

Produção e caracterização de filtros hidrofóbicos de celulose vegetal

Production and characterization of hydrophobic filters made of vegetable cellulose

DOI:10.34117/bjdv7n3-061

Recebimento dos originais: 08/02/2021

Aceitação para publicação: 01/03/2021

Sandro Rogério Kumineck Junior

Bacharel em Engenharia Química

Instituição: Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

Endereço: Rua Paulo Malschitzki, 10 - Zona Industrial Norte, Joinville – SC, 89219-710

E-mail: sandrorkjunior98@gmail.com

Victória Fonseca Silveira

Bacharel em Ciências Biológicas – Biologia Marinha

Instituição: Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

Endereço: Rua Paulo Malschitzki, 10 - Zona Industrial Norte, Joinville – SC, 89219-710

E-mail: victoria.fonssecca@gmail.com

Michele Cristina Formolo Garcia

Mestre em Engenharia de Alimentos

Instituição: Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

Endereço: Rua Paulo Malschitzki, 10 - Zona Industrial Norte, Joinville – SC, 89219-710

E-mail: michelegarcia@univille.br

Giannini Pasiznick Apati

Doutora em Engenharia Química

Instituição: Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

Endereço: Rua Paulo Malschitzki, 10 - Zona Industrial Norte, Joinville – SC, 89219-710

E-mail: giannini.apati@univille.br

Andréa Lima Dos Santos Schneider

Doutora em Engenharia Química

Instituição: Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

Endereço: Rua Jacob Eisenhuth, 329 – Atiradores – Joinville/SC

E-mail: schneider20113@gmail.com

Ana Paula Testa Pezzin

Doutora em Engenharia Mecânica

Instituição: Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE

Endereço: Rua Paulo Malschitzki, 10 - Zona Industrial Norte, Joinville – SC, 89219-710

E-mail: anapezzin@yahoo.com.br

RESUMO

A celulose é um biopolímero abundante que pode ser obtido de fontes como plantas verdes, fungos, procariontes, entre outros. Fibras de coco foram utilizadas como matéria-

prima para obtenção de celulose vegetal (CV), devido ao seu caráter renovável, biodegradabilidade e ser um resíduo agroindustrial. As fibras foram pré-tratadas com hidróxido de sódio 2% para remoção de impurezas, substâncias cerosas e extrativos hidrossolúveis. Para o processo de deslignificação da polpa de celulose foi utilizado hipoclorito de sódio 1,7%. A presença de poros na estrutura da celulose confere um alto grau de absorção e, sua capacidade hidrofílica, diminui a sua capacidade de sorver óleos e graxas. Porém, nanocristais de celulose vegetal (NCCV) puderam ser isolados de suas matrizes por um processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico 64%. Os nanocristais apresentam grupos hidroxila em sua estrutura, que possibilitam a modificação de superfície com substâncias com princípio ativo hidrofóbico, como os silanos. Após um eficiente processo de funcionalização dos nanocristais em meio aquoso na presença de metiltrietóxisilano (MTES) e posterior liofilização, obtiveram-se nanocristais de celulose vegetal silanizados (NCCVS), produto final que pode ser utilizado como componente de filtros para a retenção de óleos. O difratograma de raios-X (DRX) apontou o aumento da cristalinidade na amostra após a hidrólise ácida. A análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) indicou a presença de bandas características de silício e ligações do tipo O-Si-CH₃ nos NCCVS. A Análise Termogravimétrica (TGA) evidenciou a presença do silano na amostra de NCCVS pela quantidade de resíduo em comparação à amostra de NCCV. Os nanocristais funcionalizados demonstraram propriedades hidrofóbicas e oleofílicas pela repulsão de uma gota de água e retenção de uma gota de xileno depositadas sobre a amostra, indicando que o material é uma alternativa para a remoção de óleos em superfícies hídricas.

Palavras-chave: Celulose, Hidrofóbico, Nanocristais, Silanização

ABSTRACT

Cellulose is an abundant biopolymer that can be obtained from sources such as green plants, fungi, prokaryotes, among others. Coconut fibers were used as raw material to obtain vegetable cellulose (VC), due to its renewable character, biodegradability and being an agroindustrial residue. The fibers were pretreated with 2% sodium hydroxide to remove impurities, waxy substances and water-soluble extractives. For the pulp delignification process 1.7% sodium hypochlorite was used. The presence of pores in the cellulose structure confers a high degree of absorption, and its hydrophilic capacity decreases its ability to sorb oils and greases. However, nanocrystals of vegetable cellulose (NCCV) could be isolated from their matrix by an acid hydrolysis process with 64% sulfuric acid. The nanocrystals present hydroxyl groups in their structure, which enable the surface modification with substances with hydrophobic active principle, such as silanes. After an efficient process of functionalization of the nanocrystals in aqueous medium in the presence of methyltriethoxysilane (MTES) and subsequent lyophilization, silanized vegetable cellulose nanocrystals (NCCVS) were obtained, the final product that can be used as a component of filters for oil retention. The X-ray diffractogram (XRD) pointed out the increase of crystallinity in the sample after acid hydrolysis. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis indicated the presence of bands characteristic of silicon and O-Si-CH₃ type bonds in the NCCVS. Thermogravimetric Analysis (TGA) evidenced the presence of silane in the NCCVS sample by the amount of residue compared to the NCCV sample. The functionalized nanocrystals demonstrated hydrophobic and oleophilic properties by repulsion of a water droplet and retention of a xylene droplet deposited on the sample, indicating that the material is an alternative for oil removal on water surfaces.

Keywords: Cellulose, Hydrophobic, Nanocrystals, Silanization

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento das civilizações, o homem passou a ocupar cada vez mais o espaço da natureza, e com o surgimento de organizações e empresas, os recursos naturais começaram a ser utilizados para o desenvolvimento de atividades e produtos (CARVALHO, 2012).

Nas últimas décadas, esse aumento das atividades industriais vem contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente no que diz respeito à preservação das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas. Desse modo, a legislação vem se tornando mais restritiva, forçando as empresas a adotarem uma postura diante desses acontecimentos. Tornou-se fundamental a ideia de “produzir sem agredir”. Neste sentido, as organizações passaram a fazer uso de gestão e controle ambiental para reduzir os efeitos de suas atividades ao meio-ambiente. Porém, ainda são frequentes os casos de despejos de toneladas de resíduos em rios e mares (SANTOS *et al.*, 2001; TIBURTIUS *et al.*, 2004).

