

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ANA PAULA STELZER DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE NANOCELULOSE PARA ADSORÇÃO DE  
CORANTES EM ÁGUA**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ANA PAULA STELZER DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE NANOCELULOSE PARA ADSORÇÃO DE  
CORANTES EM ÁGUA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à  
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do  
Curso de Química Industrial, como requisito  
parcial para a obtenção do grau de Bacharel em  
Química Industrial

Dra. Rubia Figueredo Gouveia  
Orientadora

Prof(a). Dra. Maria do Carmo Rangel  
Dos Santos Varela  
Co-orientadora

Porto Alegre

2021

### CIP - Catalogação na Publicação

Oliveira, Ana Paula Stelzer de  
Produção de espumas de nanocelulose para adsorção  
de corantes em água / Ana Paula Stelzer de Oliveira.  
-- 2021.

42 f.

Orientadora: Rubia Figueredo Gouveia.

Coorientador: Maria do Carmo Rangel dos Santos  
Varela.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2021.

1. Nanofibrila de celulose. 2. Adsorção. 3.  
Remediação ambiental. 4. Azul de metileno. I. Gouveia,  
Rubia Figueredo, orient. II. Varela, Maria do Carmo  
Rangel dos Santos, coorient. III. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

ANA PAULA STELZER DE OLIVEIRA

### PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE NANOCELULOSE PARA ADSORÇÃO DE CORANTES EM ÁGUA

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial

Porto Alegre

2021

#### BANCA EXAMINADORA

---

Dr<sup>a</sup> Rubia Figueredo Gouveia

---

Dr. Diego Magalhães do Nascimento

---

Prof. Dr. Klester dos Santos Souza

Dedico este trabalho a todos aqueles que vieram antes de mim.

## AGRADECIMENTOS

Existem inúmeros pessoas a quem eu gostaria de agradecer aqui. Algumas pessoas podem nem saber como contribuíram com o trabalho, sabedoria não vem apenas da ciência exata.

Minha família tem um papel importante na minha trajetória. Gostaria de agradecer primeiro aos meus pais, por me darem a oportunidade de estar aqui e todo o suporte possível. Mãe, obrigada por me escutar e acolher. Pai, obrigada pelas conversas e por me mandar descansar quando nem eu mesma reconhecia meu cansaço. As minhas avós Lori e Jaci, que sempre entenderam minhas idas mais rápidas nos almoços de final de semana. A dinda Ju, por sempre tirar fotos sorrindo e dizer para eu não me estressar que não vale a pena. A dinda Tânia, por me mostrar que viajar fora de época é sempre melhor e por sempre me incentivar a ler. A dinda Adri e ao dindo Rogério, por sempre estarem presentes na minha vida e por mostrarem que tempo de diversão é igualmente importante. Ao dindo Douglas, por mostrar que trabalhar e estudar é possível, é loucura, mas é possível, e também por mostrar que limites municipais não existem. Ao dindo Dani, por toda calma que ele transmite (falar com ele sempre é tranquilizador), e a dinda Maria que sempre estava disposta a dar um rolê diferente e aturar meus pedidos. A tia Angela, por toda ajuda sempre sempre sempre, principalmente em aniversários, e por todo cuidado que sempre teve comigo. A tia Ivete, por sempre mostrar que a força de vontade te leva longe e por todo carinho que sempre teve comigo. E a Tia Roberta por sempre me dar forças para continuar e por me salvar dos perrengues como toda boa vizinha de porta.

Agora vem os amigos e para não cometer gafes, eu citarei apenas os grupos (ou algo parecido). Meu agradecimento aos amigos de Novo Hamburgo, que nem sempre entendiam o que eu fazia, mas está tudo bem. Aos amigos feitos em Porto Alegre, apesar de eu sempre ter que explicar que NH fica no fim do trem, eu adoro vocês. Além disso, fizeram a faculdade ser mais leve. Especialmente a Dani e a Paloma, sem vocês não seria do mesmo jeito. Aos amigos do PBV que moram no meu coração e no resto do Brasil todinho. Um agradecimento especial para o Felipe e a Laianne, que não desistiram de mim enquanto eu não respondia as mensagens por causa do TCC. Também agradeço muito à Doménica, amizade não tem barreiras e nós podemos provar.

Agradeço muito ao pessoal do Laboratório de Reatividade e Catálise, vocês me acompanharam desde o início e sem vocês eu não teria tido várias oportunidades. Obrigada por todos os conselhos, conversas, desabafos e cafés.

Obrigada a minha orientadora da UFRGS, Maria do Carmo Rangel. Tu sempre foi muito compreensiva e paciente, tua orientação foi decisiva para mim.

Obrigada aos colegas de trabalho do CNPEM, principalmente por terem paciência comigo em uma fase estressante. Obrigada por todos os cafés após almoço. Um agradecimento especial as gurias. Dai, obrigada pelas conversas e desabafos, teu apoio nesse ano foi muito especial para mim. Nadia, obrigada pela parceria no trabalho e na vida. Suzana, obrigada pela tua leveza, ela faz com que a gente se acalme. Bruna, obrigada por sempre me socorrer nos perrengues científicos e por me ajudar na cotação dos equipamentos utilizados.

Obrigada a minha orientadora do estágio Rubia, sem teu apoio e suporte nada disso seria possível. Obrigada pela calma também.

Por fim, meu muito obrigada ao meu parceiro Lucas que teve a paciência de me aturar nesse final de semestre estressante. Obrigada por ser esse companheiro incrível e compreensivo, e por me obrigar a descansar.

“Sapere Aude” – Atreva-se a saber

Immanuel Kant

## RESUMO

O volume de resíduos gerados nas atividades industriais tem aumentado exponencialmente nos últimos anos, causando um impacto severo no meio ambiente e na saúde humana. A questão se agrava, ainda mais, com acidentes ambientais causados por contaminantes químicos, como metais pesados, corantes e óleos. A remoção desses contaminantes ainda é um processo de custo elevado, sendo assim necessário novas metodologias para o tratamento e destinação correta dos efluentes industriais. Um método promissor utilizado no tratamento de resíduos complexos é o processo de adsorção e/ou absorção. A nanocelulose, devido a sua capacidade de se reorganizar em uma estrutura tridimensional, produzindo um material com alta área superficial e porosidade, é um material promissor para aplicação no processo de adsorção. O látex de borracha natural pode atuar como aliado, com ação “reticulante”, para manter a estrutura 3D formada. Considerando esses aspectos, o objetivo do trabalho foi produzir espumas de nanofibrilas de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar para a adsorção/absorção de azul de metileno. A celulose foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar através da polpação organossolve e do branqueamento. Já a nanocelulose foi obtida a partir das etapas de oxidação e nanofibrilação, essa última realizada utilizando um microfluidizador. Em seguida, as espumas de material adsorvente foram produzidas a partir de uma suspensão de nanocelulose, látex e água, com o objetivo de realizar ensaios de adsorção com contaminantes corante azul de metileno, analisando a adsorção em 24h e 96h. O ensaio de adsorção foi realizado utilizando um espectrofotômetro de luz UV-Vis. A partir dos resultados analisados, é possível determinar a quantidade de corante adsorvido por massa de espuma e também estimar a quantidade máxima de corante adsorvido por massa de espuma, utilizando o ajuste de Langmur. A quantidade máxima de contaminante adsorvido foi de 300 a 520 mg/g de azul de metileno em relação a massa da espuma. A faixa de adsorção máxima encontrada está maior do que a nanocelulose cristalina (101 mg/g de azul de metileno em relação a massa de material) e competitiva com carbonos mesoporosos modificados (40 – 378 mg/g de azul de metileno em relação a massa de material).

Palavras-chave: Nanofibrila de celulose. Adsorção. Remediação ambiental. Azul de metileno.

