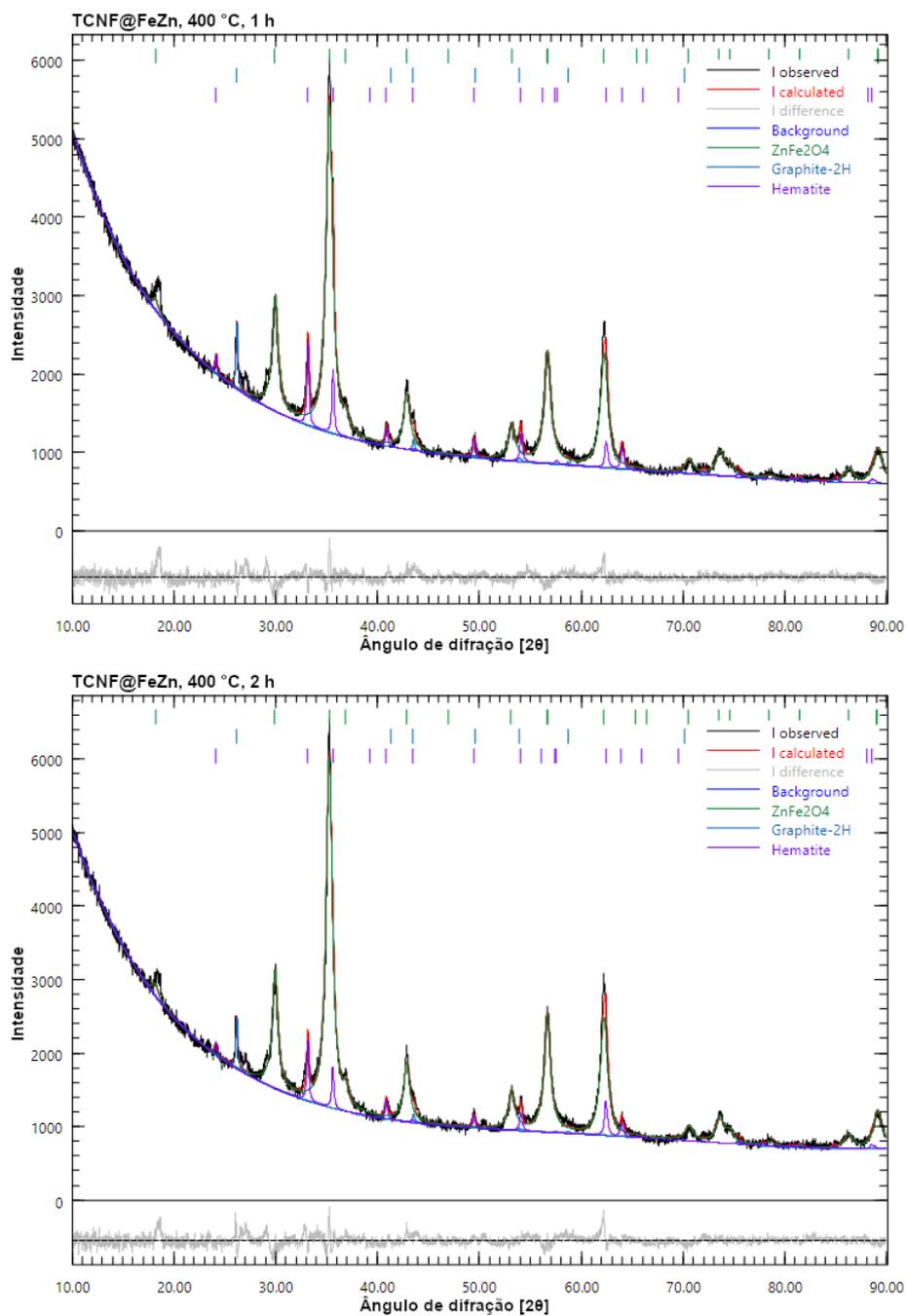


Figura C.3: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 400 °C.

