

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE COM
HALETO ORGÂNICO E HIDROGENOSSULFATO**

ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO JUNIOR DE MENEZES.

COORIENTADOR: PROF. DR. ROBSON VALENTIM PEREIRA.

ORIENTANDO: MARCUS FELIPPE DE JESUS BARROS.

Sorocaba, 24 de janeiro de 2023

Jesus Barros, Marcus Felipe de

Funcionalização química de nanofibrilas de celulose com haleto orgânico e hidrogenossulfato / Marcus Felipe de Jesus Barros -- 2022.
76f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Aparecido Junior de Menezes

Banca Examinadora: Mercês Coelho da Silva,
Marcos Mariano, Aparecido Junior de Menezes

Bibliografia

1. Nanocelulose, Nanofibrilas de celulose, Modificação química. I. Jesus Barros, Marcus Felipe de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano - CRB/8
6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcus Felipe de Jesus Barros, realizada em 19/12/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes (UFSCar)

Profa. Dra. Mercês Coelho da Silva (UNIFEI)

Prof. Dr. Marcos Mariano (PMBRC)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

“Cada planta tem centenas de substâncias e uma delas pode ser mais importante que uma galáxia.”

Otto Richard Gottlieb

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE EQUAÇÕES QUÍMICAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	x
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	15
2. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	19
2.1 Polimorfismo da celulose.....	19
2.2 Reações de modificação química.....	21
2.2.1 Eterificação.....	23
2.2.2 Outras reações químicas.....	25
2.3 Reação de substituição nucleofílica bimolecular (A_ND_N).....	27
2.4 Quimiometria.....	28
3. JUSTIFICATIVA	29
4. OBJETIVOS	31
5. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
5.1 Materiais e reagentes.....	32
5.2 Metodologia.....	32
5.2.1 Planejamento experimental.....	32
5.2.2 Ativação da celulose.....	33
5.2.3 Eterificação da celulose.....	34
5.3 Técnicas de caracterização química.....	36
5.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	36
5.3.2 Titulação potenciométrica.....	36
5.3.3 Difração de raios X (DRX).....	37
5.3.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	40
6.1.1 Modificação via 2-aminoetil hidrogenossulfato.....	41
6.1.2 Modificação via 2-cloroetil amina.....	45
6.2 Titulação potenciométrica.....	47

6.3 Difração de raios X (DRX).....	52
6.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	54
7. CONCLUSÕES	58
8. PRÓXIMAS ETAPAS	59
REFERÊNCIAS	59
ANEXOS	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da celulose.....	16
Figura 2: Microscopia eletrônica de transmissão da suspensão diluída das CNCs da casca da soja.....	17
Figura 3: Microscopia eletrônica de transmissão da suspensão diluída das CNFs de <i>Opuntia fícus-indica</i>	18
Figura 4: Fontes de celulose e suas aplicações.....	18
Figura 5: Interconversão dos alomorfos da celulose.....	21
Figura 6: Exemplos de reações de modificação química: (a) sulfonação; (b) oxidação; (c) substituição nucleofílica; (d) eterificação, (e) esterificação; (f) carbamação; (g) sililação.....	21
Figura 7: Plásticos provenientes da celulose e suas aplicações.....	22
Figura 8: Estimativa do PIB e da exportação da Finlândia com os novos materiais de base florestal, incluindo a nanocelulose.....	30
Figura 9: ODS 6 e ODS 14 criadas pela ONU em 2015.....	31
Figura 10: Suspensão de nanofibrilas de celulose.....	31
Figura 11: Estrutura molecular dos reagentes modificadores.....	32
Figura 12: Condensador de refluxo utilizado nas reações.....	34
Figura 13: Produto reacional após: a) reação de modificação química; b) lavagem; c) secagem.....	35
Figura 14: Espectro FTIR das nanofibrilas de celulose.....	41
Figura 15: Espectro FTIR do reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato.....	42
Figura 16: Espectros FTIR das amostras.....	43

Figura 17: Espectros FTIR em escala expandida na região (a) e (b).....	44
Figura 18: Espectro FTIR do reagente cloridrato de 2-cloroetilamina.....	45
Figura 19: Espectros FTIR das amostras.....	46
Figura 20: Espectros FTIR em escala expandida da região (I), (II) e (III).....	47
Figura 21: Curvas de titulações potenciométricas das amostras: CNF sem modificar e modificada com o reagente eterificante 2-aminoetil hidrogenossulfato.....	48
Figura 22: Curvas de titulações potenciométricas das amostras: CNF sem modificar e modificada com o reagente eterificante cloridrato de 2-cloroetilamina.....	48
Figura 23: Curva de titulação potenciométrica da amostra 3N (a), curva da primeira (b) e da segunda derivada (c).....	49
Figura 24: Curva de titulação potenciométrica da amostra H7ON (a), curva da primeira (b) e da segunda derivada (c).....	50
Figura 25: Difratomogramas de raios-X da CNF antes e após as reações de modificação química com o reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato.....	53
Figura 26: Difratomogramas de raios-X da CNF antes e após as reações de modificação química com o reagente cloridrato de 2-cloroetilamina.....	53
Figura 27: Micrografia de AFM da amostra original: (a) altura (b) amplitude.....	55
Figura 28: Micrografia de AFM da amostra 3N: (a) altura (b) amplitude.....	55
Figura 29: Micrografia de AFM da amostra HO7N: (a) altura (b) amplitude.....	56
Figura 30: Histogramas com a distribuição do diâmetro: (a) CNF, (b) 3N, (c) HO7N.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estruturas cristalinas e disposição das cadeias dos alomorfos.....	20
Tabela 2: Derivados de éteres de celulose.....	24
Tabela 3: Planejamento fatorial 2^2	31
Tabela 4: Identificação das amostras.....	35
Tabela 5: Percentual de nitrogênio presente nas CNFs modificadas.....	48
Tabela 6: Grau de substituição.....	52
Tabela 7: GS e %N de modificações de celulose que inserem grupos amino.....	52
Tabela 8: Índice de cristalinidade das amostras.....	54
Tabela 9: Distribuição dos diâmetros das CNFs.....	56

LISTA DE EQUAÇÕES QUÍMICAS

Equação química 1: Formação da celulose alcalina (alcóxido de sódio) em meio aquoso	31
Equação química 2: Reação entre a celulose alcalina e o 2-aminoetil hidrogenossulfato em meio aquoso	34
Equação química 3: Reação entre a celulose alcalina e o cloridrato de 2-cloroetilamina em meio aquoso	34
Equação química 4: Mecanismo da reação S_N2 entre a celulose alcalina e o 2-aminoetil hidrogenossulfato em meio aquoso	39
Equação química 5: Mecanismo da reação S_N2 entre a celulose alcalina e o cloridrato de 2-cloroetilamina em meio aquoso	40