## ABSTRACT

The amount of residues produced in industrial activities has exponentially raised in the last years, which has a severe impact in the environment and in public health. This problem is even more worrying when we consider environmental accidents caused by chemical contaminants, such as heavy metals, dyes, and oils. The process to remove those contaminants is still expensive, proving that new methodologies for the treatment and the right destination of those industrial effluents are necessary. A promising method used to treat complex residues is the adsorption and/or absorption. Due to the nanocellulose capacity to reorganize itself in a three-dimensional structure, in order to produce a material with high surface area and porosity, its application in the adsorption process is promising. Because the structure formed cannot be maintained in an aqueous medium, natural rubber latex, that acts as a “cross-linking agent” for the nanocellulose fibres, can be used. Considering these points, this project intends to produce foam from cellulose nanofibrils that were obtained from sugarcane bagasse to use in the methylene blue adsorption/absorption. The cellulose used was extracted from the sugarcane bagasse organosolve pulping and bleaching. Then nanocellulose was obtained by oxidation and nanofibrillation, this last process accomplished using a microfluidizer. Later, the adsorbing material foams were produced from a suspension with nanocellulose, rubber latex and water, with the intent of proceeding with adsorption essays with the contaminant dye methylene blue and analysing the adsorption in 24h and 96h. To run the adsorption essay, a UV-Vis light spectrophotometer was used. From the results, it is possible to determine the amount of dye that was adsorbed in relation to the foam mass and also estimate the maximum amount of dye that can be adsorbed, in relation to the mass foam, using the Langmur adjust. The maximum contaminant quantity adsorbed is in a range from 300 to 520 mg/g of methylene blue in relation to the foam mass. This adsorption range is greater than the one found for crystal nanocellulose (101 mg/g of methylene blue in relation to the material mass) and is competitive when compared to the one found for modified mesoporous carbons (40 – 378 mg/g of methylene blue in relation to the material mass).

Keywords: Cellulose nanofibrils. Adsorption. Environmental remediation. Methylene blue.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural da celulose.....	17
Figura 2- Estrutura esquemática do polímero celulose evidenciando as ligações glicosídicas e as ligações de hidrogênio intra e inter cadeias. ....	18
Figura 3- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e nanofibras de celulose (a) e nanocristais de celulose (b).....	19
Figura 4- Estrutura do poli-isopreno. ....	21
Figura 5- Centrífuga utilizada no processo de oxidação da celulose branqueada. ....	26
Figura 6 - Microfluidizador Microfluidics M-110P. ....	26
Figura 7 - Sistema de concentração de celulose. ....	27
Figura 8 - Ultrassom de ponteira. ....	28
Figura 9 – Liofilizador.....	28
Figura 10 - Equipamento UV-Vis. ....	29
Figura 11 - Banho-maria com os sistemas espuma/solução. ....	31
Figura 12 - Gel de nanofibrilas de celulose.....	32
Figura 13 - Espuma de nanofibrilas de celulose.....	33
Figura 14 - Curva de Calibração Azul de Metileno.....	34
Figura 15 - Isoterma de adsorção para 24 horas (a) e para 96 horas (b). ....	35

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidades de reagentes utilizados na oxidação da polpa de celulose branqueada. .....	25
Tabela 2- Concentrações curva de calibração de azul de metileno. ....	30
Tabela 3- Soluções do sistema espuma/solução usadas nos ensaios de adsorção de azul de metileno. ....	30
Tabela 4 - Dados obtidos no espectrofotômetro UV-Vis para curva de calibração. ....	33
Tabela 5 - Resultados da análise de espectroscopia UV-Vis para o ensaio de adsorção 24 h. ....	35
Tabela 6 - Resultados da análise de espectroscopia UV-Vis para o ensaio de adsorção 96 h. ....	36
Tabela 7 – Valores de mercado, quantidades e valores proporcionais de reagentes utilizados. .....	37
Tabela 8 - Custos de mercado dos equipamentos e vidrarias. ....	38

## LISTA DE SIGLAS

AM – Azul de Metileno

CNF – Nanofibrila de celulose

NR – Látex de borracha natural

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento

CNC – Nanocristal de celulose

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia

LNBr – Laboratório Nacional de Biorrenováveis

TEMPO – N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

qT – Quantidade de corante adsorvido por massa de espuma de nanocelulose

qT<sub>máx</sub> – Quantidade máxima de corante adsorvido por massa de espuma de nanocelulose

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1	RESÍDUOS AGRÍCOLAS .....	15
2.2	BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	17
2.3	CELULOSE .....	17
2.4	NANOCELULOSE .....	18
2.5	PROCESSO DE OBTENÇÃO DA NANOFIBRILA DE CELULOSE .....	19
2.5.1	<b>Pré-tratamento</b> .....	19
2.5.2	<b>Branqueamento</b> .....	20
2.5.3	<b>Oxidação</b> .....	20
2.6	LÁTEX DE BORRACHA NATURAL .....	21
2.7	RESÍDUOS TÊXTEIS .....	22
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	23
3.1	OBJETIVOS GERAIS .....	23
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
4	<b>METODOLOGIA</b> .....	23
4.1	OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE .....	23
4.1.1	<b>Polpação</b> .....	23
4.1.2	<b>Branqueamento</b> .....	24
4.1.3	<b>Oxidação</b> .....	24
4.1.4	<b>Microfluidização</b> .....	25
4.1.5	<b>Concentração da nanofibrila de celulose</b> .....	26
4.2	SÍNTESE DE ESPUMAS .....	27
4.3	ENSAIO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO .....	29
4.3.1	<b>Curva de calibração do azul de metileno</b> .....	29
4.3.2	<b>Adsorção de azul de metileno</b> .....	30
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	32
5.1	ISOLAMENTO DA NANOCELULOSE E OBTENÇÃO DE ESPUMA ADSORVENTE .....	32
5.2	ENSAIO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO .....	33
6	<b>ANÁLISE DE CUSTOS</b> .....	36
7	<b>CONCLUSÕES</b> .....	38
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	40

## 1 INTRODUÇÃO

A rápida industrialização e urbanização mundial gera uma necessidade crescente de água potável para melhor qualidade de vida do ser humano. É estimado que cerca de 3,9 bilhões de pessoas estarão vivendo em situação de água precária até 2030, tornando o tratamento de água um problema emergente (VELUSAMY *et al.*, 2021).

Um dos principais contaminantes emergentes atualmente são os corantes, principalmente os utilizados na indústria têxtil (ZANONI; YANAMAKA, 2016). Essas substâncias possuem propriedades químicas e físicas divergentes, dificultando seu tratamento e descarte adequado. Apesar de já existirem métodos que removem esses contaminantes, nenhum método é universal na remoção dos corantes e muitos possuem custo elevado, impossibilitando sua utilização industrial.

Um método promissor para a remoção dos contaminantes é o método de adsorção. Através desse processo físico-químico, é possível remover as moléculas de corantes como um todo, sem o risco de geração de contaminantes secundários. Há diversas substâncias que podem ser utilizadas como adsorventes e os nanomateriais possuem propriedades interessantes para essa aplicação, como organização estrutural e alta porosidade, dependendo de cada substância.

A nanocelulose é um material que possui vantagens devido a sua dimensão nanométrica, além de ser obtida a partir de diversas fontes renováveis, como o bagaço de cana-de-açúcar. Através do reaproveitamento desse resíduo, é possível obter um material de qualidade com alta capacidade de adsorção, sendo possível a utilização em processos de tratamento de resíduos.

Nesse contexto, é proposto um estudo sobre a adsorção do corante Azul de Metileno (AM) utilizando espumas obtidas a partir de nanofibrilas de celulose (CNF) e látex de borracha natural (NR). Através dele, é esperado observar a quantidade máxima de corante adsorvida para a avaliação da usabilidade desse material em um processo de tratamento de resíduos industrial.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Os resíduos sólidos podem ser classificados em: industrial, no qual estão inseridos os agrícolas, institucional, de construção e demolição, e serviços municipais. A disposição

incorreta desses resíduos causa diversos tipos de poluição no ar, no solo e na água (ALAM; AHMADE, 2013). Os resíduos agroindústrias são produzidos sazonalmente, dependendo da cultura cultivada ou pela oferta da matéria-prima, no processamento de madeira, fibras, alimentos, couro, e na produção de açúcar e de álcool. Esses resíduos ainda podem ser classificados como orgânico ou inorgânico, sendo o orgânico proveniente do setor da agricultura e pecuária, e o inorgânico proveniente do setor de agrotóxicos e embalagens para a pecuária e agricultura (DO NASCIMENTO E SILVA ALENCAR *et al.*, 2020).