De acordo com o informe anual da Agência Nacional de Águas (ANA), publicado em 2018, de uma forma geral, prevalece a classe “boa” de qualidade da água para os rios brasileiros em 2016. Porém, ocorre uma exceção nas águas próximas às regiões metropolitanas, como no estado de São Paulo e Rio de Janeiro. O indicador utilizado foi o Índice de Qualidade das Águas (IQA), que analisa nove parâmetros físicos, químicos e biológicos considerados importantes para a avaliação das águas, entre eles: temperatura, pH, turbidez, oxigênio dissolvido (OD) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

No relatório apresentado em março de 2019 pela Fundação SOS Mata Atlântica, dos 278 pontos de coleta de água avaliados, cerca de 19% são considerados ruins ou péssimos. A fundação ainda afirma que os índices de qualidade dos rios do Brasil, apontam que, um a um, eles vão perdendo lentamente sua capacidade de abrigar vida aquática, de abastecer a população e de promover saúde e lazer para a sociedade.

No Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado a fabricação de sabão e, em menor volume, à produção de biodiesel. Contudo, a maior parte desse resíduo é descartado em redes de esgotos, o que configura crime ambiental. A baixa solubilidade dos óleos vegetais em água torna a sua degradação dificultada nas unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, ainda, provocam

entupimento das tubulações e caixas de gordura. Esses problemas aumentam em até 45% os custos de tratamento e, caso cheguem em corpos hídricos, podem causar desequilíbrio em ecossistemas (BARBOSA *et al.*, 2007; SALLES, 2010)

O tratamento biológico mais comum para a degradação de contaminantes orgânicos em recursos hídricos é a biorremediação. Neste processo, ocorre a oxidação do poluente por microrganismos, decompondo-o em substâncias mais simples como CO₂ e H₂O. Dessa forma, pesquisadores buscam microrganismos versáteis capazes de degradarem, eficientemente, uma gama de poluentes a baixo custo operacional. O desafio fica por conta de variações de pH e concentração de poluentes que podem inibir ou paralisar o microrganismo, ou ainda, fazer com que o microrganismo transforme o contaminante em produtos mais tóxicos (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Segundo Barud (2010), a celulose é um biopolímero promissor para a remediação de substâncias orgânicas. A presença de poros na estrutura da celulose confere um alto grau de absorção. Porém, a hidroflicidade da celulose, que pode absorver até 60 a 700 vezes água em relação à sua massa, diminui a sua capacidade de sorver óleos. Entretanto, as membranas de celulose podem ser incorporadas com substâncias para lhes agregar diversas propriedades, dentre elas os silanos, que por se tratarem de substâncias com princípio ativo hidrofóbico, podem conferir essa característica ao material.

Atualmente, várias pesquisas e trabalhos na área de polímeros e compósitos vêm sendo realizados para, além de proporcionar uma melhor qualidade aos materiais e produtos desenvolvidos, garantir a preservação ambiental e melhor padrão de vida para a sociedade. As pesquisas que buscam a aplicação de recursos naturais no preparo de materiais vêm crescendo e, dentre estas pesquisas, destacam-se o uso de matrizes poliméricas renováveis e de fibras naturais e seus derivados. No Brasil, há uma grande disponibilidade de fontes de fibras vegetais de baixo custo ricas em celulose, como a fibra de coco, por exemplo. A fibra de coco é um material lignocelulósico com elevada resistência e durabilidade, conferida pelo alto teor de lignina quando comparado com outras fibras naturais (MACHADO *et al.*, 2014).

Diante disso, o presente trabalho visa estudar uma alternativa para a prevenção e/ou tratamento de corpos hídricos contaminados por poluentes orgânicos, utilizando-se filtros hidrofóbicos de celulose vegetal para promover a absorção desses poluentes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CONTAMINAÇÃO POR ÓLEOS E GRAXAS

Dentre os principais poluentes de recursos hídricos, destacam-se os óleos e graxas. Tratam-se de substâncias orgânicas de origem vegetal, mineral ou animal, geralmente constituídas por hidrocarbonetos, gorduras e ésteres. Quando encontrados em águas naturais, são provenientes de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, postos de gasolina, efluentes de oficinas mecânicas, entre outros (BERTI *et al.*, 2009).

Por possuírem pequena solubilidade, os óleos e graxas têm sua degradação dificultada nas unidades de tratamento de despejos por processos biológicos, causando problemas no tratamento de água. Além disso, quando descartados com águas residuárias ou efluentes tratados, podem formar filmes sobre a superfície das águas e se depositarem nas margens. Esta película de óleo sobre a água reduz a penetração da luz e do oxigênio, alterando o meio aquático, pois provoca asfixia dos animais, impossibilita a fotossíntese de vegetais e plânctons, além de causar eutrofização (PEREIRA, 2004; BERTI *et al.*, 2009).

Por serem bioacumuláveis, os componentes dos óleos migram ao longo da cadeia alimentar sem sofrer degradação. Dessa forma, ocorre um aumento da concentração de poluentes orgânicos, que podem ser nocivos aos seres humanos que consomem alimentos marinhos (AGUILERA *et al.*, 2010).

2.2 CELULOSE

A celulose é o biopolímero mais abundante na biosfera, com uma produção anual estimada em 104 toneladas. A celulose é um homopolissacarídeo linear, quimicamente composta por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), cuja unidade repetitiva é conhecida como celobiose. Esta unidade repetitiva contém seis grupos hidroxila que estabelecem ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Estas interações supramoleculares são responsáveis pela rigidez da cadeia, pela formação de fibras retas e estáveis, que resultam em uma elevada resistência à tensão, e que fazem com que a celulose forme cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. No entanto, devido aos grupos hidroxila, a celulose possui fortes interações com água quando em suspensão (SILVA, 2009).

Na natureza, a celulose não existe como uma única cadeia. As moléculas de celulose combinam-se para formar microfibrilas, cada uma constituindo de várias cadeias

de celulose, podendo ser encontrada em diferentes formas de vida como plantas verdes, fungos, protozoários e procariontes (RECOUVREUX, 2008).