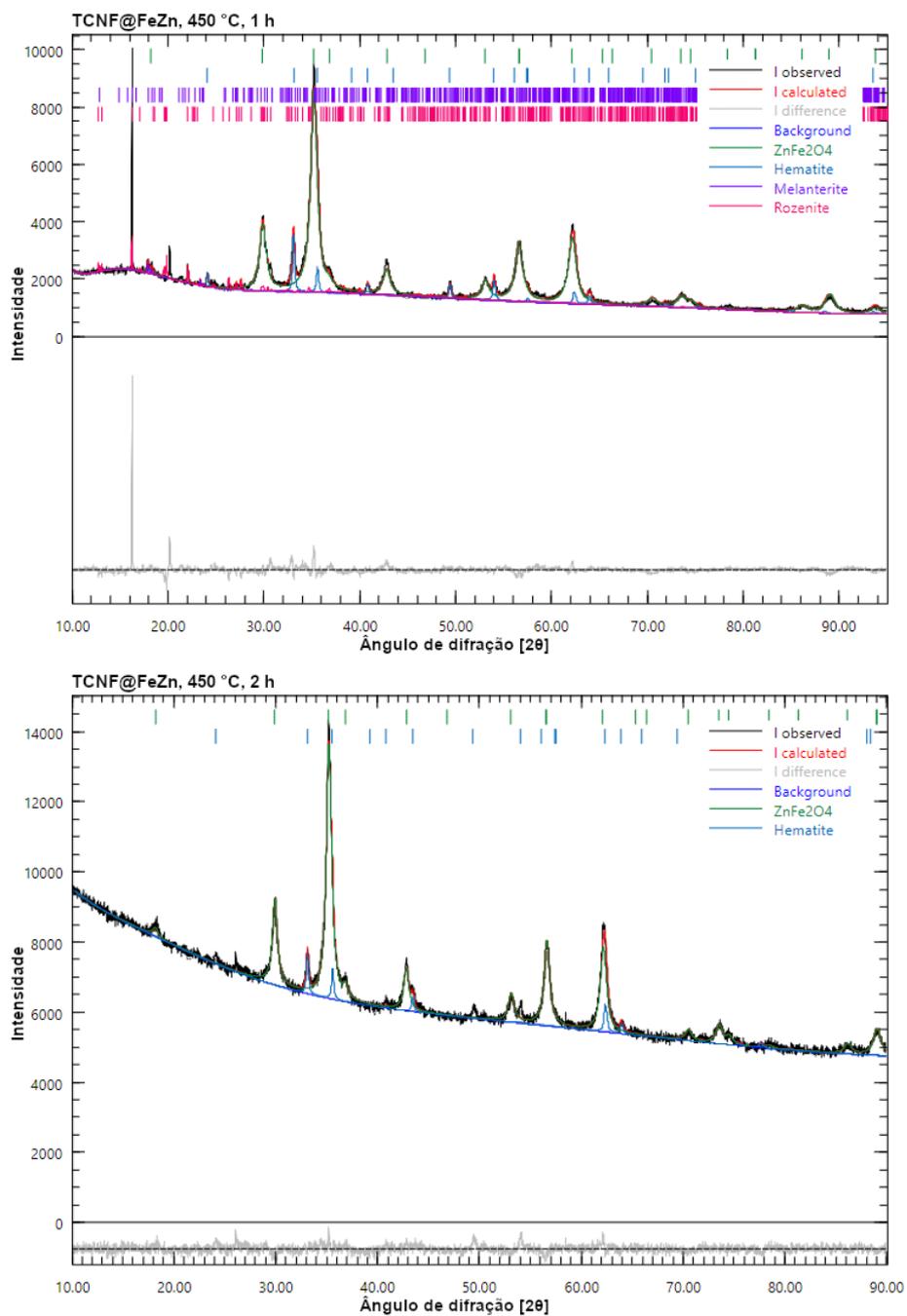


Figura C.4: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 450 °C.