Segundo o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2012), os resíduos agrícolas são os que possuem maior potencial para a geração de energia, além das suas aplicações já consolidadas na alimentação animal, alimentação urbana e fertilizante. Com base nesse contexto, há uma crescente preocupação tecnológica para a utilização desses resíduos na produção de produtos químicos e energia, uma vez que a produção mundial atual é insustentável sobre a grande maioria dos aspectos (CGEE, 2010). Uma vez que os resíduos agroindustriais são uma matéria-prima promissora para esse tipo de utilização, estão sendo ou já foram desenvolvidas rotas eficientes para a conversão de biomassa, obtida a partir dos resíduos mencionados, em produtos com valor agregado (PANWAR; KOTHARI; TYAGI, 2012; TURSI, 2019).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (BRASIL, 2020), logo à frente de países como Índia e China. Consequentemente, o maior volume de resíduos agroindustriais gerados no Brasil é proveniente do cultivo e da indústria de cana-de-açúcar. Segundo dados do 2º Levantamento da Safra Cana-de-Açúcar 2021/22 realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) a produção total de cana está estimada atualmente em aproximadamente 592 milhões de toneladas (BRASIL, 2021).

O processamento da cana-de-açúcar em produtos como o açúcar e o etanol gera resíduos como vinhaça, torta de filtro, bagaço e suas correspondentes variações. Esses resíduos possuem características físico-químicas diferentes entre si e seu reaproveitamento gera benefícios para a indústria e para o meio ambiente. Devido às diferenças físico-químicas, é necessário estudos para avaliar as limitações das aplicações e os riscos associados ao seu uso (FONTANETTI, CARMEM SILVA; BUENO, 2017).

## 2.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Após a extração do suco de cana-de-açúcar, é obtido um resíduo fibroso: o bagaço. Esse componente é composto aproximadamente por 50 % de celulose, 25 % de hemicelulose e 25 % de lignina. O reaproveitamento desse resíduo na sua forma bruta já é utilizado para a produção de energia e para produção de cimento. Além disso, é utilizado como matéria-prima para a produção de papel, placas de aglomerados e ração animal (FONTANETTI, CARMEM SILVA; BUENO, 2017). Entretanto, como essa substância é uma fonte abundante de celulose e lignina, é possível obter produtos com maior valor agregado utilizando outras aplicações desse resíduo.

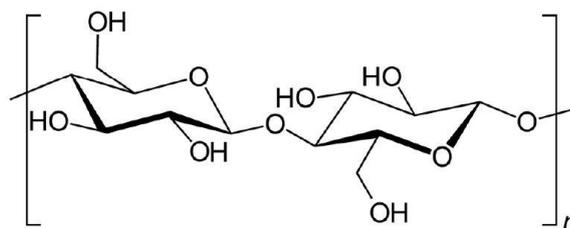
A biomassa lignocelulósica representa a matéria orgânica renovável mais abundante na superfície do planeta e seus componentes se estruturam de maneira a formar um complexo lignocelulósico altamente recalcitrante (PINTO, 2019). Uma vantagem desse material é a sua abundante fonte de obtenção, uma vez que é obtida a partir de resíduos industriais, agroindustriais, florestais e sólidos urbanos (TURSI, 2019).

A celulose, é o principal componente da biomassa lignocelulósica e é separada do restante do bagaço através de pré-tratamentos (LEE; HAMID; ZAIN, 2014). Esse processo, apesar de não ser simples, é realizado com o objetivo de isolar e utilizar a celulose para a obtenção de polímeros, nanomateriais e etanol celulósico (PINTO, 2019).

## 2.3 CELULOSE

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza, possuindo função estrutural na parede celular das plantas. Esse polímero linear é um polissacarídeo com alto peso molecular, constituído por monômeros de D-glicose unidos através de ligações glicosídicas  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) (Figura 1) (TURSI, 2019).

Figura 1- Fórmula estrutural da celulose

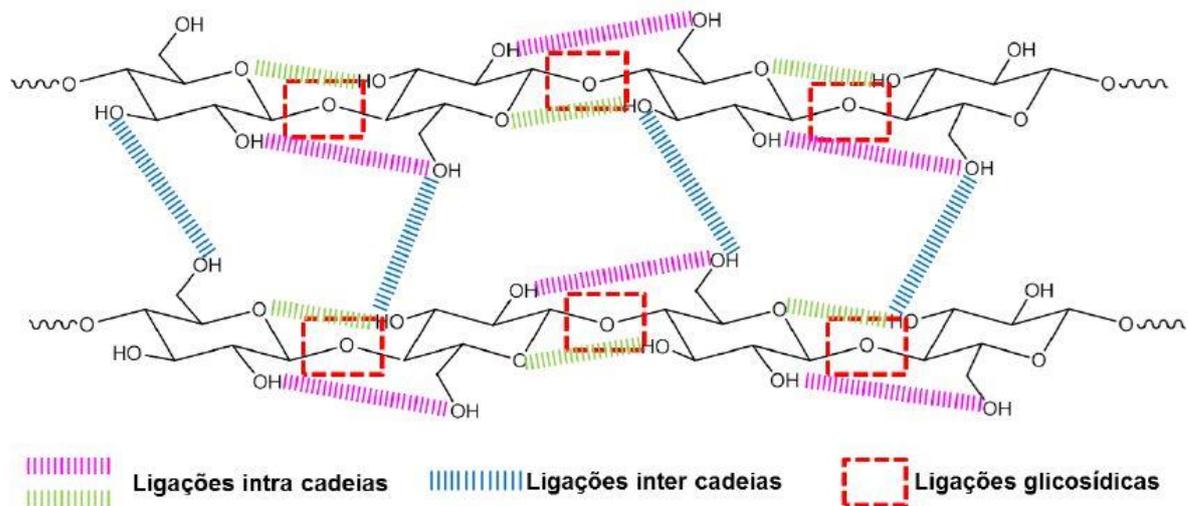


Fonte: TURSI, 2019.

As propriedades da celulose são altamente dependentes das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (TURSI, 2019). Através dessas ligações, as cadeias de celulose tendem a se associarem formando estruturas cristalinas ordenadas. Essa cristalinidade é alternada com regiões amorfas no ordenamento de uma fibra de celulose devido à automontagem das cadeias de celulose durante a síntese da celulose pela planta (PINTO, 2019).

Morfologicamente, a celulose é formada por fibrilas elementares, suas menores unidades estruturais. Essas fibrilas, por sua vez, compõem as microfibrilas, posteriormente formando as macrofibrilas (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014). A partir de tratamentos químicos e mecânicos é possível modificar a estrutura morfológica das fibras e obter nanocristais (CNC) ou nanofibras de celulose (CNF), substâncias com propriedades diferentes da original (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Figura 2- Estrutura esquemática do polímero celulose evidenciando as ligações glicosídicas e as ligações de hidrogênio intra e inter cadeias.



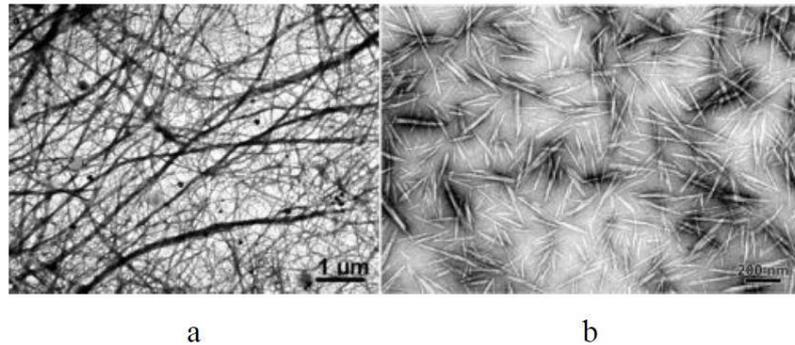
Fonte: PINTO, 2019.

## 2.4 NANOCELULOSE

As fibras de celulose contém regiões cristalinas e amorfas, distribuídas ao longo de toda sua estrutura, que são facilmente separadas através de tratamentos adequados, originando a nanocelulose, que pode ser obtida em duas formas morfológicas diferentes: nanocristais e nanofibrilas. O nanocristal possui o diâmetro e o comprimento em ordem nanométrica, já a nanofibrila possui o diâmetro nessa ordem de grandeza e comprimento micrométrico (LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

As duas formas de nanocelulose apresentam propriedades distintas entre si, variando assim a sua aplicação e função. Além disso, a forma de processamento de cada material aumenta ainda mais as possibilidades de aplicação, em termos de estrutura e função, uma vez que modificam o material manipulado (PINTO, 2019).

Figura 3- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e nanofibras de celulose (a) e nanocristais de celulose (b).



Fonte: HABIBI, 2014.