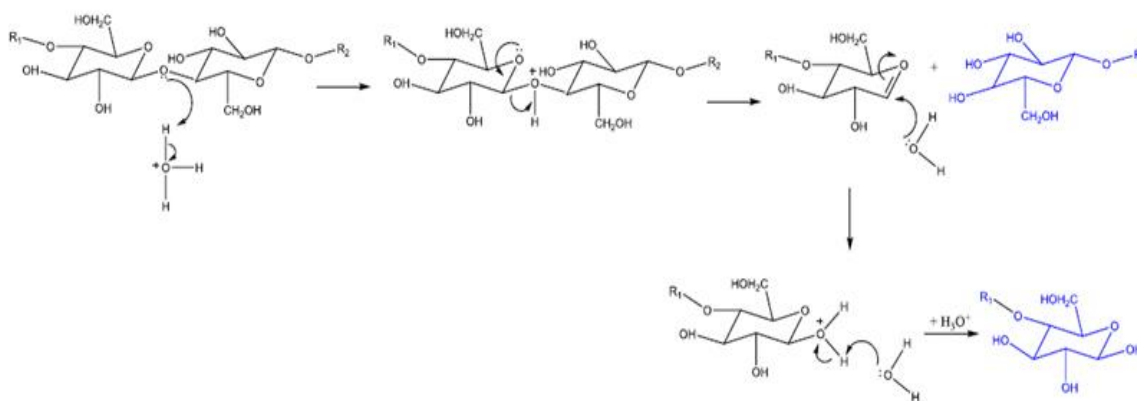
Uma das fontes de celulose vegetal (CV) é a fibra de coco, que é composta por cerca de 37% de lignina e 32,5% de celulose (ROSA *et al.*, 2010).

2.3 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Os nanocristais de celulose (NC), também conhecidos como nanocelulose, são nanomateriais naturais que podem ser extraídos da parede celular de plantas. Com seu diâmetro nanométrico, possuem propriedades atraentes como alta resistência mecânica, excelente rigidez e alta área superficial (PHANTHONG *et al.*, 2018).

A extração dos NCs é feita principalmente por meio de hidrólise ácida, geralmente com ácido sulfúrico (H₂SO₄). O ácido destrói regiões amorfas presentes ao redor e entre as microfibrilas da celulose, mantendo os segmentos cristalinos intactos. Nanocristais de celulose extraídos por esse método sofrem modificações químicas superficiais, onde ocorre a substituição de parte dos grupos hidroxila presentes na celulose por grupos ésteres sulfato. Esta modificação favorece a dispersão dos nanocristais, além de fornecer suspensões mais estáveis (DUFRESNE e BELGACEM, 2013; TAIPINA, 2012). A figura 1 apresenta o mecanismo de reação de hidrólise ácida da celulose.

Figura 1 – Mecanismo de hidrólise ácida da celulose



Fonte: Taipina, 2012.

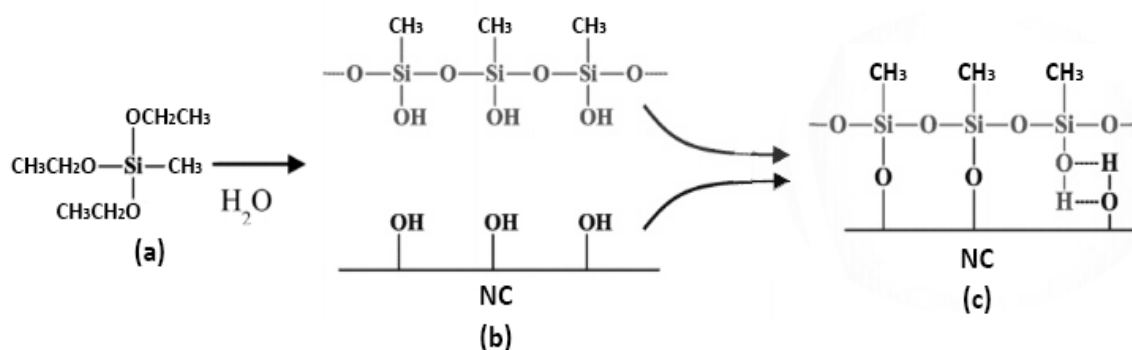
2.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE

Em virtude de sua superfície reativa, os NCs permitem a funcionalização química pela presença de grupos hidroxila, que facilitam o ancoramento de grupos químicos específicos que melhoram a compatibilidade entre carga e matriz. A modificação de superfícies de materiais celulósicos pode ser realizada por meio da adsorção ou ligação

covalente do agente modificador na superfície da celulose. Essa capacidade de funcionalização dos nanocristais permite a inserção de grupos funcionais que conferem características hidrofóbicas ao material, como os silanos (TAIPINA, 2012).

Os silanos são representados pela fórmula geral $R-(CH_2)_n-Si(OR')_3$, onde “n” varia de 0 a 3, o OR' é o grupo facilmente hidrolisado e o R é o grupo orgânico funcional que reage com a matriz. Ao sofrer hidrólise, o grupo OR' gera silanóis que podem ser condensados para formar polissilsesquioxanos. Os silanos podem ligar-se à hidroxila presente na superfície da celulose por meio de reação com seu grupo orgânico ou, ainda, pela reação com a hidroxila do silanol, formado previamente pela hidrólise do silano. No primeiro caso, as cadeias alquílicas dos silanos podem promover uma maior compatibilidade de materiais celulósicos com matrizes apolares devido à semelhança de polaridades. Já no segundo caso, o grupo orgânico pode ligar-se covalentemente a matriz apolar (TAIPINA, 2012). A figura 2 esquematiza o processo de incorporação do MTES nos nanocristais de celulose vegetal.

Figura 2 – Esquema de funcionalização dos NC. (a) Preparo da solução de MTES. (b) Incorporação do MTES na solução de NC. (c) Possíveis interações entre o MTES e os NC.



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.*, 2014.

3 METODOLOGIA

3.1 EXTRAÇÃO DA CELULOSE DA FIBRA DE COCO VERDE

O procedimento de extração da celulose vegetal (CV) a partir da fibra de coco verde teve como base a metodologia proposta por Machado (2011).