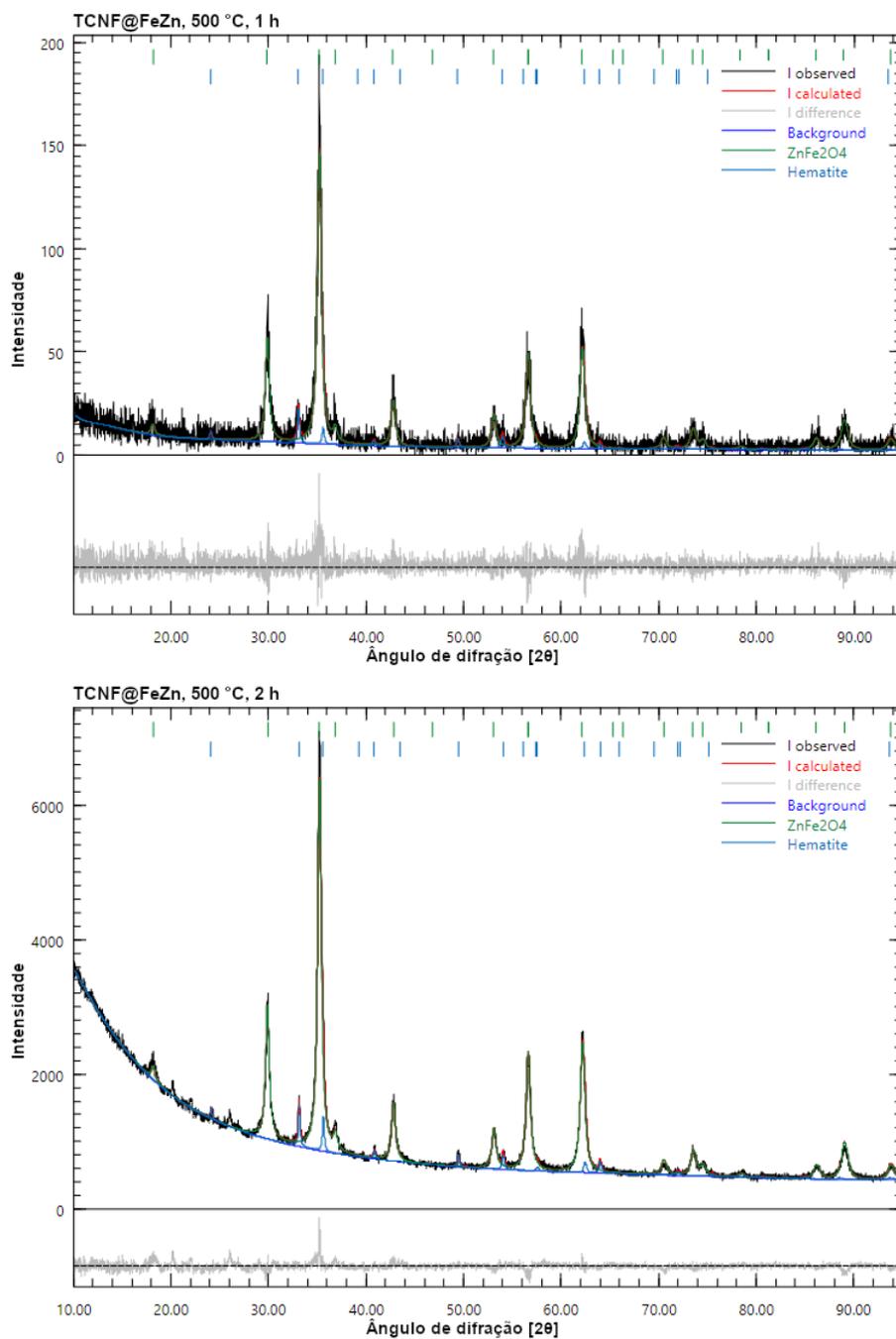


Figura C.5: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeZn em 500 °C.