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CNFs – Nanofibrilas de celulose;
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;
DRX – Difração de raios X;
AFM – Microscopia de força atômica;
BC – Celulose bacteriana;
nm – Nanômetro;
C1 – Carbono 1;
C4 – Carbono 4;
CNCs – Nanocristais de celulose;
D – Diâmetro;
L – Comprimento;
 μm – Micrômetro;
 $\text{S}_{\text{N}}2$ – Substituição nucleofílica de segunda ordem;
C2-OH – Hidroxila do carbono 2;
C6-OH – Hidroxila do carbono 6;
C3-OH – Hidroxila do carbono 3;
pH – Potencial hidrogeniônico;
 Cu^{2+} – Íon cobre(II) ou cúprico;
 Hg^{2+} – Íon mercúrio(II) ou mercúrico;
 Cr^{3+} – Íon cromo(III) ou crômico;
radical TEMPO – N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina;
C6 – Carbono 6;
LCD – Dispositivos de cristais líquidos;
[Nu⁻] – Concentração do nucleófilo;
[S] – Concentração do substrato;
k – Constante de velocidade;
 $\text{S}_{\text{N}}1$ – Substituição nucleofílica de primeira ordem;
E1 – Eliminação unimolecular;
E2 – Eliminação bimolecular;
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada;
PCA – Análise de componentes principais;
HCA – Análise de agrupamentos por métodos hierárquicos;

PCR – Regressão pelo método das componentes principais;

PLS – Regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais;

KMN – Método dos k-ésimos vizinhos mais próximos;

SIMCA – *Soft Independent Modeling of Class Analogy*;

PLS-DA – Análise discriminante pelo método dos quadrados mínimos parciais;

FWCI - *Field Weighted Citation Impact*;

ISO – Organização Internacional de Normalização;

TAPPI – Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel;

CSA – Associação Canadense de Padrões;

ODS – Objetivo de Desenvolvimento Sustentável;

ONU – Organização das Nações Unidas;

DoE – *Design of Experiments*;

k – Fator;

h – Hora;

°C – Graus Celsius;

AGU – Unidade de anidroglicose;

V_{água} – Volume de água;

mL – Mililitro;

KBr – Brometo de potássio;

cm⁻¹ – Número de onda;

ΔE – Variação de energia;

h – Constante de Planck;

ν – Frequência;

scan – Varredura;

ΔpH – Variação de pH;

ΔV – variação de volume;

mg – Miligrama;

mol/L – Molaridade;

IC – Índice de Cristalinidade;

I – Intensidade;

V – Tensão elétrica;

kV – Kilovolt;

i – Corrente elétrica;

mA – Miliampere;

v – Velocidade;
° – graus;
min – minutos;
Cu – Cobre;
K α – Energia de transição;
 λ – Número de onda;
g/L – Concentração;
 δ^+ – Densidade de carga positiva;
 δ^- – Densidade de carga negativa;
u.a. – Unidade arbitrária.
 ν_a – Vibração de estiramento assimétrico;
 ν_s – Vibração de estiramento simétrico;
 δ – Deformação angular no plano;
 γ – Deformação angular fora do plano;
%N – Percentual de nitrogênio;
C₀ – Concentração;
m₀ – massa;
GS – Grau de substituição;
MM – Massa molar.

RESUMO

Pertencente ao grupo químico dos carboidratos e considerada o principal componente da parede celular vegetal, garantindo proteção e suporte para o desenvolvimento dos vegetais, a celulose é o biopolímero mais abundante na Terra. As nanofibrilas de celulose (CNFs), possuindo propriedades únicas tem se destacado devido a sua abundância, por ser biodegradável, possuir boas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas. Possui elevada área superficial específica com grupos funcionais hidroxilas que possibilita diversas modificações químicas para aprimorar propriedades físico-químicas de materiais já existentes e/ou desenvolver novos materiais. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é a funcionalização química das CNFs com os reagentes cloridrato de 2-cloroetilamina e o 2-aminoetil hidrogenossulfato para futura aplicação como membranas filtrantes. As CNFs funcionalizadas foram caracterizadas via espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), titulação potenciométrica, difração de raios X (DRX) e microscopia de força atômica (AFM). O baixo valor do percentual de nitrogênio e do grau de substituição característico deste tipo de reação foram calculados a partir da titulação potenciométrica. Os resultados indicam que a reação de modificação química sob atmosfera inerte foi exitosa por encontrar bandas no espectro de FTIR características da modificação química. Através da técnica de DRX verificou que os índices de cristalinidade diminuíram e as micrografias de AFM constatou que houve uma diminuição do diâmetro das nanofibrilas após as reações de modificação química nas CNFs.

Palavras-chave: Nanocelulose, Nanofibrilas de celulose, Modificação química.

ABSTRACT

Belonging to the chemical group of carbohydrates and considered the main component of the plant cell wall, ensuring protection and support for the development of vegetables, cellulose is the most abundant biopolymer on Earth. Cellulose nanofibrils (CNFs), possessing unique properties, has stood out due to its abundance, because it is biodegradable, has good mechanical, optical and thermal properties. Has high surface area specific with hydroxyl functional groups that allows various chemical modifications to improve the physical-chemical properties of existing materials and/or develop new materials. Therefore, the objective of this work is the chemical functionalization of CNFs with the reagents 2-chloroethylamine hydrochloride and the 2-aminoethyl hydrogen sulfate for future application as filter membranes. The functionalized nanofibrils were characterized via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), potentiometric titration, X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). The low value of the percentage of nitrogen and the degree of substitution characteristic of this type of reaction were calculated from the potentiometric titration. The results indicate that the chemical modification reaction under inert atmosphere was successful in finding bands in the FTIR spectrum characteristic of chemical modification. Through the XRD technique it was verified that the crystallinity indices decreased and the AFM micrographs found that there was a decrease in the diameter of the nanofibrils after the chemical modification reactions in the CNFs.

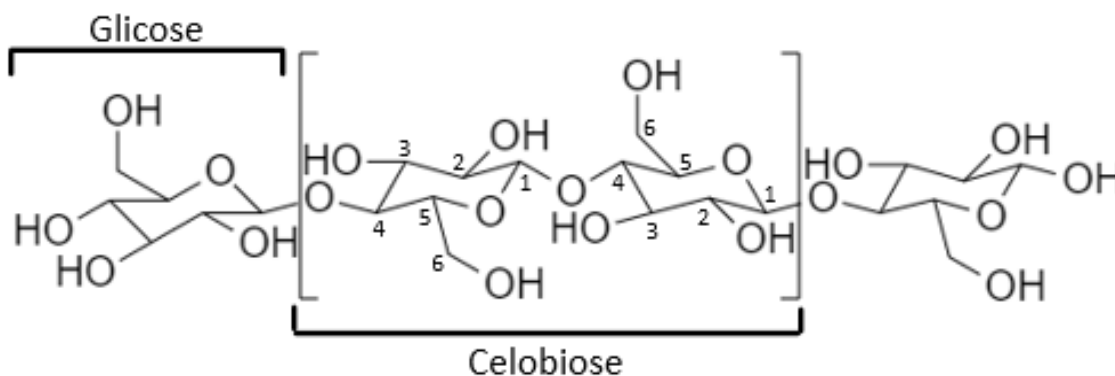
Keywords: Nanocellulose, Cellulose nanofibrils, Chemical modification.