Primeiramente, as fibras foram secas em estufa à 100 °C por 24 h. Em seguida, foram trituradas e peneiradas para obter-se um fino particulado. A amostra obtida foi lavada com uma solução NaOH 2% (m/v), numa proporção 1:30, durante 4 h sob agitação constante à 80 °C. A solução resultante foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada

para remoção do excesso de NaOH (este processo de pré-tratamento foi realizado 4 vezes para remover completamente impurezas, substâncias cerosas e extrativos hidrossolúveis).

Após a lavagem das fibras, procedeu-se a deslignificação da polpa (branqueamento). A amostra foi adicionada em uma solução de NaClO 1,7% na proporção 1:40 e colocada sob agitação por 6 h à 80 °C. Então, a solução resultante foi filtrada e a CV foi lavada com água destilada para remoção do excesso de NaClO. Ao final do procedimento de deslignificação, a amostra foi seca em estufa à 30 °C por 48h.

3.2 HIDRÓLISE ÁCIDA PARA OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE VEGETAL

Seguindo a metodologia adaptada de Rosa *et al.* (2010), os nanocristais de celulose vegetal (NCCV) foram preparados por hidrólise ácida com H₂SO₄, em uma proporção de 1 g de CV para 17,5 mL de ácido, por cerca de 30 min a 1 h (até a dissolução da CV), à 50 °C sob alta agitação. Após, a hidrólise foi cortada com água destilada gelada, com um volume correspondente a 10 vezes o volume de ácido utilizado.

Em seguida, 10 mL dessa solução foram transferidos para tubos Falcon de 15 mL, sendo avolumados com água destilada. As amostras foram agitadas em vórtex por cerca de 1 minuto, para garantir boa homogeneização, e então, foram centrifugadas por 15 minutos à 25 °C e 6000 rpm para separar os nanocristais da suspensão. Após cada centrifugação, o sobrenadante foi retirado e o tubo foi reavolumado com água. A partir da 4ª centrifugação, notou-se um aumento da turbidez do sobrenadante, caracterizando a presença dos NCCV. São feitas de 7 a 9 centrifugações seguindo o procedimento descrito para retirar todo o sobrenadante.

Então, as suspensões foram submetidas à diálise utilizando membranas de acetato de celulase (6-8 kDa) em fluxo de água corrente por 48 h para remoção do excesso de ácido. Após a neutralização do pH, a suspensão foi congelada a -20 °C e liofilizada para a obtenção de pó de NCCV.

3.3 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE POR SILANIZAÇÃO

Seguindo a metodologia de Zhang *et al.* (2014), a modificação da superfície dos nanocristais de celulose vegetal foi realizada a partir de uma solução de metiltrietóxisilano (MTES).

Primeiramente, os NCCV foram diluídos em água destilada na proporção 1:96 e, para evitar a aglomeração de partículas, a solução foi submetida à ultrassom por 3 minutos. A solução foi, então, ajustada para pH 4,0 utilizando ácido clorídrico (HCl).

A solução de MTES foi preparada com 107,18 g de água destilada com pH 4,0 (ajustada com HCl) e 4,7 g de MTES, adicionado gota a gota na mistura em agitação (500 rpm) por 5 minutos. Em seguida, a solução de MTES foi gotejada na solução de NCCV sob agitação constante a 500 rpm, 25 °C por 2h.

Após, a suspensão contendo os nanocristais de celulose vegetal silanizados (NCCVS) foi congelada à -20 °C e liofilizada para obter um material com características de esponja.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DA CV, NCCV E NCCVS

3.4.1 Difratometria de raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras de CV, NCCV e NCCVS. Os difratogramas foram obtidos em um equipamento da Rigaku Geiger-Flex com radiação Cu-K α radiation ($\lambda = 0,154$ nm). O equipamento foi operado em a 40 kV e 100 mA em modo de varredura, com velocidade de varredura de 0,025 %/s. Os perfis difratométricos foram realizados na faixa de 2Θ , variando de 5 a 60°.

3.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para análise estrutural dos NCCV e NCCVS. A técnica foi realizada em um equipamento Perkin Elmer Spectrum, no Laboratório de Materiais da Univille. Foram realizadas 16 varreduras por amostra, de 400 a 4000 cm^{-1} , no modo de refletância total atenuada (ATR).

3.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica das amostras de NCCV e NCCVS foi utilizada a técnica de TGA. Trata-se de uma técnica destrutiva, que envolve a medida da variação de massa da amostra sólida em função da temperatura, em um determinado intervalo de tempo. A análise foi realizada em um equipamento TGA-Q50 (TA Instruments) no Laboratório de Materiais da Univille. As amostras foram aquecidas de 25 a 1000 °C a 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N $_2$). As curvas termogravimétricas (TG) e a 1ª derivada das curvas termogravimétricas (DTG) foram obtidas no software TA Universal Analysis.

3.4.4 Ângulo de contato

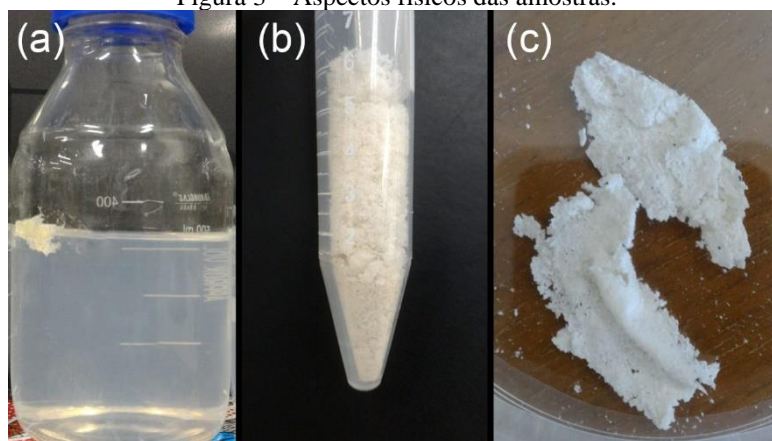
Para avaliar a hidrofobicidade dos NCCV e hidrofobicidade dos NCCVS foi utilizado o método da gota séssil, no qual 1 μ L de água deionizada foi depositada sobre as amostras por meio de uma microsseringa. A gota foi observada com uma lente de baixo aumento e o ângulo de contato foi medido através do goniômetro (Ramé-Hart Inst. Co. Modelo 250-F1) na Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OBTENÇÃO DOS NANOCRISTAIS DE CELULOSE VEGETAL FUNCIONALIZADOS E LIOFILIZADOS

A figura 3 a seguir demonstra os aspectos físicos dos nanocristais de celulose vegetal em suspensão (a), NCCV liofilizados e não funcionalizados (b), e funcionalizados (c).