D

DRX com Ajustes de Rietveld para TCNF@FeCo/Fe/Zn/FeZn

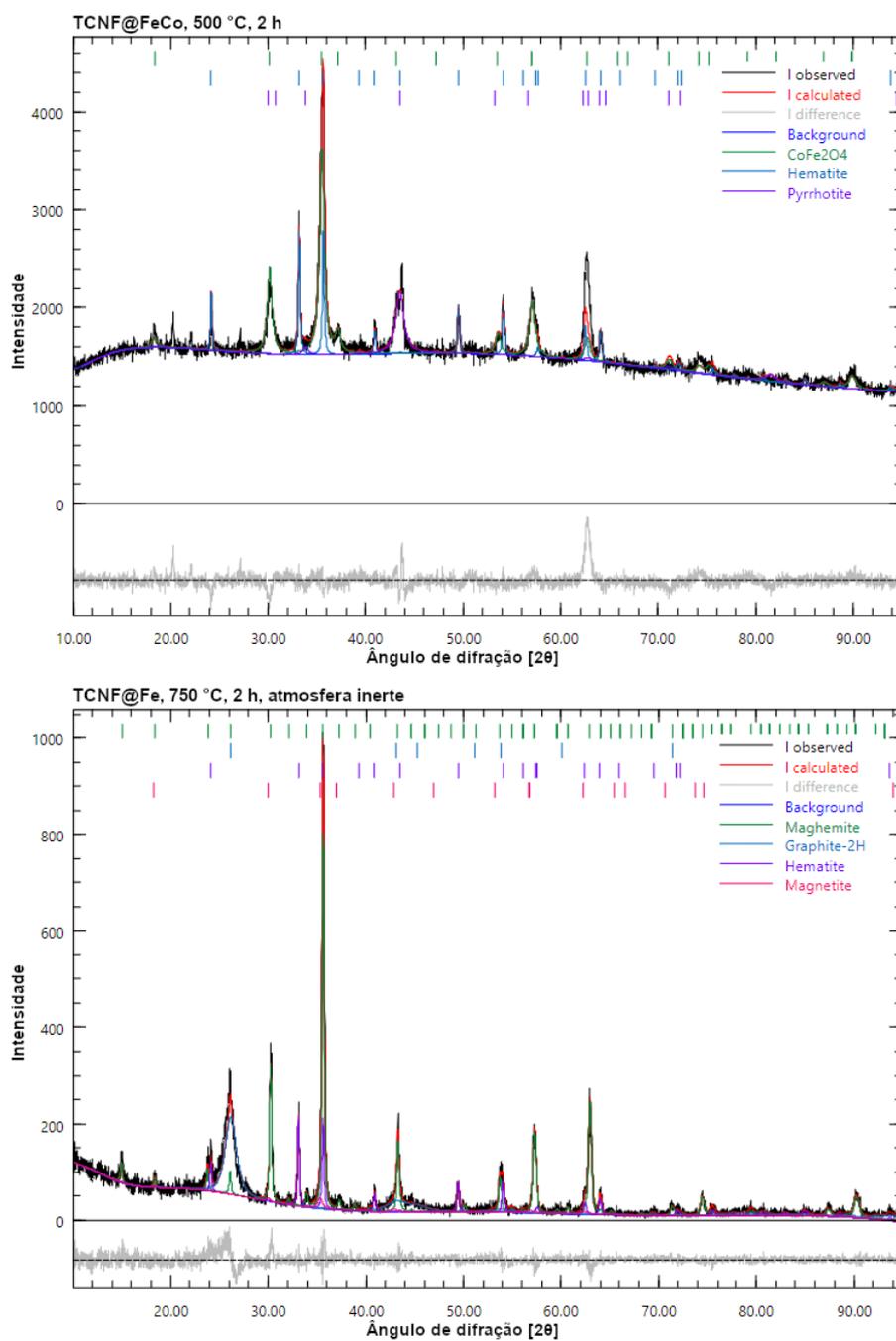


Figura D.1: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@FeCo em 500 °C em atmosfera oxidante e TCNF@Fe em 750 °C em atmosfera inerte.