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios até atualmente é nítido a nossa dependência dos materiais poliméricos, pois estão presentes nos tecidos, construções, papéis, embalagens, alimentos, fármacos, cosméticos, revestimentos, e outras aplicações domésticas e industriais. Em consequência, cerca de 400 milhões de toneladas de resíduos poliméricos são geradas por ano. Por mais que os materiais poliméricos nos proporcionem conforto e nos auxiliem no dia a dia, a falta de política pública ambiental e o descarte incorreto deles têm causado sérios impactos ao meio ambiente. Isto pode ocorrer em razão da elevada quantidade gerada e pelo longo tempo necessário para a sua decomposição (CHAMAS *et al.*, 2020; JASMANI; THIELEMANS, 2018; OTTESEN, 2017). Diante deste contexto, o interesse dos pesquisadores no desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis aumentou consideravelmente e a celulose tem se destacado nas pesquisas devido a sua abundância, baixo custo, biodegradabilidade, biocompatibilidade, leveza e outras propriedades (AL-NAJI; SCHLAAD; ANTONIETTI, 2020; DUFRESNE, 2012; FILPPONEN; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2011; FAN *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2020; GENCO, 2013; JASMANI; THIELEMANS, 2018; LI *et al.*, 2013; NOBRE *et al.*, 2013) que serão discutidas ao longo do trabalho.

A celulose é uma macromolécula de cadeia linear rígida que pode ser encontrada nos vegetais, fungos, algas, tunicados (animal invertebrado marinho) e em algumas bactérias (celulose bacteriana, BC). A unidade repetitiva de sua cadeia polimérica é a celobiose (aproximadamente 1 nm), dímero gerado a partir da união de duas moléculas de glicose através da ligação covalente β -1,4-glicosídica (Figura 1) na posição do carbono 1 (C1) e carbono 4 (C4), formando um polissacarídeo de estrutura supramolecular. Os anéis de glicose estão na conformação cadeira com os grupos funcionais hidroxilas na posição equatorial que é a estrutura mais estável. A celulose é um polímero semicristalino, ou seja, apresenta regiões altamente ordenadas (domínios cristalinos) e regiões desordenadas (domínios amorfos) (ATKINS; JONES, 2006; ALVES LIMA, 2020; BOTARO *et al.*, 2019; D'ALMEIDA, 1988; DUFRESNE, 2012, 2019, 2020; FAKHOURI *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2019; JASMANI; THIELEMANS, 2018; LI *et al.*, 2021; NECHYPORCHUK; BELGACEN; BRAS, 2016; MATHIAS, 2019; MELO *et al.*, 2020; PEREIRA, 2019; POSADA *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2021; RUDIE, 2017; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020; TRACHE *et al.*, 2020; ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

Figura 1: Estrutura molecular da celulose.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

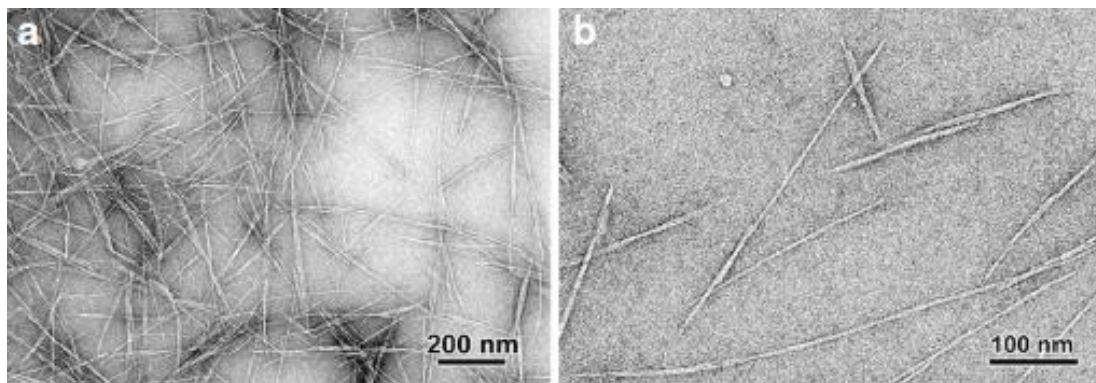
Os seis grupos funcionais hidroxilas (primárias e secundárias) presentes na celobiose conferem a reatividade da celulose e são responsáveis pelas ligações de hidrogênio intra e intermolecular que mantêm as fibras celulósicas rígidas e coesas, o que explica a sua insolubilidade à temperatura ambiente na maioria dos solventes aquosos e orgânicos (ATKINS; JONES, 2006; ALVES LIMA, 2020; BOTARO; *et al.*, 2019; D'ALMEIDA, 1988; DUFRESNE, 2012, 2019, 2020; FORNARI JUNIOR, 2007; JASMANI, THIELEMANS, 2018; LI *et al.*, 2013; MATHIAS, 2019; PEREIRA, 2019; POSADA *et al.*, 2020; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020).

A partir do material lignocelulósico obtêm-se dois tipos de nanocelulose: os i) nanocristais de celulose (CNCs, do inglês *cellulose nanocrystals*), com diâmetro (D) entre 3-30 nm, comprimento (L) entre 100 nm à vários micrômetros e razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro, L/D) entre 5-50; e as ii) nanofibrilas de celulose (CNFs, do inglês *cellulose nanofibrils*), com diâmetro entre 2-100 nm, comprimento de até 100 μm e razão de aspecto maior que 10. A diferença entre os dois tipos de nanocelulose está no método de obtenção e na aplicação. O comprimento, o diâmetro e a cristalinidade são os parâmetros que dependem da origem da celulose e das condições experimentais da metodologia adotada. Estes irão definir as propriedades do material (DUFRESNE, 2019; D'ACIERNO *et al.*, 2020; FORNARI JUNIOR, 2007; FERREIRA *et al.*, 2020; ISO, 2017; JASMANI; THIELEMANS, 2018; NECHYPORCHUK; BELGACEN; BRAS, 2016; RUDIE, 2017).

Os CNCs (Figura 2) são obtidos por métodos químicos. De forma sucinta, umas das possíveis sequências que o material lignocelulósico passa neste método é: 1ª etapa - branqueamento com clorito de sódio para a remoção da lignina; 2ª etapa - tratamento alcalino para a remoção da poliose (hemicelulose); 3ª etapa - hidrólise ácida, ocorrendo o ataque ácido preferencialmente nos domínios amorfos devido a cinética da reação ser favorecida; 4ª etapa -

purificação (centrifugação e diálise) restando apenas os domínios cristalinos. A presença da lignina e poliose dificulta a cristalização da celulose, de modo que as dimensões dos cristais permaneçam as mesmas da espécie de origem. A natureza e a concentração do ácido (os mais utilizados são: ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido clorídrico e ácido fosfórico), assim como a temperatura e o tempo de hidrólise ácida determinará o diâmetro e o comprimento dos CNCs. (ALVES LIMA, 2020; FORNARI JUNIOR, 2007; FERREIRA *et al.*, 2020; JUNIOR DE MENEZES, 2009; JASMANI; THIELEMANS, 2018; MATHIAS, 2019; NECHYPORCHUK; BELGACEN; BRAS, 2016; RUDIE, 2017; WANG *et al.*, 2020).