Figura 3 – Aspectos físicos das amostras.



Além de promover a cisão das ligações glicosídicas das cadeias de celulose, a hidrólise com ácido sulfúrico introduz grupos sulfato à superfícies dos nanocristais. Dessa forma, devido à repulsão eletrostática entre os sulfatos, a suspensão aquosa torna-se estável (TAIPINA, 2012), de acordo com a figura 3(a).

Entretanto, após a secagem dos nanocristais por liofilização, o material se aglomera em uma estrutura de pó leve e fino, decorrente da formação de ligações de hidrogênio (LIU *et al.*, 2010), como demonstra a figura 3(b).

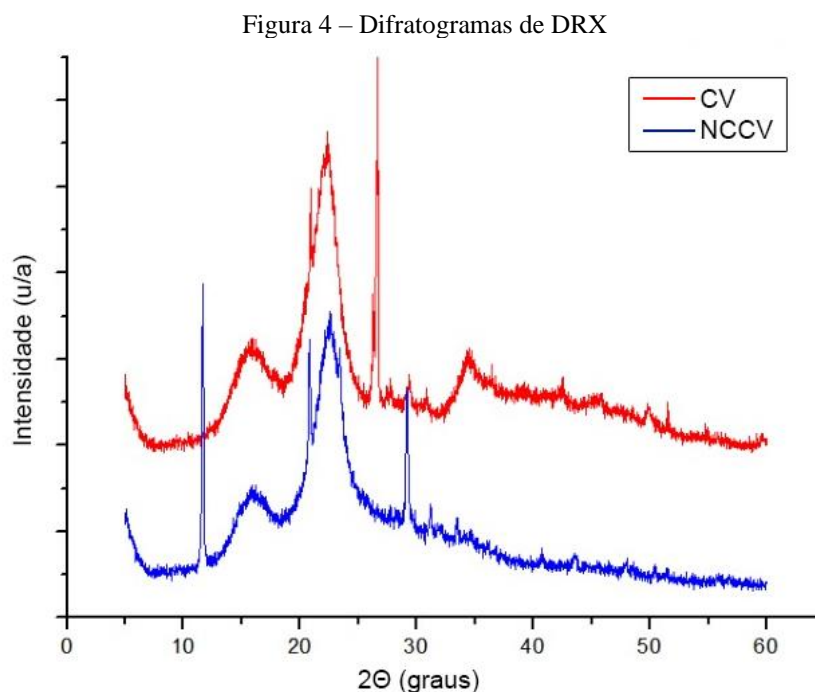
Por outro lado, a suspensão de NCCVS sofreu decantação, pois a ligação O-Si-C não é estável à umidade. Após a reação do MTES com a celulose, a adição de água promove a hidrólise dos grupos alcóxi, formando silanois. Estes, por sua vez, sofrem

autocondensação e formam ligações Si-O-Si. Durante a etapa de condensação ocorre a formação de uma rede oligomérica de polissilsequioxano, que cerca a superfície dos nanocristais (TAIPINA, 2012).

A suspensão de nanocristais funcionalizados foi congelada e liofilizada em um frasco com fundo circular. Como a suspensão decantou, os nanocristais se adequaram ao formato do frasco, demonstrando a versatilidade dos NCCVS para aplicações em diversos padrões de filtro. Entretanto, após o processo de liofilização, os nanocristais aderiram-se ao frasco e, conseqüentemente, partiram-se durante a remoção [figura 3(c)].

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A figura 4 apresenta os difratogramas de DRX obtidos para CV e NCCV.



Para o difratograma referente à celulose vegetal obtida após a deslignificação da fibra de coco vale destacar três picos característicos da celulose I, sendo eles: $2\theta = 16^\circ$, que corresponde ao plano cristalográfico (110); $2\theta = 22^\circ$ e 34° correspondem aos planos (002) e (023) ou (004). O plano (002) corresponde à celulose I. Já amostra hidrolisada apresentou uma difração em torno de 12° (plano 110) e um pico principal composto por dois picos em torno de $2\theta = 22^\circ$ e 23° , que indicam um elevado teor de celulose no material (MACHADO *et al.*, 2011; TAIPINA, 2012).

O índice de cristalinidade tem sido usado há décadas para avaliar mudanças na estrutura da celulose após tratamentos biológicos ou físico-químicos. Alguns trabalhos indicam que o método mais comum para estimar o índice de cristalinidade relaciona a intensidade de diferentes regiões do difratograma. Dessa forma, relaciona-se a intensidade do conteúdo cristalino ($2\theta \sim 22^\circ$) com o amorfo ($2\theta \sim 18^\circ$). A equação 1 mostra a relação matemática entre essas intensidades para o cálculo do índice de cristalinidade (I_c) (TAIPINA, 2012).

$$I_c = \frac{(I_{cristalino} - I_{amorfo})}{I_{cristalino}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

A tabela 1 apresenta o valor de cristalinidade obtido para a amostra antes da hidrólise (CV) e depois da hidrólise (NCCV).

Tabela 1 – Índices de cristalinidade calculados para CV e NCCV

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
Celulose vegetal (CV)	65
Nanocristais de celulose vegetal (NCCV)	70

Dessa forma, pode-se confirmar que a hidrólise ácida removeu certas regiões amorfas, mas como o índice de cristalinidade da CV era elevado (65%) o aumento no índice do NCCV não foi significativo. A cristalinidade da CV obtida nesse trabalho foi maior e dos NCCV próximos aos reportados por Rosa *et al.* (2010), que obtiveram 53% e 65%, respectivamente.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As principais bandas obtidas para as amostras de NCCV e NCCVS encontram-se na figura 5 e na tabela 2.