## 2.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA NANOFIBRILA DE CELULOSE

Há diversos métodos para a separação dos componentes das fibras lignocelulósicas descritos na literatura. Além dos processos de extração dos principais componentes, a celulose, a lignina e a hemicelulose, também existem maneiras de modificar a superfície da celulose através de processos químicos e mecânicos (HABIBI, 2014; LEE; HAMID; ZAIN, 2014).

Desde o princípio do isolamento da celulose até à obtenção de nanopartículas desse material, existem diversas etapas para serem realizadas. Essas etapas dependem tanto da biomassa que está sendo utilizada, quanto do produto de interesse a ser obtido (PINTO, 2019). No presente trabalho será apresentado as etapas referentes à obtenção de nanofibrilas de celulose.

### 2.5.1 Pré-tratamento

A etapa de pré-tratamento tem o objetivo de extrair e separar os demais componentes da biomassa e a celulose, sendo possível uma remoção completa ou parcial desses componentes. Quando o objetivo é a produção de nanocelulose, o pré-tratamento tem também a função de isolar fibras ricas em celulose para posterior processamento (PINTO, 2019).

Alguns pré-tratamentos já descritos na literatura são: polpação organossolve, polpação baseadas em sulfito e polpação Kraft (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE, 2010; HU; ZHANG; LEE, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2016; TEIXEIRA *et al.*, 2011). A polpação organossolve etanol:água utiliza o etanol como solvente, solubilizando a lignina e parte da hemicelulose presentes na biomassa. No processo, as ligações glicosídicas e os polissacarídeos são hidrolisados, rompendo as ligações intra e intermolecular da lignina e da hemicelulose (TEIXEIRA *et al.*, 2011).

### **2.5.2 Branqueamento**

A etapa seguinte ao pré-tratamento consiste no branqueamento da polpa de celulose obtida. Essa etapa tem como objetivo remover os resíduos de lignina e hemicelulose que não foram retiradas no processo anterior e, também, os grupos cromóforos que dão cor à polpa de celulose. Há mais de um método de branqueamento utilizado, entretanto, no presente trabalho foi utilizado um método menos danoso ao meio ambiente. O branqueamento é realizado com peróxido de hidrogênio em condições alcalinas, no qual um dos mecanismos possíveis é a solubilização da lignina remanescente uma vez que os ânions hidroperóxidos reagem com os grupos carbonila da lignina (PINTO; BERNARDES; REZENDE, 2019).

### **2.5.3 Oxidação**

A oxidação é uma etapa do processo de obtenção de nanocelulose que tem como objetivo facilitar a obtenção das nanofibrilas no processo de microfluidização que será realizado posteriormente a ele (PINTO, 2019). Esse método químico consiste na oxidação seletiva dos álcoois primários por hipoclorito de sódio utilizando N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) como catalisador. Através desse método, são formados diversos grupos carboxílicos, sendo possível manter a integridade das fibras e facilitar o processo de microfluidização (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014), desintegrando o material com maior facilidade.

### **2.5.4 Obtenção da nanocelulose**

Para a obtenção de nanofibrilas de celulose é necessário a etapa de microfluidização. As nanofibrilas de celulose são obtidas a partir da desfibrilação da celulose através de um processo

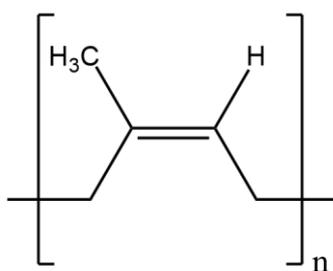
físico. O processo de microfluidização é classificado como de homogeneização sob alta pressão e utiliza a força de cisalhamento e impacto para a desfibrilação (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

O processo consiste em passar a polpa de celulose através de um pequeno orifício com geometria específica utilizando uma alta pressão; dessa forma, as fibras ficam sujeitas a forças de impacto e cisalhamento, formando as fibras desejadas (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014). Há outros equipamentos que podem ser utilizados para a obtenção de nanofibrilas de celulose, tais como: cisalhamento das fibras em moinho do tipo Massuko, ultrassom de ponteira e homogeneizador de alta pressão. Esse último utiliza o mesmo princípio que o microfluidizador (PINTO, 2019).

## 2.6 LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

O látex de borracha natural (NR) é uma matéria-prima que possui alto valor agregado uma vez que dispõe de propriedades singulares em relação ao seu análogo sintético (Figura 4). A sua elasticidade, flexibilidade, resistência à corrosão e à abrasão, fácil adesão em aço e impermeabilidade possibilitam a utilização desse material em diversas aplicações, como: adesivos, luvas descartáveis, material cirúrgico, preservativos, pisos e revestimentos, e impermeabilização. Ademais, há diversos estudos mostrando a melhoria de propriedades em materiais devido a adição de látex em sua composição (RIPPEL, 2005).

Figura 4- Estrutura do poli-isopreno.



Fonte: a autora, 2021.

A adição do látex, a espumas de nanocelulose, teve um resultado positivo, segundo LOREVICE *et al.*, 2020. O látex atua como um agente reticulante na espuma, de forma que ela não irá perder sua estrutura tridimensional quando for exposta à água. A partir da utilização desse material, também não há mais a necessidade de utilizar outros solventes, sendo possível obter a espuma através de uma rota sustentável.

## 2.7 RESÍDUOS TÊXTEIS

A crescente industrialização mundial tornou evidente a gestão ineficaz de resíduos gerados pelos processos produtivos atuais. A indústria têxtil é responsável pela geração de 54 % dos efluentes classificados como corantes, seguida pela indústria de produção de corantes e de papel. Os resíduos são gerados em grandes volumes; cerca de 10.000 corantes têxteis são produzidos com base na cor index e em torno de 700.000 toneladas de corantes têxteis são produzidos mundialmente (VELUSAMY *et al.*, 2021).

O Brasil está entre os maiores produtores mundiais de têxteis, assim como a Índia, a China, a Tailândia, a Turquia, a Indonésia e a Coreia do Sul (VELUSAMY *et al.*, 2021). Entretanto, apesar de ser responsável por boa parte dos resíduos gerados, é observado que a legislação brasileira não é rigorosa com o descarte desse material. Dessa forma, a maioria das indústrias investe apenas o básico no tratamento dos resíduos e a maior parte da carga orgânica de corantes é lançada no meio ambiente (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

Os corantes utilizados nessa indústria podem ser classificados: quanto a sua estrutura química e emprego ou método de aplicação. Além disso, os corantes possuem propriedades químicas e físicas muito diferentes, o que dificulta o tratamento dos resíduos, através de um método universal. Também, há diferentes tipos e materiais que são corados, obtidos em diferentes condições de processo (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Diversas técnicas de tratamento são estudadas para a remoção dos corantes, dentre elas: floculação, coagulação, sedimentação, lagoas de aeração, lodo ativado, filtros biológicos, osmose reversa, eletrodiálise, adsorção e processos oxidativos avançados. Essa última, apesar de haver vários estudos realizados, não pode se adequar ao meio industrial, além de ser um processo extremamente custoso (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Um processo promissor para a remoção de contaminantes na água é o processo de adsorção. Há diversos estudos utilizando materiais adsorventes oriundos de diferentes matrizes para a remoção de contaminantes na água (GANG *et al.*, 2021; KHAN; LO, 2016; VELUSAMY *et al.*, 2021; ZANONI; YANAMAKA, 2016). Esse processo pode ser mais facilmente aplicado em escala industrial e possui um custo mais baixo comparado com os processos já mencionados (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, 2016).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de um material poroso, a partir da nanofibrilas de celulose e do látex de borracha natural, para a adsorção de azul de metileno em meio aquoso.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extração da celulose do bagaço de cana-de-açúcar.
- Obtenção de nanofibrilas de celulose.
- Síntese de espuma híbrida de nanocelulose e látex de borracha natural.
- Determinação da quantidade de corante que pode ser adsorvido pela espuma.

### 4 METODOLOGIA

A parte experimental do presente trabalho foi realizada no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), especialmente no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) e no Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBr). O trabalho pode ser dividido em três partes: obtenção da nanocelulose, síntese de espumas de nanocelulose e ensaios de adsorção do corante. As etapas serão descritas detalhadamente a seguir.

#### 4.1 OBTENÇÃO DA NANOCELULOSE

A extração da celulose foi realizada a partir da polpação e do branqueamento, e a produção de nanofibrilas de celulose foi realizada através da oxidação e da microfluidização.