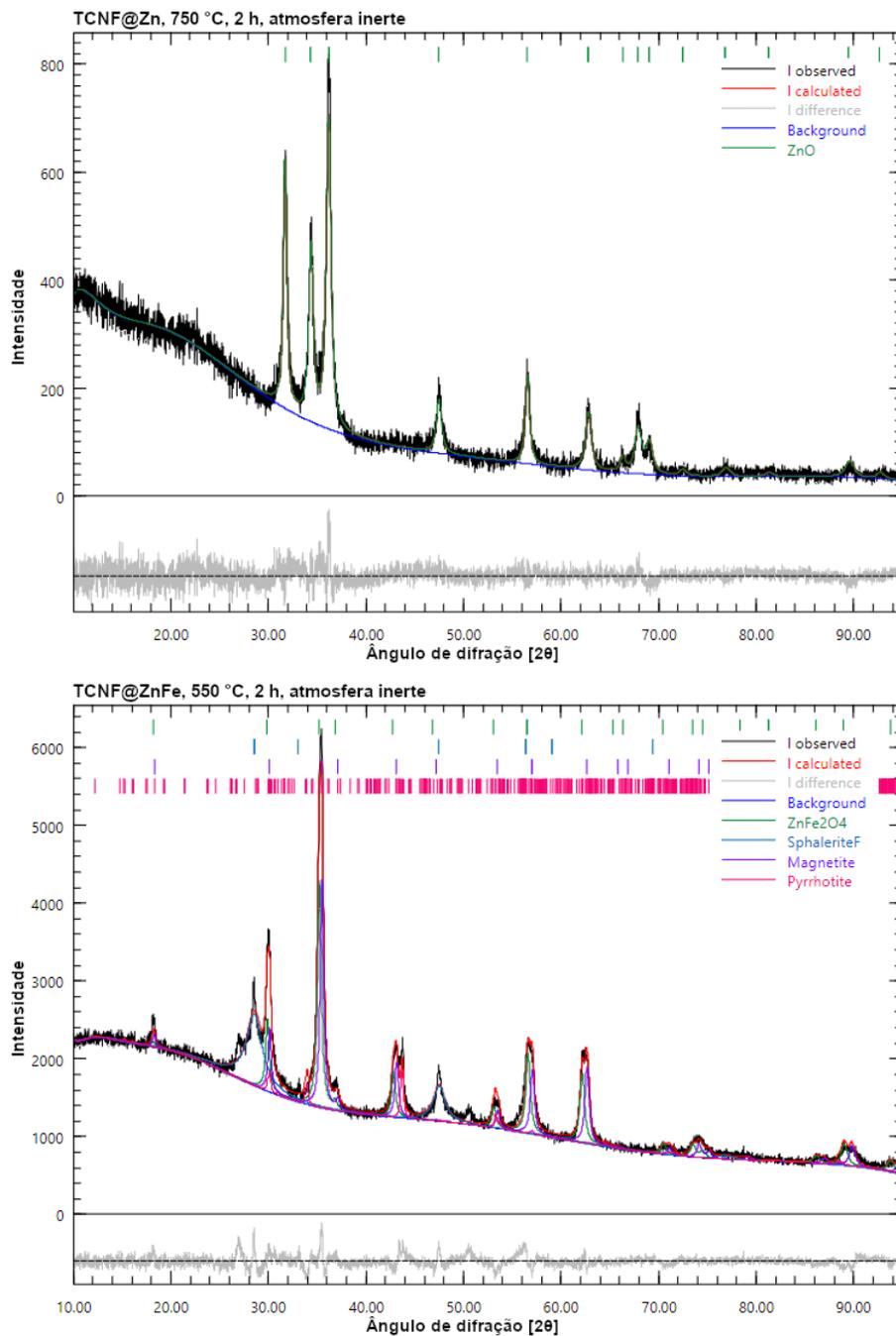


Figura D.2: Ajuste de Rietveld para calcinação da TCNF@Zn em 750 °C e TCNF@FeZn em 550 °C para atmosfera inerte.