Figura 5 – Espectros de FTIR para NCCV e NCCVS

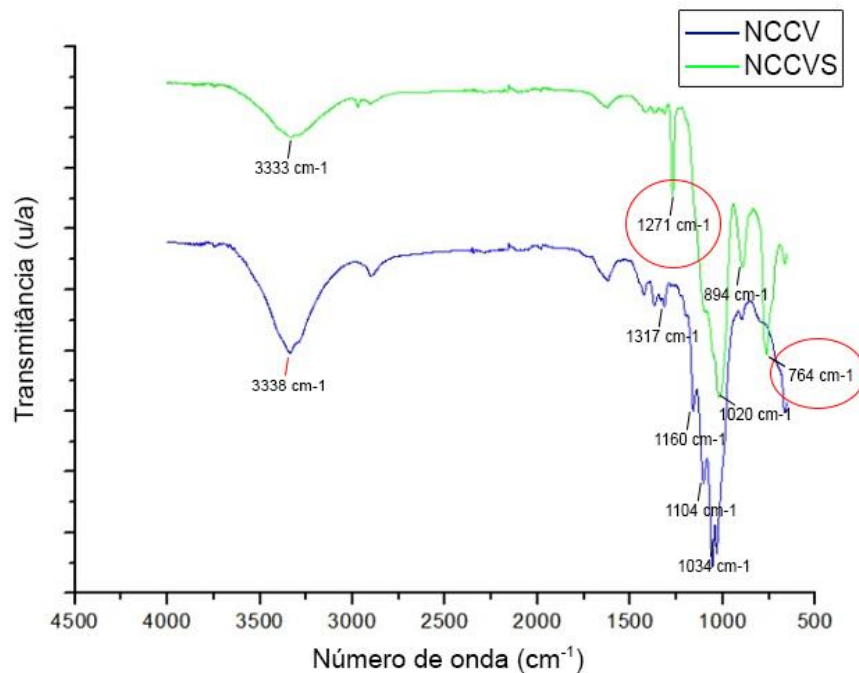


Tabela 2 – Espectros de FTIR para NCCV e NCCVS

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuições	Referências
NCCV	NCCVS		
3338	3333	Deformação axial O-H	Silverstein <i>et al.</i> , 2005
2901	2971	Estiramento assimétrico C-H	Silverstein <i>et al.</i> , 2005
1620	1624	Deformação angular de H ₂ O	Nascimento, 2014
1428	1410	Deformação angular C-H de celulose e lignina	Nascimento, 2014
1370	1370	Deformação angular C-H de celulose, hemiceluloses e lignina	Rosa <i>et al.</i> , 2010
1317	1316	Vibração CH ₂ e OH da celulose	Nascimento, 2014
1281	-	Estiramento C-H de hemicelulose e lignina	Rosa <i>et al.</i> , 2010
-	1271	Ligação Si-CH ₃	Arkles e Launer, 2013
1199	-	Deformação axial O-H	Nascimento, 2014
1159	-	Estiramento assimétrico C-O-C de hemicelulose, celulose e lignina	Rosa <i>et al.</i> , 2010
1104	-	Vibração do anel glicosídico da celulose; Deformação C-H no plano da lignina	Nascimento, 2014
1034	1020	Estiramento C-O	Rosa <i>et al.</i> , 2010
898	894	Vibração do anel glicosídico; deformação axial C ₁ -H de celulose e hemiceluloses	Nascimento, 2014
-	764	Estiramento do grupo O-Si-CH ₃	Arkles e Launer, 2013
664	668	Deformação angular de OH fora do plano	Barud, 2010

Os espectros de FTIR apresentaram bandas características de celulose para ambas as amostras, como a banda larga situada em torno de 3330 cm⁻¹, que evidenciam a deformação axial decorrente das ligações de hidrogênio (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Além das bandas em torno de 2900~2970, 1620, 1420, 1370, 1317, 1159 e 895 cm⁻¹ que,

além da celulose, são atribuídas a modos vibracionais de hemiceluloses e lignina, presentes na composição de fibras vegetais (NASCIMENTO, 2014; ROSA *et al.*, 2010).

Para a amostra funcionalizada nota-se a diminuição da banda situada em 3330 cm^{-1} e o desaparecimento de uma pequena banda em torno de 1199 cm^{-1} , que são bandas características da deformação de grupos hidroxila. Essa diminuição de grupos OH no material pode ser atribuído à reação dos mesmos com o MTES, onde ocorreu a substituição dos hidrogênios pelo grupo silanol. Além disso, observa-se o surgimento de bandas em 1271 e 764 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do grupo O-Si-CH₃, confirmando que houve uma modificação superficial dos nanocristais (ARKLES e LAUNER, 2013).

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A figura 6 e a tabela 3 apresentam uma comparação das curvas TG/dTG para o NCCV e NCCVS.