##### 4.1.1 Polpação

A polpação organossolve para a obtenção de celulose foi realizada no Laboratório Nacional de Biorrenováveis utilizando o bagaço de cana obtido no mesmo laboratório segundo a metodologia já conhecida de OLIVEIRA *et al.* (2016). Essa etapa tem como objetivo remover a lignina e a hemicelulose do bagaço obtendo-se, assim, uma fração rica em celulose. No processo, aproximadamente 400 g de bagaço *in natura* de cana de açúcar com umidade de aproximadamente 12 % m/m foram colocados em reator PARR 7,5 L juntamente com 1,5 L de

etanol e 1,5 L de água (proporção sólido:líquido de 1:10). A mistura foi aquecida a 190 °C por 2 h e sob uma pressão de 30 bar.

Após o término da reação e o resfriamento do reator, o material foi levado ao desfibrilador por 3 min junto com uma solução de NaOH 1 % m/v para a desfibrilação e a remoção da lignina remanescente. Em sequência, o material foi lavado diversas vezes com água até pH neutro e centrifugada para a remoção da água em excesso. O teor de sólidos da polpa obtida foi calculado pelo método gravimétrico tradicional, usando estufa e balança analítica.

#### **4.1.2 Branqueamento**

O processo de branqueamento é realizado após a etapa de polpação e tem como objetivo retirar todos os compostos que geram cor, assim como a lignina residual, obtendo uma fração mais rica em celulose. Além disso, o processo remove a lignina e a hemicelulose remanescentes do processo de polpação. Esse procedimento seguiu a metodologia já descrita por PINTO *et al.* (2019), que consiste em misturar 25 g da polpa obtida no processo anterior, considerando seu teor de umidade, com 500 mL de solução de NaOH 5 % m/v. Essa mistura é aquecida até 60 °C e, então, é adicionada, gota a gota, 500 mL de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 24 % m/m. Após a adição de toda solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a mistura foi mantida sob agitação por 40 min e então, o sistema foi mantido em repouso por 20 min, após a imediata adição de 1 L de água destilada.

A celulose branqueada foi, então, lavada com água destilada até pH neutro com o auxílio de uma peneira de 200 mesh. O processo de branqueamento foi realizado duas vezes e o teor de sólidos foi determinado pelo método gravimétrico tradicional, utilizando balança analítica e estufa.

#### **4.1.3 Oxidação**

A oxidação é a primeira etapa de obtenção das nanofibrilas de celulose. O objetivo do processo é facilitar a separação das fibras por processo mecânico, através da oxidação do carbono C6 da celulose. O processo foi feito utilizando a metodologia descrita em ISOGAI *et al.* (2009).

A primeira etapa do processo consiste em deixar a polpa de celulose intumescendo em água por 24 h. Após esse período, a suspensão é mantida sob agitação mecânica, sendo adicionados os reagentes N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO), NaBr e a solução de NaClO 12 %

m/m. O pH da solução de NaClO 12 % m/m foi ajustado de 12 para 10, com uma solução de HCl 3 M antes de ser adicionada à suspensão. As quantidades dos reagentes utilizados se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantidades de reagentes utilizados na oxidação da polpa de celulose branqueada.

<b>Reagente</b>	<b>Quantidade reagente (g)</b>	<b>Quantidade celulose (g)*</b>
Água	100	1
TEMPO	0,016	1
NaBr	0,1	1
Solução NaClO	3,10	1

\* A quantidade de celulose utilizada é referente ao peso do material seco e, por isso, deve ser considerada a água contida no material.

Fonte: a autora, 2021.

Após a adição dos reagentes, a mistura foi mantida sob agitação por 130 min, monitorando-se o pH, com o auxílio de um medidor de pH eletrônico. O pH do sistema foi mantido em 10 durante todo tempo de reação, utilizando uma solução de NaOH 0,5 M. No final da reação, o pH do sistema foi ajustado até à neutralidade, com HCl 3 M e a suspensão de celulose oxidada foi lavada com água, para a retirada do excesso dos reagentes e centrifugada.

A centrifugação foi realizada no equipamento Centrifuge Sorvall RC 6+ (Figura 5) utilizando 4500 rpm de velocidade durante 10 min, em cada ciclo. A remoção dos reagentes foi monitorada através da condutividade, utilizando um condutivímetro, sendo considerada completa quando a condutividade atingiu um valor constante. O teor de sólidos da celulose oxidada foi medido através do método gravimétrico.

#### **4.1.4 Microfluidização**

A nanofibrilação da celulose oxidada foi realizada utilizando o microfluidizador Microfluidics M-110P (Figura 6). Antes de ser microfluidizada, a suspensão foi diluída a 0,5 % m/m de sólidos e homogeneizada com turrax Ultra Turrax IKA T10 Basic, a 6000 rpm por 10 min, com ultrassom de ponta Ultrasonic Processor utilizando uma amplitude de 40 % por 10 min. Para a completa nanofibrilação, a suspensão após homogeneização passou pelo equipamento em 8 ciclos com a câmara de 200 µm e mais 3 ciclos com a câmara de 87 µm.

Figura 5- Centrífuga utilizada no processo de oxidação da celulose branqueada.



Fonte: a autora, 2021.

#### 4.1.5 Concentração da nanofibrila de celulose

Para a síntese das espumas de nanocelulose, é necessário que a suspensão obtida seja concentrada, pois se deseja manter o teor de sólidos de 2 % m/m na celulose que está sendo utilizada. Para isso, a suspensão microfluidizada é aquecida a 60 °C através de um banho-maria sob agitação mecânica (Figura 7). A temperatura deve ser monitorada constantemente, pois não deve exceder 70 °C, para não haver degradação da celulose.

Figura 6 - Microfluidizador Microfluidics M-110P.



Fonte: a autora, 2021.

Figura 7 - Sistema de concentração de celulose.



Fonte: a autora, 2021.

#### 4.2 SÍNTESE DE ESPUMAS

As espumas de nanocelulose foram preparadas segundo a metodologia adaptada de LOREVICE *et al.* (2020). Na síntese do material poroso, foi utilizada a nanocelulose previamente preparada (2 % m/m), látex de borracha natural não dialisado (66,3 % m/m) extraído da *Hevea brasiliensis* (Colitex: Látex e Borracha Natural, Colina, São Paulo, Brasil) e água Milli Q. A proporção mássica de 80:20 CNF:NR foi utilizada no preparo. Inicialmente, a nanocelulose e a água foram homogeneizadas utilizando o ultrassom de ponta Ultrasonic Processor (Figura 8) no modo não pulsado, por 10 min, com amplitude de 40 %, tendo um intervalo em 5 min para mistura manual do sistema. A homogeneização foi continuada utilizando turrax Ultra Turrax IKA T10 Basic, a 30000 rpm durante 10 min. Em seguida, foi adicionado látex e a mistura foi mantida sob agitação mecânica a 800 rpm, por 30 min.

Figura 8 - Ultrassom de ponteira.



Fonte: a autora, 2021.

Após a dispersão, a suspensão foi colocada em corpos de prova no formato de cilindro com diâmetro de 1,5 cm e altura de 2 cm aproximadamente. Os corpos de prova foram colocados no freezer por 24 h e depois foram levados ao liofilizador Freeze Dryer Linha LJJ por 48 h (Figura 9) para a retirada da água congelada, via sublimação. Assim, foram obtidas espumas de um material poroso e adsorvente.

Figura 9 – Liofilizador.



Fonte: a autora, 2021.

### 4.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

O ensaio de adsorção do corante foi realizado, empregando-se um espectrofotômetro de luz ultravioleta-visível Agilent 89090<sup>a</sup> (UV-Vis), mostrado na Figura 10. O método foi baseado em HE *et al.* (2013), no qual foi feita uma curva de calibração do corante para posterior utilização do equipamento no ensaio de adsorção.

Figura 10 - Equipamento UV-Vis.



Fonte: a autora, 2021.

#### 4.3.1 Curva de calibração do azul de metileno

Para obter a curva de calibração do corante, foi preparada uma solução estoque de 1000 mg/L. A partir dessa solução, foram feitas diluições para a obtenção de uma curva de calibração de 0,1 – 10 mg/L de azul de metileno. O equipamento utilizado possui intervalo de confiança em relação a absorvância de 0,01 até 0,9. Para o caso de alíquotas que passaram desse intervalo foi necessário diluir as amostras para leitura. Todas as alíquotas foram lidas em triplicata, na sequência da alíquota mais diluída para a mais concentrada. As concentrações, assim como a nomenclatura escolhida, estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2- Concentrações curva de calibração de azul de metileno.