Figura 2: Microscopia eletrônica de transmissão da suspensão diluída das CNCs da casca da soja.



Fonte: DUFRESNE, 2019.

As CNFs (Figura 3) são obtidas por métodos mecânicos combinado com etapas de pré-tratamento químico ou enzimático. Os equipamentos utilizados neste método são: homogeneizador, microfluidizador, moinho e outros equipamentos. Estes métodos consistem em alta pressão, cisalhamento, impacto e atrito da suspensão aquosa do material celulósico com as paredes internas dos equipamentos. Como as fibras são fortemente unidas/coesas, deve-se passar a suspensão aquosa do material celulósico várias vezes no equipamento para promover a separação das fibras e obter as nanofibrilas que mantêm os domínios cristalinos e os amorfos. O método apresenta bom rendimento, porém, possui elevado gasto energético já que o diâmetro e o comprimento são dependentes do tempo e quantidade de energia investida no processo. Ao final do processo as nanofibrilas possuem mais impurezas em relação ao método químico. Vale enfatizar que as etapas de pré-tratamento químico ou enzimático contribuem para uma redução significativa do alto gasto energético do método mecânico (ALVES LIMA, 2020; FAKHOURI *et al.*, 2016; JASMANI; THIELEMANS, 2018; NECHYPORCHUK; BELGACEN; BRAS, 2016; POSADA *et al.*, 2020; RUDIE, 2017).

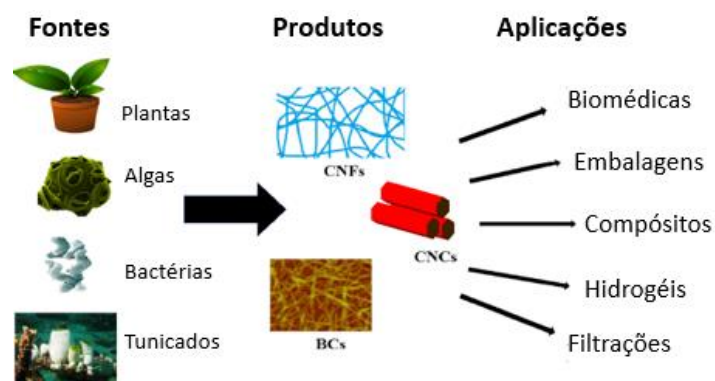
Figura 3: Microscopia eletrônica de transmissão da suspensão diluída das CNFs de *Opuntia ficus-indica*.



Fonte: DUFRESNE, 2019.

Além da celulose ser renovável, biodegradável e atóxica, suas propriedades ópticas, reológicas, térmicas, mecânicas e elevada área de superfície específica têm possibilitado diversas aplicações, tais como baterias, adesivos, sensores, membranas filtrantes, curativos, próteses, liberação de medicamentos (*drug delivery*), suportes poliméricos para o desenvolvimento celular (*scaffolds*), modificadores de viscosidade, bioplásticos, revestimentos, reforço de compósitos, materiais aeroespaciais, fluidos de perfuração de petróleo e gás *etc* (ANIRUDHAN; JALAJAMONY, 2010; BOTARO *et al.*, 2019; DUFRESNE, 2012, 2019; D'ACIERNO *et al.*, 2020; FILPPONEN; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2011; GENCO, 2013; HUANG *et al.*, 2019; JASMANI; THIELEMANS, 2018; KLEMM *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2021; NOBRE *et al.*, 2013; OTTESEN, 2017; POSADA *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2013; SILVA; SILVA, 2005; YANG *et al.*, 2021; ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020). Na Figura 4 são apresentadas algumas fontes de celulose e possíveis aplicações.

Figura 4: Fontes de celulose e suas aplicações.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023 (Adaptado de ZINGE; KANDASUBRAMANIAN, 2020).

Uma das reações de modificação química para inserir o grupo etilamina em cadeias poliméricas é utilizando o reagente epicloridrina que é um reagente tóxico, cancerígeno e prejudicial ao meio ambiente (DAUD; LEE, 2017). O presente trabalho visa inserir o grupo etilamina nas CNFs utilizando reagentes menos agressivos ao meio ambiente como são os reagentes cloridrato de 2-cloroetilamina e 2-aminoetil hidrogenossulfato (baixo custo) para desenvolver membranas de filtração para o tratamento de efluentes, minimizando os efeitos dos corantes/pigmentos e metais pesados presentes nos corpos hídricos (aquíferos, lagos, rios e mares), cuja presença no meio ambiente pode causar danos à biota e à saúde humana. Os pares de elétrons disponíveis nas aminas dos grupos etilaminas retém por interação eletrostática os metais (íons) que compõem as estruturas moleculares dos corantes/pigmentos. Para avaliar o sucesso da modificação química as CNFs foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e titulação potenciométrica. A sua morfologia e a dimensão foram obtidas pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). O estudo da cristalinidade foi realizado através da difração de raios X (DRX).

Consequentemente a isto, o trabalho de mestrado está estruturado da seguinte forma: neste capítulo, uma breve introdução sobre a motivação para a realização deste. No capítulo 2 são apresentadas uma revisão bibliográfica sobre o polimorfismo da celulose, algumas reações de modificação química, e uma sucinta apresentação sobre a reação de substituição nucleofílica bimolecular e sobre a quimiometria. No capítulo 3 e 4 são apresentados a justificativa e o objetivo do trabalho, respectivamente. No capítulo 5 são apresentados os materiais utilizados e o procedimento experimental adotado. Por fim, no capítulo 6, são apresentados os resultados obtidos e a discussão dos mesmos e, no capítulo 7, as conclusões.

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Polimorfismo da celulose

Compostos orgânicos de mesma composição química que possuem diferentes arranjos de empacotamento molecular e com grupos funcionais que interagem por ligações de hidrogênio apresentam polimorfismo. De modo que existe quatro tipos e seis subtipos de celulose com estruturas cristalinas distintas (Tabela 1) que determinam as propriedades e as reatividades das fibras celulósicas.

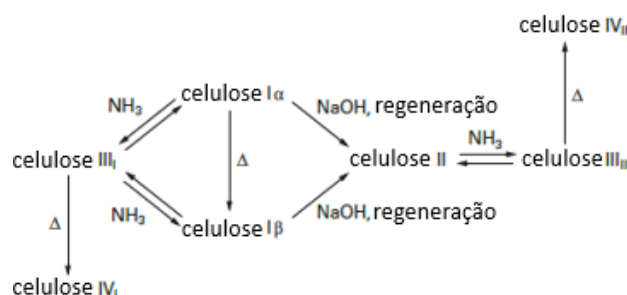
Tabela 1: Estruturas cristalinas e disposição das cadeias dos alomorfos.