Figura 6 – Curvas TG e dTG dos NCCV e NCCVS

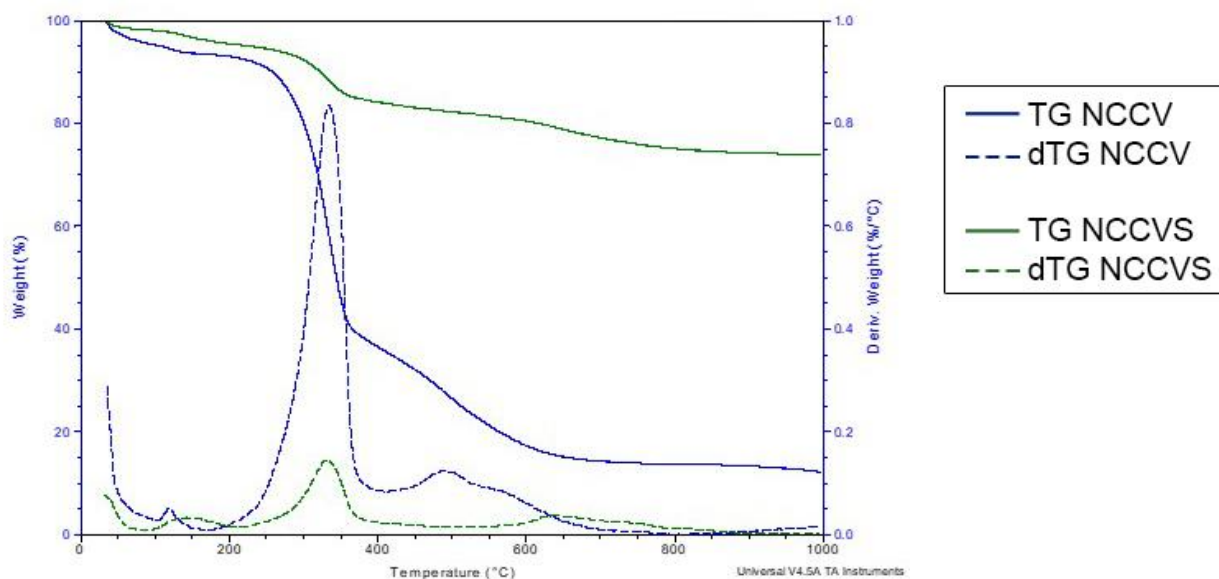


Tabela 3 – Eventos térmicos para NCCV e NCCVS obtidos das curvas TG/dTG

Amostra	M ₁ (%)	M ₂ (%)	T _{máx 2} (°C)	M ₃ (%)	T _{máx 3} (°C)	M ₄ (%)	T _{máx 4} (°C)	M ₅ (%)	T _{máx 5} (°C)	Resíduo (%)
NCCV	5,46	2,53	133,48	58,70	362,97	12,04	717,98	6,12	907	15,07
NCCVS	1,89	2,88	176,25	8,23	779,59	1,13	871,48	-	-	73,94

O perfil de degradação dos NCCV mostra a ocorrência de cinco eventos de perda de massa. Segundo Taipina (2012), os materiais celulósicos obtidos por hidrólise com ácido sulfúrico apresentam mais etapas de degradação devido à influência negativa dos

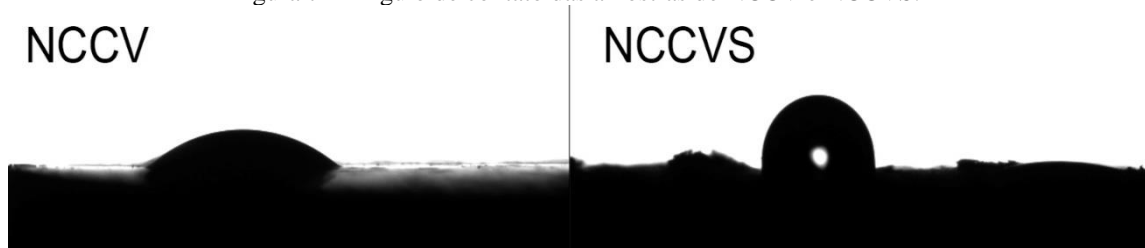
grupos sulfato nesses processos, o que explica o número de eventos de perda de massa. O primeiro evento, com perda de 5,46%, está relacionado à evaporação de água presente na amostra em uma temperatura inferior a 100 °C. Dentre os eventos apresentados vale destacar o terceiro, onde há uma grande perda de massa de mais de 50% da amostra, a uma temperatura de aproximadamente 363 °C. A presença dos grupos sulfato diminui a energia de ativação, facilitando a despolimerização, desidratação e reações de decomposição térmica (NASCIMENTO *et al.*, 2016). Portanto, pode-se afirmar que essa grande perda de massa está relacionada a uma grande quantidade de sulfatos na estrutura dos nanocristais.

Já a amostra funcionalizada apresentou quatro eventos de perda de massa. Assim como os NCCV, a primeira degradação é atribuída à perda de água. No entanto, os resultados obtidos demonstram que a estabilidade térmica dos nanocristais modificados é maior do que os sem modificação. Isso pode ser notado comparando o terceiro evento de degradação das amostras, onde há uma grande diferença entre as perdas de massa e temperatura. Além disso, outro ponto a se observar no perfil de degradação dos NCCVS é a alta quantidade de resíduo ao fim da análise, com 73,94% de material restante mesmo após ser submetido a temperaturas acima de 870 °C, relativa ao último evento de perda de massa. Esse aumento na estabilidade térmica do material pode estar relacionado a formação da rede de polissilsesquioxanos que, por cercar a superfície dos nanocristais, dificulta a penetração de gases gerados durante a degradação térmica (TAIPINA, 2012).

4.5 ÂNGULO DE CONTATO

Ao medir o ângulo de contato com que uma gota fica em uma superfície, é possível classificar o material como hidrofílico, para ângulos de contato menor que 90°, ou hidrofóbico, para ângulos de contato maiores que 90°. Caso a análise seja conduzida com água, se a superfície de deposição for hidrofílica, a gota se espalhará, podendo formar um filme uniforme. Entretanto, se a superfície for hidrofóbica, o contato será menor e a gota assumirá um formato esférico (IOST *et al.*, 2010). O ângulo de contato obtido para as amostras de NCCV e NCCVS pode ser visualizado na figura 7.

Figura 7 – Ângulo de contato das amostras de NCCV e NCCVS.

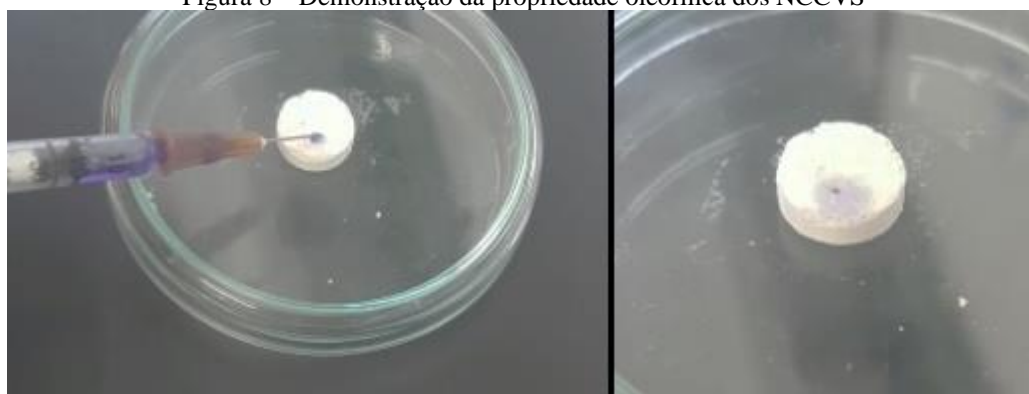


A análise da gota séssil para a amostra de NCCV confirma a sua hidrofiliicidade decorrente da presença de grupos hidroxila na superfície dos nanocristais (TAIPINA, 2012), pois foi obtido um valor de ângulo de contato de $38,36^\circ \pm 1,058^\circ$. Esperava-se que houvesse espalhamento total da gota de água sobre a amostra, mas como a mesma possuía baixa espessura, a gota penetrou os nanocristais. O ângulo pode ter se formado a partir da interação entre a água e o suporte do equipamento.