E

Ajuste para cálculo de energia de ativação da extração de H₂ a partir de borohidreto de sódio

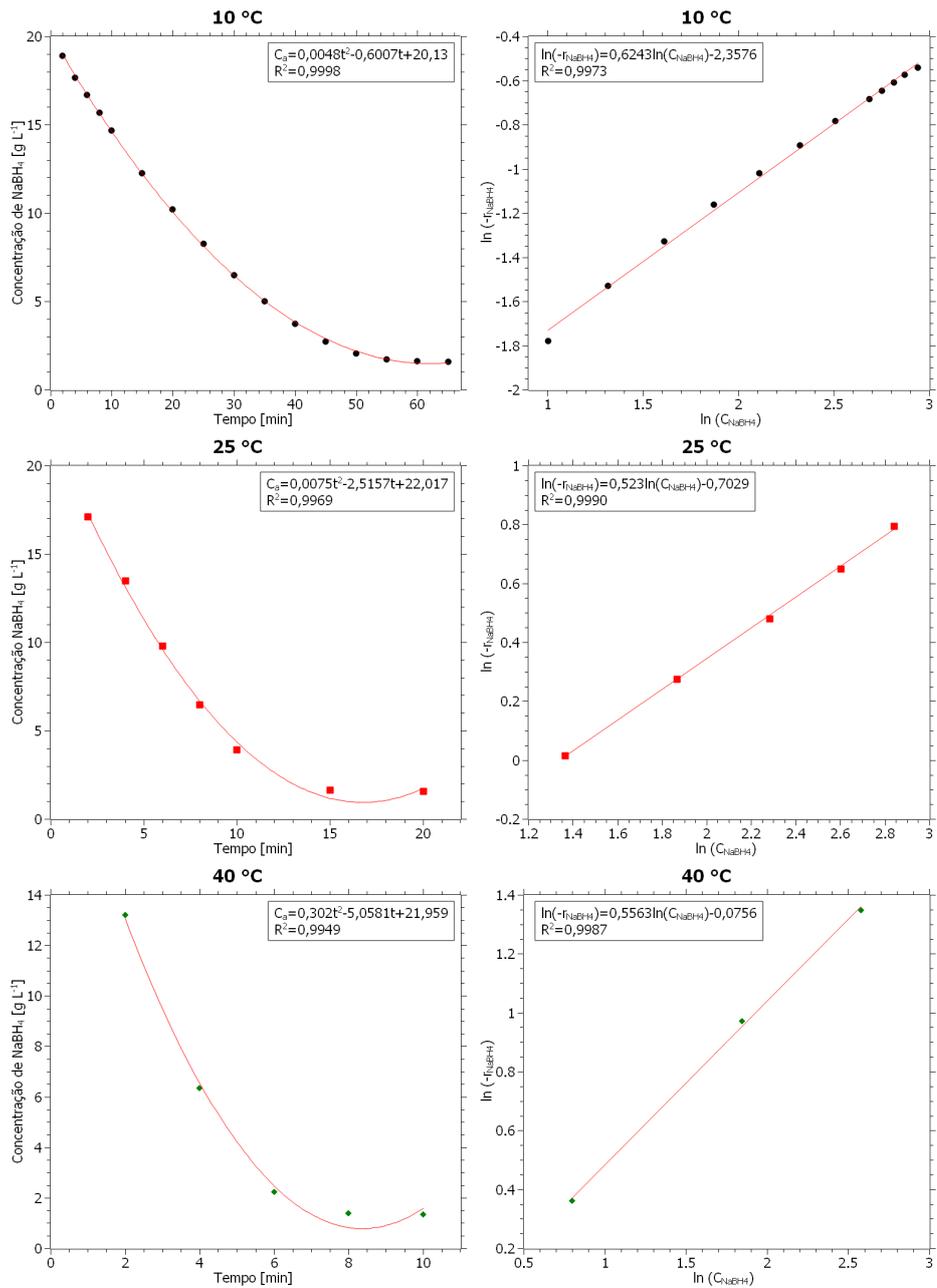


Figura E.1: Ajustes cinéticos para cálculo de Energia de Ativação em diferentes temperaturas.