Alomorfos	Estrutura cristalina	Disposição das cadeias
Celulose I _α	Tricíclica	Paralela
Celulose I _β	Monocíclica	Paralela
Celulose II	Monocíclica	Antiparalela
Celulose III _I	Monocíclica	Paralela
Celulose IV _I	Ortogonal	Paralela
Celulose IV _{II}	Ortogonal	Antiparalela

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023 (Adaptado de WASTOWSKI, 2018).

Seus alomorfos são: i) Celulose I: é a estrutura ordenada metaestável encontrada nas paredes celulares dos vegetais, ou seja, é a celulose nativa. Atalla e VanderHart (1984) mostraram por resultados da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear que existe dois subtipos de celulose nativa. Sendo elas, a celulose I_α (de maior valor comercial) e a celulose I_β que diferem na geometria de ligações de hidrogênio, nas dimensões da célula unitária e na reatividade (celulose I_α é mais reativa). A celulose I_α são encontradas nas bactérias e algas, já a celulose I_β são encontradas nos vegetais superiores e tunicados; ii) Celulose II: conhecida também como celulose regenerada, é obtida através da mercerização da celulose nativa utilizando hidróxido de sódio que causa o intumescendo das fibras. Uma vez obtida, não é possível retornar para a forma precursora, ou seja, a celulose II é estável termodinamicamente; iii) Celulose III: é obtida da através mercerização da celulose nativa utilizando amônia (originando a celulose III_I) ou celulose II (originando a celulose III_{II}). Sendo possível retornar para a forma precursora; Celulose IV: semelhante a celulose nativa, é obtida através do tratamento da celulose III com solventes polares e em altas temperaturas. Também há dois subtipos, celulose IV_I e celulose IV_{II}. As possíveis interconversões entre os diferentes alomorfos de celulose estão apresentados de forma simplificada na Figura 5 (DUFRESNE, 2012; FORNARI JUNIOR, 2007; FRENCH, 2021; PEREIRA, 2019; RUDIE, 2017; SIQUEIRA; BRAS; DUFRESNE, 2010; WASTOWSKI, 2018).

Figura 5: Interconversão dos alomorfos da celulose.

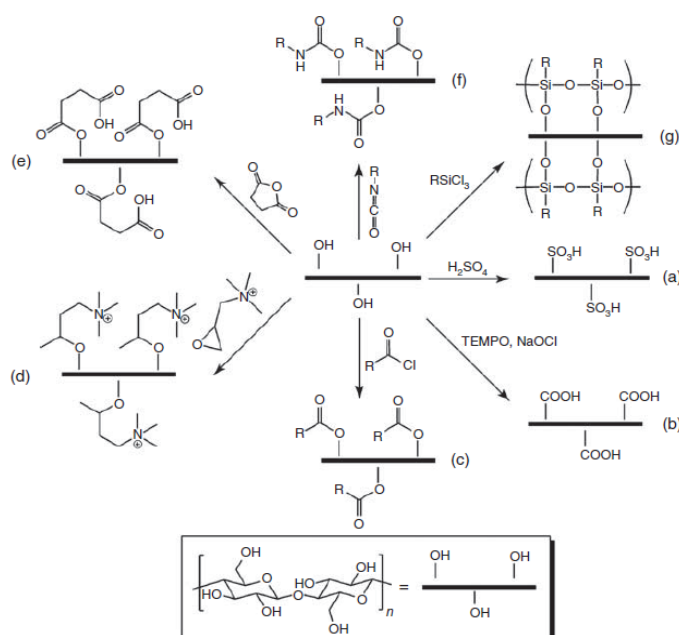


Fonte: Elaborado pelo autor, 2023 (Adaptado de DUFRESNE, 2012).

2.2 Reações de modificação química

Como já mencionado, a celulose pode atuar como intermediário químico devido a presença dos grupos funcionais hidroxilas que possibilita realizar diversas modificações químicas (Figura 6) para melhorar as propriedades (mecânica, térmica, solubilidade, óptica *etc*) de materiais já existentes e/ou desenvolver novos materiais. Fatores como a distribuição e acessibilidade dos grupos funcionais, juntamente com o processo de intumescimento, são os parâmetros importantes na determinação da seletividade do material de troca iônica (BOTARO, *et al.* 2019; D'ALMEIDA, 1988; DUFRESNE, 2019; FAKHOURI *et al.*, 2016; GENCO, 2013; HUANG, *et al.* 2019; JAKUBOVIC, 1960; JUNIOR DE MENEZES, 2009; KLEMM *et al.*, 2018; LOKENSGARD, 2013; LI *et al.*, 2021; NECHYPORCHUK; BELGACEN; BRAS, 2016; PEREIRA, 2019; TRACHE *et al.*, 2020; USOV *et al.*, 1971).

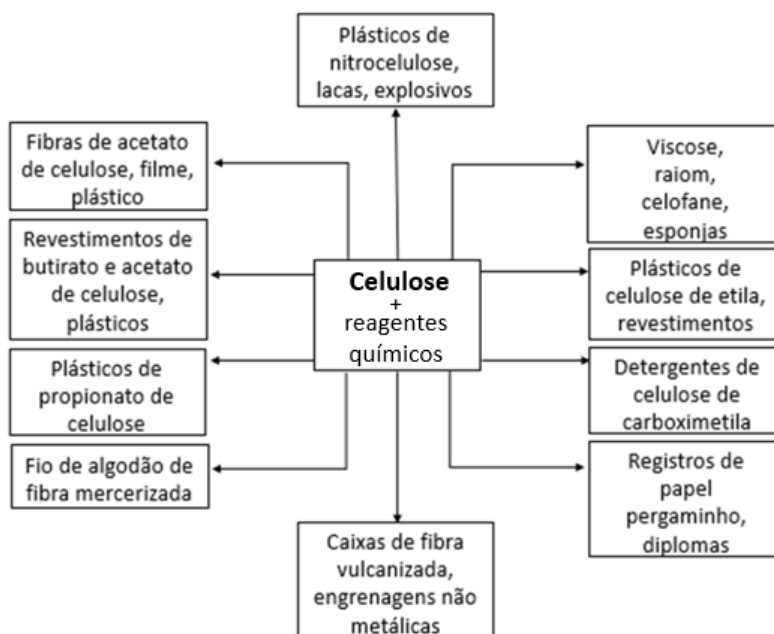
Figura 6: Exemplos de reações de modificação química: (a) sulfonação; (b) oxidação; (c) substituição nucleofílica; (d) eterificação, (e) esterificação; (f) carbamação; (g) sililação.



Fonte: HUANG *et al.*, 2019.

Ao reagir a celulose com reagentes químicos específicos obtêm-se diversos plásticos derivados de celulose e com distintas aplicações, alguns deles estão esquematizados na Figura 7 (LOKENSGARD, 2013). A celulose não modificada apresenta baixa capacidade de adsorção, porém, ao realizar modificações químicas é possível aprimorar esta propriedade (PEREIRA, 2019; SAITO, 2005).

Figura 7: Plásticos provenientes da celulose e suas aplicações.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023 (Adaptado de LOKENSGARD, 2013).