Para a amostra de nanocristais funcionalizados obteve-se um ângulo de $95,22^\circ \pm 0,092$, apontando que o processo de funcionalização com MTES e a formação da rede de polissilsesquioxanos na superfície dos nanocristais conferiu característica hidrofóbica ao material, conforme foi reportado por Zhang *et al.* (2014).

Além disso, para demonstrar a característica oleofílica dos NCCVS, foi depositada uma gota de xileno (insolúvel em água) que foi colorida de roxo utilizando um corante à base de álcool. A figura 8 mostra que os nanocristais funcionalizados reteram a gota de xileno, confirmando que a incorporação do silano foi eficiente.

Figura 8 – Demonstração da propriedade oleofílica dos NCCVS



5 CONCLUSÕES

Por se tratar de um polímero biodegradável, a celulose vegetal não contribui para o esgotamento de recursos naturais pois pode ser produzida a partir de resíduos. O ponto

negativo fica por conta da presença de lignina e hemicelulose em sua estrutura, o que demanda tratamentos químicos para remoção dos mesmos.

Pelos difratogramas foi possível observar que a hidrólise ácida aumenta o grau de cristalinidade de materiais celulósicos, pela remoção de regiões amorfas na estrutura da celulose, além de produzir nanocristais.

A incorporação do silício na amostra foi identificada através de bandas características das ligações O-Si-CH₃, confirmando a formação da rede de polissilsesquioxanos na superfície dos nanocristais. A funcionalização ainda aumentou a estabilidade térmica do material, o que pode ser presumido pela elevada porcentagem de resíduo ao final do processo de degradação térmica. Além disso, o resíduo pode ser atribuído a quantidade de silício que foi incorporada ao material e a rede de polissilsesquioxanos formada.

A análise de ângulo de contato confirmou a hidrofobicidade dos NCCVS, após a repulsão de uma gota de água, formando um ângulo maior que 90°. Além disso, a amostra funcionalizada apresentou caráter oleofílico após absorver uma gota de xileno, que foi utilizado como óleo modelo. Os NCCV, por sua vez, demonstraram característica hidrofílica como esperado, pois a gota de água aplicada em sua superfície se espalhou e apresentou um ângulo menor que 90°.

Portanto, é possível afirmar que o produto final obtido é uma alternativa para o tratamento de corpos hídricos contaminados por poluentes orgânicos, visto que esse material é capaz de reter esses poluentes. Além disso, foi observado durante a etapa de liofilização que os nanocristais funcionalizados podem ser versáteis para a aplicação e adequação em diversos padrões de filtros, visto que são obtidos em um formato definido após decantação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2018: informe anual**. Agência Nacional de Águas, Brasília: ANA, 2018.

AGUILERA, F.; MÉNDES, J.; PÁSARO, E.; LAFFON, B. **Review on the effects of exposure to spilled oils on human health**. Journal of Applied Toxicology, v. 30, p. 291-301, 2010.

ARKLES, B.; LAUNER, P. J. **Silicon compounds: Silanes and Silicones**. 3. Ed. Morroville: Gelest, 2013.

BARBOSA, Grazielly Norões; PASQUALETTO, Antônio. **Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel**. Departamento de Engenharia Ambiental. Universidade Católica de Goiás, 2007.

BARUD, H. S. **Novos materiais multifuncionais baseados em celulose bacteriana**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

BERTI, A. P. *et al.* **Efeitos da contaminação do ambiente aquático por óleos e agrotóxicos**. SaBios: Revista de Saúde e Biologia, v. 4, n. 1, p. 45-51, 2009.

CARVALHO, Gardênia Maria Braga de. **Contabilidade Ambiental: Teoria e Prática**. 2ª Edição. Curitiba. Editora Juruá. 2012.

DONINI, I. A. N.; SALVI, D. T. B.; FUKUMOTO, F. K.; LUSTRI, W. R.; BARUD, H. S.; MARCHETTO, R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. **Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana**. Eclética Química, v. 35, n. 4, p. 165-178, 2010.

DUFRESNE, Alain; BELGACEM, Mohamed N. **Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale**. Polímeros, v. 23, n. 3, p. 277-286, 2013.

IOST, Cristina AR; RAETANO, Carlos Gilberto. **Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfatantes em superfícies artificiais e naturais**. Engenharia Agrícola, p. 670-680, 2010.

LIU, D. *et al.* **Characterisation of solution cast cellulose nanofibre – reinforced poly(lactic acid)**. Express Polymer Letters, v. 4, n. 1, p.26-31, 2010.

MACHADO, Bruna A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MACHADO, Bruna A. S., *et al.* **Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol**. Química Nova 37.8, p. 1275-1282, 2014.

NASCIMENTO, Diego M. *et al.* **A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part I: Proposition of technological pathways.** *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 66-75, 2016.

NASCIMENTO, Diego M. **Comparação ambiental e tecnológica de nanoestruturas de celulose obtidas de fibras de coco.** Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2014.

PEREIRA, R. S. **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos.** *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos*, Porto Alegre, v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PHANTHONG, Patchiya *et al.* **Nanocellulose: Extraction and application.** *Carbon Resources Conversion*, v. 1, n. 1, p. 32-43, 2018.

ROSA, M. F.; *et al.* **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.** *Carbohydrate Polymers*, v. 81, No. 1, p. 83-92, 2010.

SALLES, Fernando Soton Ferreira; CARRERA, F. **Impacto ambiental causado por óleo vegetal.** Rio de Janeiro, 2010.

SANTOS, Adalto de Oliveira *et al.* **Contabilidade ambiental: um estudo sobre sua aplicabilidade em empresas brasileiras.** *Revista Contabilidade & Finanças*, v. 12, n. 27, p. 89-99, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 7th ed.; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, 2005.

SOS MATA ATLÂNTICA. **Observando os Rios: O retrato da qualidade da água nas bacias da Mata Atlântica.** 2019.

TAIPINA, M. O. **Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfícies.** 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Química, Universidade de Campinas, Campinas.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remoção de sítios contaminados.** *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

ZHANG, Z.; *et al.* **Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water.** *Chemistry of Materials*, 2014.