F

Adsorção de N_2 para amostras de Fe_2O_3 , ZnO e $ZnFe_2O_4$

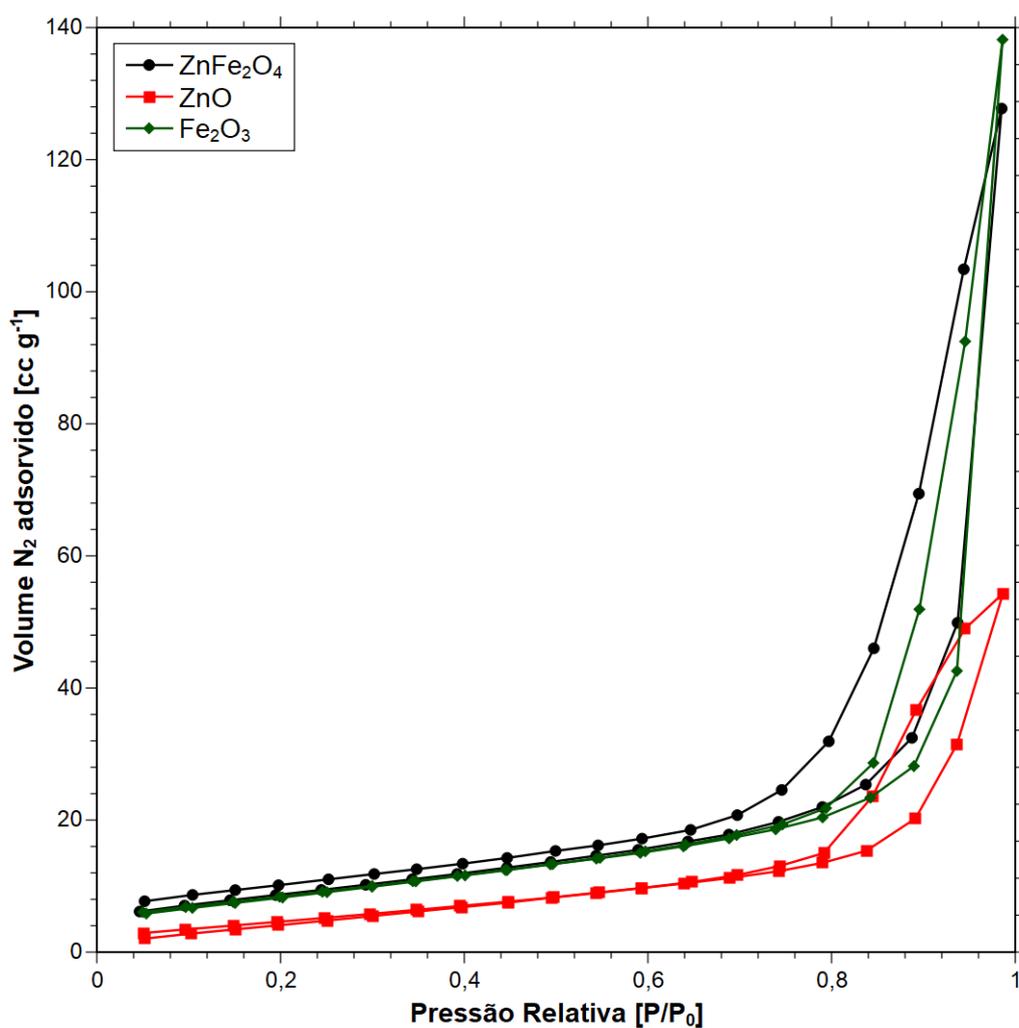


Figura F.1: Isotherma de adsorção de N_2 para amostra de Fe_2O_3 , ZnO e $ZnFe_2O_4$ para cálculo de área superficial.