O presente trabalho focou no estudo da eterificação das CNFs. Uma rota clássica para a reação de interesse é conhecida como Síntese de Williamson. Se trata de uma substituição nucleofílica bimolecular – mecanismo A_ND_N , conhecido também como S_N2 - do hidrogenossulfato e do haleto orgânico (muito utilizado no laboratório e na indústria como material de partida para a síntese de muitos compostos) com a celulose alcalina (alcóxido), obtendo como produto o éter de celulose. O átomo de oxigênio do grupo funcional éter é capaz de reter cátions metálicos por interação ácido-base de Lewis. Por definição: um ácido de Lewis é um receptor de par elétrons e uma base de Lewis é um doador de par de elétrons (ATKINS; JONES, 2006; ISENMANN, 2018; KLEMM, *et al.* 1998; SOLOMONS; FRYHLE, 2005). O grupo funcional éter é amplamente encontrado em uma variedade de moléculas bioativas e materiais funcionais.

2.2.1 Eterificação

É a reação de interesse do presente trabalho. Segundo Klemm (1998), esta importante reação de modificação química foi estudada após os estudos das reações de esterificação; e na literatura é comumente encontrada como Síntese de Williamson (SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

São frequentemente realizadas em meio aquoso e são iniciadas com bases para a obtenção da celulose alcalina (ativação da celulose), havendo competição (reações colaterais) da água em excesso com os grupos hidroxilas da celulose pelo reagente eterificante (KLEMM *et al.*, 1998; ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020). Em meio alcalino a ordem de reatividade dos grupos hidroxilas para este tipo de reação é C2-OH > C6-OH > C3-OH (GENCO, 2013, HON, 1996).

Éteres de celulose são compostos derivados da alquilação da celulose alcalina, alguns deles são: metilcelulose, hidroximetilcelulose, carboximetilcelulose, celulose de benzila, entre outros (LOKENS GARD, 2013). Sob aquecimento e com solventes orgânicos outras possíveis rotas para a eterificação de celulose são as reações com epóxidos, haleto de alquila e sulfatos (D'ALMEIDA, 1988; HUANG *et al.*, 2019; KLEMM *et al.*, 1998). As reações com haletos de alquilas devem ser manuseadas com cuidado, pois esses agentes alquilantes são perigosos (ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020). No presente trabalho, a modificação química foi feita com hidrogenossulfato e com haleto orgânico.

Os principais éteres de celulose e suas aplicações são: i) metilcelulose: são solúveis em água. Atuam como antiespumante, espessante, dispersante, estabilizador, adesivo, base para filmes hidrofílicos *etc*; ii) etilcelulose: são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. São utilizados como revestimentos, plásticos, filmes laminados, aglutinante, adesivos *etc*; iii) carboximetilcelulose: são solúveis em água. São aplicados como agente emulsificante, revestimento de comprimido, papel, tecido, loções, base de geleia, unguento, pasta de dente, aditivos para tinta, sabão *etc*; iv) hidroxietilcelulose: possuem propriedades e uso semelhante da metilcelulose (D'ALMEIDA, 1988; KLEMM *et al.*, 1998; LOKENS GARD, 2013).

As propriedades interessantes dos éteres de celulose são: atoxicidade, estabilidade, solubilidade em água e em solventes orgânicos que podem ser controlados pela constituição e combinação de grupos éter na cadeia de celulose, ou seja, de como estão distribuídos (regiosseletividade); e aumentar a hidrofobicidade aumentando o comprimento da cadeia do

grupo alquila, influenciando também na cristalinidade, viscosidade, temperatura de fusão e ebulição (D'ALMEIDA, 1988; KLEMM *et al.*, 1998).

Há na literatura trabalhos que visa a remoção de poluentes em meio aquoso, como por exemplo, o trabalho de Zoppe, Larsson e Cusola (2020) sobre eterificação de nanocelulose com epóxidos formando CNFs catiônicos, que dependendo do pH e da força iônica suas aplicações são em meio aquoso e em interfaces sólidas com propriedade capaz de adsorverem poluentes da água; e ao liofilizar as CNFs catiônicas com ácido húmico, obtém-se um complexo ácido húmico-CNFs com aspecto de espuma porosas capaz de capturar corantes catiônicos e íons Cu^{2+} de soluções aquosas. Já o artigo de revisão de Hokkanen, Bhatnagar e Sillanpää (2015) apresenta um trabalho sobre eterificação de nanocelulose utilizando os agentes eterificantes metilato de sódio, epicloridrina e polietilenoamina, no qual obtém-se o grupo amino como o ligante do poluente aquático Hg^{2+} . Outro trabalho utiliza o agente eterificante acrilonitrila com hidroxilamina, obtendo o grupo amidoxima como o ligante dos poluentes aquáticos Cu^{2+} e Cr^{3+} .

A Tabela 2 apresenta os agentes eterificantes mais utilizados para obter derivados de éteres de celulose (D'ALMEIDA, 1988).

Tabela 2: Derivados de éteres de celulose.

Éteres	Reagentes	Substituintes
Metil	CH_3Cl , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	R-OCH ₃
Etil	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	R-OC ₂ H ₅
Propil	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	R-OC ₃ H ₇
Isopropil	i-C ₃ H ₇ Cl	R-OC ₃ H ₇
Butil	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	R-OC ₄ H ₉
Isobutil	i-C ₄ H ₉ Br	R-OC ₄ H ₉
Amil	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	R-OC ₅ H ₁₁
Metil-etil	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	-
Metil-hidroxietil	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-
Etil-hidroxietil	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	-
Metil-hidroxipropil	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-
Hidroxietil	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	R-OCH ₂ CH ₂ OH
Carboximetil	$\text{ClCH}_2\text{COONa}$	R-OCH ₂ COONa
Sulfoetil	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	R-OCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na
Alil	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	R-OCH ₂ CH=CH ₂

Cianoetil	$\text{CH}_3=\text{CHCN}$	$\text{R-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
Benzil	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{R-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
Tritil	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$	$\text{R-OC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023 (Adaptado de D'ALMEIDA, 1988).

2.2.2 Outras reações químicas

Sulfonação: É um método de fibrilação e também um dos processos que enxertam grupos com cargas negativas na superfície das CNFs (NECHYPORCHUK; BELGACEN; BRAS, 2016). Dependendo da concentração do ácido, temperatura e tempo de reação obtém-se os CNCs; sua principal desvantagem é a diminuição da estabilidade térmica comparado com os CNCs obtidos com ácidos minerais (por exemplo, ácido clorídrico). Portanto, devido a sensibilidade das condições experimentais deste método, o controle do número de grupos sulfatos presentes na superfície da nanocelulose é desafiador (ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020). Uma alternativa para sintetizar derivados de sulfatos de celulose é a reação utilizando trióxido de enxofre com dimetilformamida ou piridina (ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020).