<b>Solução</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
1	10
2	5
3	2
4	1,5
5	1,0
6	0,8
7	0,5
8	0,3
9	0,1

Fonte: a autora, 2021.

#### 4.3.2 Adsorção de azul de metileno

A adsorção de azul de metileno foi estudada utilizando dez soluções com concentrações diferentes de corante e em duplicata (espuma A e espuma B) em relação as espumas de nanocelulose. Todas as espumas foram previamente pesadas para o ensaio de adsorção, para posterior cálculo de quantidade máxima de corante adsorvido por massa de espuma. Para obter as soluções de diferentes concentrações, foi utilizada a solução estoque previamente preparada de 1000 mg/L. Foram utilizados 25 mL de solução em cada sistema espuma/solução, sendo obtidos 50 mL de cada solução para adsorção. As soluções e suas respectivas concentração estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3- Soluções do sistema espuma/solução usadas nos ensaios de adsorção de azul de metileno.

<b>Solução</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
1	50
2	100
3	200
4	300
5	400
6	500
7	600
8	700
9	800
10	1000

Fonte: a autora, 2021.

As soluções foram mantidas em contato com as espumas, em banho-maria, a 25 °C (Figura 11). Foram coletadas alíquotas de 2 mL de cada sistema em 24 h e 96 h, para verificar se o sistema atingiu o equilíbrio de adsorção. As alíquotas foram centrifugadas por 10 min utilizando

10.000 rpm para não haver nenhum resíduo de espuma e então lidas do espectrofotômetro UV-Vis e, através da curva de calibração, foi possível verificar a quantidade remanescente do corante.

Figura 11 - Banho-maria com os sistemas espuma/solução.



Fonte: a autora, 2021.

Após a medida da concentração de corante que restou na solução do sistema espuma/solução, calculou-se a quantidade que foi adsorvida pela espuma. Em seguida, calculou-se a quantidade de azul de metileno adsorvido por grama de espuma, usando a Equação 1.

$$qT = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

sendo  $C_i$  a concentração inicial da solução em mg/L,  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio após o ensaio de adsorção em mg/L,  $V$  o volume de solução utilizado no sistema espuma/solução em L e  $m$  a massa da espuma utilizada no sistema espuma/solução em g. Os cálculos foram realizados para cada duplicata do sistema espuma/solução, identificados como espuma A e B, e foi considerado o valor médio obtido.

Através dos resultados obtidos de  $qT$  é possível estimar a quantidade máxima de corante adsorvido por massa de espuma ( $qT_{máx}$ ). O valor de  $qT_{máx}$  pode ser estimado a partir das isotermas de adsorção, que representam a relação de  $qT$  (mg/g) e  $C_i$  (mg/L), através do ajuste de Langmur. O ajuste foi realizado utilizando o software Origin e o valor obtido para o coeficiente linear corresponde ao valor de  $qT_{máx}$ .

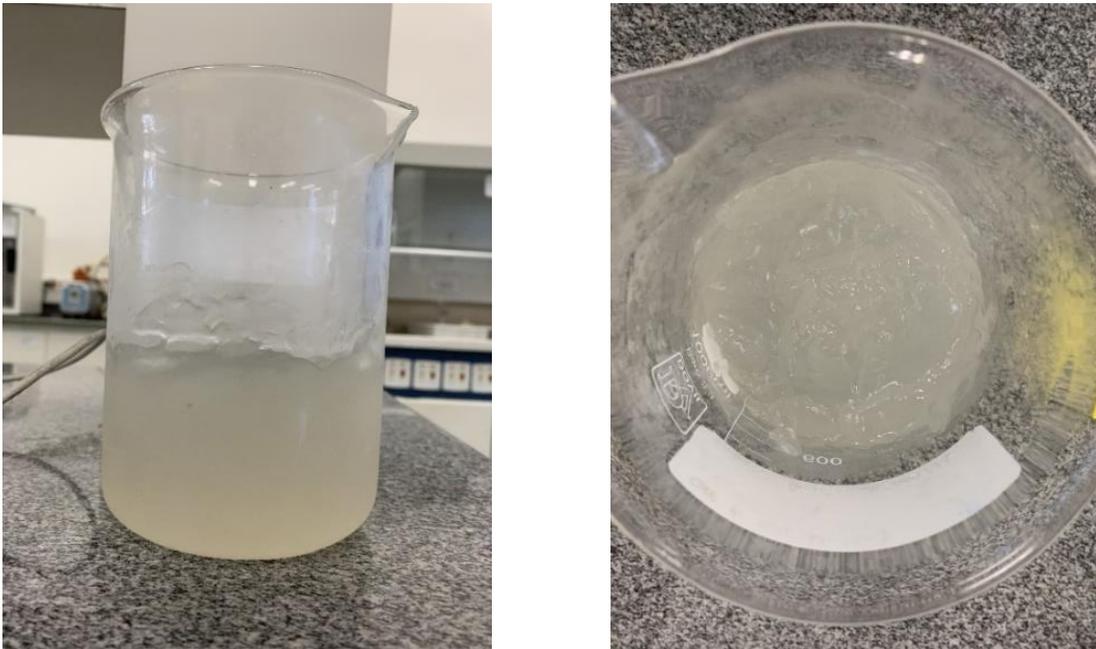
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ISOLAMENTO DA NANOCELULOSE E OBTENÇÃO DE ESPUMA ADSORVENTE

A nanocelulose do bagaço de cana de açúcar obtida está mostrada na Figura 12. A dispersão translúcida foi obtida com teor de sólidos próximo a 2 % m/m, verificado a partir do método gravimétrico, indicando que ela pode ser utilizada para a síntese da espuma adsorvente.

A espuma foi obtida de forma eficiente no formato de cilindro, conforme mostra a Figura 13, com tamanho aproximado de 1,5 cm de diâmetro e 2 cm de altura. O material apresentou baixa densidade e resistividade a água, ambas as propriedades verificadas através do ensaio de adsorção, pois a espuma flutua na solução durante todo o ensaio, além de não ser dissolvida ou deformada após o período na água. A espuma também apresentou poucas falhas e uma boa homogeneidade, verificado de forma visual.

Figura 12 - Gel de nanofibrilas de celulose



Fonte: a autora, 2021.

Figura 13 - Espuma de nanofibrilas de celulose.



Fonte: a autora, 2021.

## 5.2 ENSAIO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

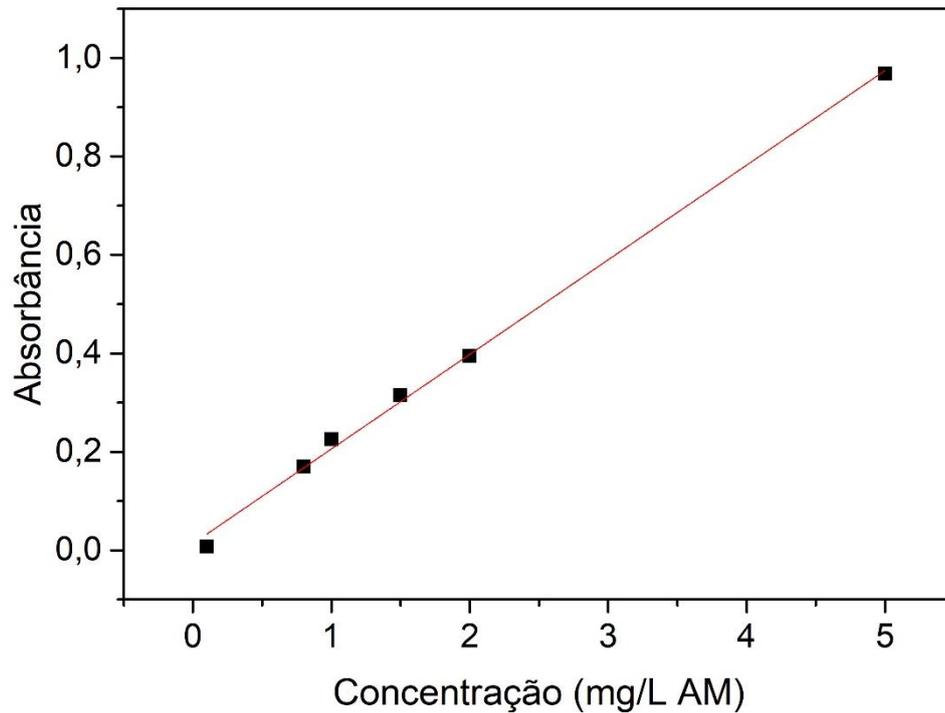
A curva de calibração com o corante Azul de Metileno foi obtida de forma satisfatória, utilizando seis pontos, obtendo-se um ajuste linear com  $R^2$  de 0,9977 e a equação da reta de  $y = 0,1922x + 0,0137$ . As leituras de absorvância correspondentes às concentrações de solução de corante estão contidas na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados obtidos no espectrofotômetro UV-Vis para curva de calibração.