Oxidação: Uma reação de modificação química bastante relatada na literatura é a oxidação utilizando o reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (radical TEMPO). Este tipo de reação introduz cargas negativas nas superfícies das CNFs e induz naturalmente a estabilização eletrostática (GANGULY; LIM, 2020; LI *et al.*, 2013). Na presença de clorito de sódio ou hipoclorito de sódio e brometo de sódio em meio alcalino ocorre a conversão preferencialmente e de forma bem-sucedida das hidroxilas do carbono 6 (C6) em grupos carboxilas (ALVES LIMA, 2020; GANGULY; LIM, 2020; HUANG, *et al.* 2019; RUDIE, 2017; ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020). Ao utilizar o radical TEMPO recomenda-se não trabalhar em altas concentrações para evitar a quebra das ligações glicosídicas e o desarranjo das estruturas cristalinas da nanocelulose (HUANG *et al.*, 2019). A desvantagem do reagente TEMPO é que se trata de um reagente fotossensível, de alto custo e gera resíduos prejudiciais ao meio ambiente o que inviabiliza o seu uso em escala industrial. Estudos sobre a recuperação e reutilização do TEMPO estão em andamento para reduzir o custo e viabilizar o seu uso em grande escala (ALVES LIMA, 2020; RUDIE, 2017).

Há outras reações de oxidação, pois se trata de um método fácil e versátil para funcionalizar a nanocelulose, pois grupos carboxílicos podem ser convertidos em outros grupos funcionais como os ésteres, amidas, sais de carboxilato e cloretos de ácidos (ZOPPE;

LARSSON; CUSOLA, 2020). No artigo de revisão de Hokkanen, Bhatnagar e Sillanpää (2015) consta uma tabela com alguns métodos de oxidação de nanocelulose com aplicação em tratamento de água para diferentes poluentes, contendo informações sobre os agentes modificadores, grupos de ligação de poluentes, adsorvatos e capacidade de absorção (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015). Outra aplicação é a combinação da oxidação pelo radical TEMPO com o método mecânico para a obtenção de CNFs que permite produzir filmes transparentes (ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020).

Esterificação: É um método de funcionalização química comumente mencionado na literatura, que em condições brandas, apresenta alta taxa de substituição de grupos hidroxilas sem afetar a estrutura cristalina da nanocelulose. A ordem geral de reatividade dos grupos hidroxilas presentes na estrutura da nanocelulose é C6-OH > C3-OH > C2-OH devido ao impedimento estérico (GENCO, 2013; HON, 1996; HUANG *et al.*, 2019; ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020).

Os principais derivados de celulose obtidos por esterificação e suas aplicações são: i) nitrato de celulose: os altamente nitrados são utilizados como propelente de explosivo, os com menor conteúdo de nitrogênio são utilizados nas indústrias de plásticos e revestimentos; ii) acetato de celulose: utilizado na indústria têxtil para a produção de *rayon* (“seda artificial”), revestimentos, compósitos *etc*; iii) xantato de celulose: é o agente intermediário na produção de *rayon* e do filme de celofane. Utilizado em embalagens, revestimentos e telas de dispositivos de cristais líquidos (*Liquid Crystal Display* - LCD) devido a clareza óptica *etc*; iv) acetato butirato de celulose: utilizado na indústria automotiva, cabos de ferramentas *etc*; v) propionato de celulose: utilizado na indústria automotiva, brinquedos *etc* (D’ALMEIDA, 1988; LOKENSGARD, 2013; RUDIE, 2017; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020).

Visando melhorar propriedades mecânicas de matrizes poliméricas hidrofóbicas, pesquisadores adotam este tipo de reação para o processo de hidrofóbização da nanocelulose ao reagir os grupos hidroxilas com anidrido acético, haletos de acila e ácidos orgânicos (HUANG *et al.*, 2019; KAMEL *et al.*, 2020; LOKENSGARD, 2013; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020).

No artigo de revisão de Hokkanen, Bhatnagar e Sillanpää (2015) há uma tabela com alguns trabalhos sobre esterificação de nanocelulose com aplicação em tratamento de água contendo informações sobre agentes esterificantes, grupos de ligação de poluentes, adsorvatos, capacidade de absorção e pH do meio.

Carbamação: Os carbamatos são formados ao reagirem os grupos hidroxilas com o reagente isocianato ($R-N=C=O$), formando as ligações uretânicas. Substituindo o átomo de oxigênio por um átomo de enxofre, temos o seu análogo isotiocianato ($R-N=C=S$) que também é um eletrófilo comparado com os grupos hidroxilas. Em meio aquoso o isotiocianato é mais estável que o isocianato, permitindo que as reações sejam realizadas em água (ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020). Esse método normalmente é adotado para manipular a hidrofobicidade da nanocelulose para aprimorar nanocompósitos e para produzir nanocelulose fluorescente para aplicações biomédicas (HUANG *et al.*, 2019).

Sililação: É o método para introduzir compostos derivados de silício nas CNFs. A presença de água favorece esse tipo de reação e o grau da sililação influencia nos ângulos de contato com a água (KAMEL *et al.*, 2020). Os agentes sililantes melhoram o grau de reticulação e a aplicação dos silanos restringe o intumescimento das fibras da nanocelulose (GANGULY; LIM, 2020; HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015).

Alguns agentes sililantes comumente utilizados são: alcoxissilano, trietoxivinilsilano, metiltrimetoxissilano, entre outros (KAMEL *et al.*, 2020). Há registros na literatura sobre trabalhos de CNFs sililadas com metiltrimetoxissilano para remoção de óleo em água; CNFs sililadas aplicadas como um “andaime” (*scaffolds*) para produzir aerogeis híbridos com propriedades termodinâmicas aprimoradas como reforço em redes de polidimetilsiloxano (ZOPPE; LARSSON; CUSOLA, 2020); trabalhos que mostram a eficiência dos silanos para remoção de metais em solução aquosa (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015); e estudos da reação de silanos com os grupos hidroxilas das fibras da nanocelulose para obtenção dos polisiloxano (silicone) (GANGULY; LIM, 2020). A toxicidade e o alto custo limitam a sua aplicação como sistema de liberação controlada de fármacos (*drug delivery*) (KAMEL *et al.*, 2020).

2.3 Reação de substituição nucleofílica bimolecular (A_ND_N)

Também conhecida como substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2), essas reações são úteis na síntese orgânica porque possibilitam a interconversão de grupo funcional, ou seja, transformar um grupo funcional em outro. A denominação S_N2 (bimolecular) é devido a sua cinética ser proporcional a concentração do nucleófilo ($[Nu^-]$, base de Lewis) e da concentração do substrato ($[S]$, espécie química a ser atacada). A proporcionalidade é

expressa pela constante de velocidade, k (ISENMANN, 2018; SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

$$\text{Velocidade da reação} = k [\text{Nu}^-] \cdot [\text{S}] \qquad \text{Equação 1}$$

A reação ocorre em uma única etapa de forma sincronizada, ou seja, a formação da ligação entre o nucleófilo e o carbono, e a quebra da ligação entre o carbono e o grupo abandonador ocorre simultaneamente, formando um estado de transição instável de maior energia (o mecanismo pode ser visualizado nas páginas 34 e 35). Quanto a estereoquímica há inversão de configuração já que o nucleófilo ataca o carbono do substrato pelo lado oposto em que se encontra o grupo de partida. O sucesso da reação S_N2 depende de alguns fatores como: substrato ser desimpedido, nucleófilo ser forte, ocorrer em solventes polares apróticos e temperaturas não elevadas (ISENMANN, 2018; SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

Deve-se enfatizar que há outros mecanismos para as reações orgânicas como a substituição nucleofílica de primeira ordem D_N+A_N (conhecida também como S_N1 e/ou unimolecular), eliminação unimolecular (E1) e eliminação bimolecular (E2) que dependendo das condições reacionais competem com a S_N2 .