<b>Concentração (mg/L de AM)</b>	<b>Absorvância</b>
0,1	0,00764
0,8	0,17023
1,0	0,22541
1,5	0,31469
2	0,39427
5	0,96835

Fonte: a autora, 2021.

Figura 14 - Curva de Calibração Azul de Metileno.



Fonte: a autora, 2021.

Os resultados obtidos com cada amostra estão mostrados na Tabela 5 e Tabela 6, assim como a diluição necessária para cada leitura. Através da equação de reta obtida na curva de calibração, calculou-se a concentração de cada amostra e determinou-se o valor de  $q_T$ .

Após a determinação dos valores de  $q_T$  de cada duplicata, presentes na Tabela 5 e Tabela 6, foi feita a média destes resultados e, então, foram construídas as isotermas de adsorção, ajustando as curvas pelo modelo de Langmuir para a determinação do  $q_T$  máximo do material adsorvente. Verificou-se que o  $q_T$  máximo no tempo de 24 h foi 367,56 mg AM/g espuma (

Figura 15a) e no tempo de 96 h foi 520,25 mg AM/g espuma (

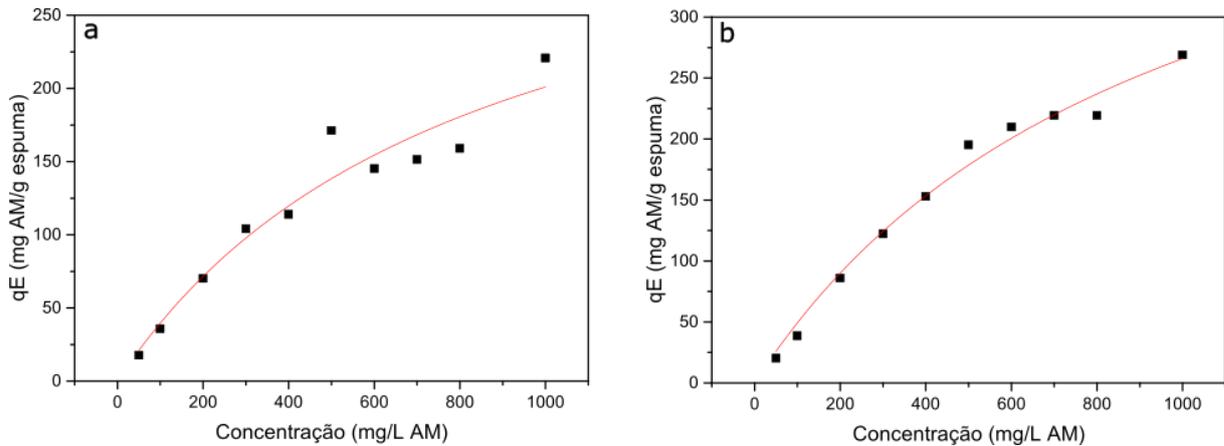
Figura 15b). Observa-se que o valor de  $q_T$  máximo obtido no tempo de 96 h foi maior do que em 24 h, o que sugere que equilíbrio ainda não tinha sido alcançado em 24 h, uma vez que para o equilíbrio ter sido atingido os valores obtidos em tempos diferentes deveriam ser semelhantes.

Tabela 5 - Resultados da análise de espectroscopia UV-Vis para o ensaio de adsorção 24 h.

Solução	Diluição 24 h	Absorbância 24 h	qT (mg AM/g espuma) 24 h
<b>Espumas A</b>			
1	-	-	-
2	10x	0,3028	32,98
3	10x	0,9247	66,12
4	100x	0,1117	101,39
5	100x	0,3080	106,78
6	1000x	0,0335	194,24
7	100x	0,5733	141,16
8	100x	0,7311	140,12
9	100x	0,7829	163,32
10	1000x	0,1311	171,38
<b>Espumas B</b>			
1	10x	0,2416	17,59
2	10x	0,1345	38,66
3	10x	0,7659	74,20
4	10x	1,0345	106,60
5	100x	0,1877	121,07
6	100x	0,3193	148,26
7	100x	0,6047	149,23
8	100x	0,6486	162,71
9	100x	0,8181	154,56
10	1000x	0,1141	270,15

Fonte: a autora, 2021.

Figura 15 - Isotherma de adsorção para 24 horas (a) e para 96 horas (b).



Fonte: a autora, 2021.

Tabela 6 - Resultados da análise de espectroscopia UV-Vis para o ensaio de adsorção 96 h.

<b>Solução</b>	<b>Diluição 96 h</b>	<b>Absorbância 96 h</b>	<b>qT (mg AM/g espuma) 96 h</b>
<b>Espuma A</b>			
1	Não	0,3901	18,31
2	Não	0,6981	37,44
3	Não	0,8057	84,87
4	10x	0,1677	118,89
5	10x	0,7934	155,46
6	100x	0,1760	203,30
7	100x	0,3099	203,79
8	100x	0,3855	217,22
9	100x	0,4669	230,47
10	100x	0,8450	249,78
<b>Espuma B</b>			
1	Não	0,3922	22,15
2	Não	0,6367	39,92
3	10x	0,2231	87,23
4	10x	0,1933	125,50
5	10x	0,3164	150,33
6	100x	0,1466	187,33
7	100x	0,3531	216,02
8	100x	0,3914	221,62
9	100x	0,5636	208,23
10	100x	0,9564	288,18

Fonte: a autora, 2021.

É possível verificar, através das isotermas de adsorção, que o equilíbrio ainda não foi atingido. Com isso, devem ser realizados mais ensaios de adsorção de azul de metileno, com concentrações iniciais ainda maiores de corante para verificar o equilíbrio do sistema. Também há um grande salto nos valores de qT nas concentrações de 1000 mg/L de solução inicial, reforçando a hipótese que mais ensaios devem ser realizados, uma vez que os valores não acompanham o ajuste mostrado.

## 6 ANÁLISE DE CUSTOS

As espumas de nanocelulose tem potencial para diversas aplicações, entre elas a remediação ambiental e a filtração de corantes na indústria têxtil. No presente trabalho, foi priorizado a remediação ambiental e, por isso, foi calculado o custo da síntese da nanofibrila de celulose, comparando o valor do produto final com produto similar, a fibra de celulose comercial da

Sigma Aldrich. Primeiro, foi calculado os custos de matéria-prima necessárias para a síntese da nanocelulose e os valores para a síntese da espuma, baseados nos valores comerciais disponíveis, contidos na Tabela 7. Em seguida, foi considerado o valor referente às vidrarias e equipamentos utilizados, contidos na Tabela 8.

Foi considerado 62 g de bagaço no processo de polpação, 25 g de polpa seca na etapa de branqueamento e 20 g no processo de oxidação, nos cálculos dos reagentes. Com isso, são obtidas aproximadamente 300 g de nanofibrilas de celulose em suspensão, sendo então sintetizado aproximadamente 5,22 g de espuma, em torno de 90 espumas.

Após os cálculos dos reagentes, verificou-se que a nanofibrila de celulose fabricada possui um custo de R\$ 40,18 para 300 g de material. Com isso, o preço de 1 kg de nanocelulose fabricada a partir do bagaço de cana de açúcar é aproximadamente R\$ 134. É observado que esse valor é muito menor do que o encontrado para a compra atualmente, uma vez que os valores de fibras de celulose comercial estão em torno de R\$1169 por kg. É importante destacar ainda que a nanofibrilas de celulose não é comercializada ainda no Brasil e que foram utilizados valores de um produto similar para a melhor aproximação possível. Apesar de o valor calculado ser referente aos reagentes, há uma diferença considerável que supre os custos de energia e equipamentos utilizados no processo que não foram considerados no cálculo.

Tabela 7 – Valores de mercado, quantidades e valores proporcionais de reagentes utilizados.

<b>Reagente</b>	<b>Unidade vendida</b>	<b>Valor comercial (R\$)</b>	<b>Quantidade utilizada</b>	<b>Valor referente ao utilizado (R\$)</b>
<b>Extração nanofibra de celulose</b>				
Etanol	1 L	16,66	232 mL	3,87
NaOH	1 kg	66,66	60,2 g	4,01
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 29 %v/v	5 L	83,33	827,6 mL	13,79
TEMPO	25 g	1084,00	0,3265 g	14,16
NaBr	1 kg	150,00	2 g	0,30
NaClO	5 L	88,14	62,08 mL	1,09
HCl	1 L	50,00	59,19 mL	2,96
<b>Síntese espuma</b>				
Látex borracha natural	1kg	14	3 mL	0,04

Fonte: a autora, 2021.

Considerando o valor referente ao látex utilizado, o custo de produção de 90 espumas seria R\$ 40,22. Dessa forma, o custo unitário de cada espuma corresponde a R\$ 0,45. Os valores de

custo/benefício variam dependendo do contaminante que a espuma adsorve em comparação com outros materiais adsorventes.

Para a complementação da análise de custos, foram verificados os valores dos equipamentos e vidrarias utilizadas, na fabricação da nanocelulose e das espumas de nanofibras. Os custos não foram estimados no valor do material produzido uma vez que esses valores dependem de diversos fatores econômicos.

Tabela 8 - Custos de mercado dos equipamentos e vidrarias.

<b>Equipamento</b>	<b>Valor comercial (R\$)</b>
Reator Parr 7,5 L	62 000
Desfibrilador	6 898,18
Centrífuga	125 346,11
Fita pH	32,50
Agitador mecânico	3 896
Espátulas	38,62
Chapa de aquecimento	2 000
Termômetro	45
Peneira 200 mesh	160,65
Bastão de vidro	1,80
Medidor de pH	1850
Elevador	600
Microfluidizador	176 834,84
Cristalizador	346
Estufa	2 000
Panelinha de alumínio	2,58
Balança analítica	7 000
Haste de metal	82,50
Bécker	5,45
Pipeta paster	0,81
Homogeneizador Túrrax	20 000
Ultrassom de ponteira	31 172,17
Balança semi-analítica	3 000
Agarrador	49,50
Mufa	21,45
Freezer	2 000
Liofilizador	15 000
Pisseta	6,21

Fonte: a autora, 2021.

## 7 CONCLUSÕES

Os estudos apresentados no presente trabalho corroboram o potencial do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de nanocelulose. Através do método organossolve, já descrito na

bibliografia, foi possível obter a celulose e através dos processos de branqueamento, oxidação e microfluidização, também já descritos, foi possível obter as nanofibrilas. O processo foi realizado de forma eficiente e as nanofibrilas de celulose foram obtidas com um custo muito menor do que material comercial similar considerando o custo e a quantidade dos reagentes utilizados em todas as etapas de obtenção de nanocelulose e de material adsorvente.

Espumas desse material adsorvente também foram sintetizadas de forma eficaz conforme a metodologia descrita. Além disso, através do ensaio de adsorção de corante, foi possível verificar que o material possui uma capacidade de adsorção alta para o corante comercial azul de metileno e resiliência em água, imprescindível para seu uso. A adsorção máxima do corante após 24 h foi 367,56 mg AM/g espuma e a adsorção máxima após 96 h foi 520,25 mg AM/g espuma. Esses valores são maiores que os encontrados na literatura para materiais similares, como a nanocelulose cristalina, com adsorção máxima de 101 mg AM/g material (HE *et al.*, 2013) e competitivos comparados com matrizes diferentes, como carbono mesoporoso modificado, com valores na faixa de 40 – 378 mg AM/g material (GANG *et al.*, 2021).

A análise de custos efetuada indica que o processo de produção da espuma de nanocelulose tem potencial para a utilização do material adsorvente em etapas do tratamento de efluentes industriais. Entretanto, são necessários testes com protótipos e escalonamento para determinar as condições ótimas para um futuro método industrial.

## REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL, H. P.S.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, Md. N. *et al.* Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.

ALAM, P.; AHMADE, K. Impact of Solid Waste on Health and the Environment.

**International Journal of Sustainable Development and Green Economics**. v. 2, n. 1, p. 165–168, 2013. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/306150450\\_Impact\\_of\\_Solid\\_Waste\\_on\\_Health\\_and\\_The\\_Environment](https://www.researchgate.net/publication/306150450_Impact_of_Solid_Waste_on_Health_and_The_Environment)

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília. 103 p. 2012. Disponível em:

[http://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos\\_diversos\\_do\\_portal/PNRS\\_Revisao\\_Decreto\\_280812.pdf](http://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf)

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS - CGEE. **Química verde no Brasil: 2010 - 2030**. Brasília - DF. 2010. E-book.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira - CANA-EAÇÚCAR. Brasília. v. 8. 62 p. 2021.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. Acompanhamento de safra brasileira de cana-deaçúcar. v. 7 - Safra 2020/2021, n° 3. 62 p. 2020. E-book.

ALENCAR, V. do N. e S.; BATISTA, J. M. S.; NASCIMENTO, T. P. *et al.* Resíduos Agroindustriais: Uma Alternativa Promissora E Sustentável Na Produção De Enzimas Por Microrganismos. *In: , 2020. Anais do Congresso Internacional da Agroindústria*. 2020.

ALMEIDA, É. J. R. ; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. 2016. Disponível em: <https://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>

FONTANETTI, C. S.; BUENO, O. C. **Cana-de-açúcar e seus impactos: uma visão acadêmica**. 1. ed. Bauru. 2017. E-book.

GANG, D.; AHMAD, Z. U.; LIAN, Q. *et al.* A review of adsorptive remediation of

environmental pollutants from aqueous phase by ordered mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, n. April 2020, p. 126286, 2021.

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society Reviews**, v. 403, n. 5, p. 1519–1542, 2014.

HE, X.; MALE, K. B.; NESTERENKO, P. N. *et al.* Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 17, p. 8796–8804, 2013.

HU, J.; ZHANG, Q.; LEE, D. J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. **Bioresource Technology**, v. 247, n. August, p. 1181–1183, 2018.

ISOGAI, T.; YANAGISAWA, M.; ISOGAI, A. Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation. **Cellulose**, v. 16, n. 1, p. 117–127, 2009.

KHAN, M.; LO, I. M.C. A holistic review of hydrogel applications in the adsorptive removal of aqueous pollutants: Recent progress, challenges, and perspectives. **Water Research**, v. 106, p. 259–271, 2016.

LEE, H. V.; HAMID, S. B.A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. **Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

LOREVICE, M. V.; MENDONÇA, E. O.; ORRA, N. M. *et al.* Porous Cellulose Nanofibril - Natural Rubber Latex Composite Foams for Oil and Organic Solvent Absorption. **ACS Applied Nano Materials**, v. 3, n. 11, p. 10954–10965, 2020.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.

OLIVEIRA, F. B. de; BRAS, J.; PIMENTA, M. T. B. *et al.* Production of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse fibers and pith. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 48–57, 2016.

PANWAR, N. L.; KOTHARI, R.; TYAGI, V. V. Thermo chemical conversion of biomass - Eco friendly energy routes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 1801–1816, 2012.

PINTO, L. DE O. **Produção de nanocelulose a partir de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em filmes**. 1-82 f. 2019. - Universidade Estadual de Campinas, 2019. Disponível em:

[http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/334841/1/Pinto\\_LidianeDeOliveira\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/334841/1/Pinto_LidianeDeOliveira_M.pdf).

PINTO, L. O.; BERNARDES, J. S.; REZENDE, C. A. Low-energy preparation of cellulose nanofibers from sugarcane bagasse by modulating the surface charge density. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, n. January, p. 145–153, 2019.

RIPPEL, M. M. **Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural**. 350 f. 2005.

TEIXEIRA, E. de M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R. *et al.* Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 63–66, 2011.

TURSI, A. A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, v. 6, n. 2, p. 962–979, 2019.

VELUSAMY, S.; ROY, A.; SUNDARAM, S. *et al.* A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment. **Chemical Record**, v. 21, n. 7, p. 1570–1610, 2021.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 2016.