2.4 Quimiometria

Neste trabalho, as condições experimentais foram otimizadas através de um desenho experimental utilizando princípios quimiométricos que é a ciência que utiliza ferramentas matemáticas e estatísticas para a aplicação na análise de dados e planejamento de experimentos (COSCIONE; FALCÃO; ANDRADE, 2006; FERREIRA, 2015; PEREIRA FILHO, 2018). Considerada uma área relativamente recente da química, no qual o termo “quimiometria” foi usado pela primeira vez no início da década de 1970 pelo químico orgânico Svante Wold; e junto com o químico analítico Bruce Kowalski, inauguraram a Sociedade de Quimiometria em 10 de junho de 1974. No Brasil a quimiometria foi introduzida no final do ano de 1980 por Kowalski e o Roy Bruns ao lecionarem um curso sobre o tema no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (FERREIRA, 2015).

Essa nova área da química foi reconhecida e consolidada no meio científico em 1987; e a definição de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) é: “*Quimiometria é a aplicação de estatística à análise de dados químicos (de química*

orgânica, analítica ou de química medicinal) e o planejamento de experimentos químicos e simulações”.

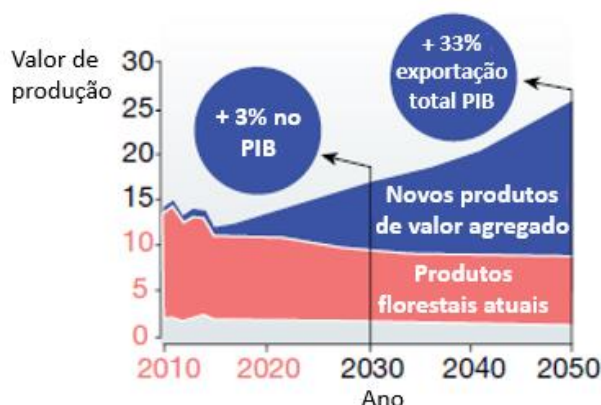
Algumas das ferramentas quimiométricas são: análise exploratória de dados químicos com a utilização da análise de componentes principais (PCA, *Principal Component Analysis*) e da análise de agrupamentos hierárquicos (HCA, *Hierarchical Cluster Analysis*); calibração multivariada com a utilização da regressão pelo método das componentes principais (PCR, *Principal Component Regression*) e da regressão pelo método dos quadrados mínimos parciais (PLS, *Partial Least Squares*); proposição de modelos de classificação em que são empregadas algumas ferramentas específicas, tais como o método dos k-ésimos vizinhos mais próximos (KNN, *K-Nearest Neighbor*), método de classificação SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*) e da análise discriminante pelo método dos quadrados mínimos parciais (PLA-DA, *PLS for Discriminant Analysis*); emprego de planejamento fatorial para otimização e o estudo das condições experimentais ideais (FERREIRA, 2015; PEREIRA FILHO, 2018).

3 JUSTIFICATIVA

O tema do trabalho está inserido nas áreas estratégicas para a Ciência dos Materiais (energia, meio ambiente, eletrônica, saúde, nanotecnologia e biotecnologia), ou seja, é um tema relevante para a sociedade; e segundo o indicador Impacto de Citação Ponderada por Campo (FWCI, *Field Weighted Citation Impact*) que demonstra o interesse atual (2021) da comunidade científica por assunto de pesquisa, o tema do projeto é considerado proeminente ocupando a posição 37^o do total de 95.919 tópicos.

Ao pesquisar nanomateriais sustentáveis a partir da nanocelulose, além do ganho ambiental há também vantagem econômica, pois nanomateriais provenientes de metal e petróleo são mais caros que os provenientes de nanocelulose. Podendo ser fabricada em escala industrial, o custo da celulose fibrilada seca para fabricação de papel foi de aproximadamente U\$0.60 por quilograma e o custo da nanofibrila de celulose seca foi de aproximadamente U\$20 por quilograma, ambos valores são referentes para o ano de 2020 (LI *et al.*, 2021). No trabalho de LI *et al.* (2021) consta a previsão da produção de produtos florestais na bioeconomia da Finlândia (Figura 8). As unidades estão em milhões de euros em 2015, no ano de 2020 equivale U\$1,187 milhões.

Figura 8: Estimativa do PIB e da exportação da Finlândia com os novos materiais de base florestal, incluindo a nanocelulose.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023 (Adaptado de LI *et al.*, 2021).

A pesquisa sobre o tema está em expansão com a evolução da nanocelulose da escala de laboratório para a escala piloto e comercial. Segundo a *MarketsandMarkets*, empresa de consultoria de mercado e impacto de receita no mundo, o mercado da nanocelulose deve atingir 783 milhões de dólares até 2025, demanda que aumentou o interesse dos pesquisadores em explorar a nanocelulose. O que confirma com a crescente do número de publicações sobre o tema nos periódicos (JASMANI; THIELEMANS, 2018). Outra evidência de interesse do mercado sobre a nanocelulose é o desenvolvimento e a publicação de normas por parte da Organização Internacional de Normalização (ISO, *International Organization for Standardization*), Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel (TAPPI, *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*) e Associação Canadense de Padrões (CSA, *Canadian Standards Association*) (TRACHE *et al.*, 2020); e está entre os principais temas da área de Materiais pesquisados por China, Estados Unidos e Japão, países com evidente economia pautada em alta tecnologia e com altos investimentos em Ciência e Engenharia de Materiais (OKOSHI, 2019). Segundo Klemm *et al.* (2018) no mundo todo há cada vez mais grupos de pesquisa e empresas trabalhando para expandir o mercado de produtos provenientes da nanocelulose com aplicações em diversas áreas.

A aplicação do trabalho possibilita atingir algumas metas da agenda 2030 com os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) proposta pela Organização das Nações Unidas (ONU). Atendendo o ODS 6 *Água potável e saneamento* que visa garantir disponibilidade e manejo sustentável e saneamento para todos; e o ODS 14 *Vida na água* que

visa conservar e usar de forma sustentável os oceanos, mares e os recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável (Figura 9) (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 2015).

Figura 9: ODS 6 e ODS 14 criadas pela ONU em 2015.



Fonte: Organização das Nações Unidas, 2015.

Ao explorar um recurso abundante, biodegradável, renovável, não tóxico, de baixo custo e com enorme potencial de aplicações, há uma valorização a biomassa, ou seja, geração de maior valor agregado ao material celulósico (ALVES LIMA, 2020; FILPPONEN; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2011; FAN *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2020; GENCO, 2013; JASMANI. THIELEMANS, 2018; LI *et al.*, 2021; MATHIAS, 2019) que muitas vezes antes era incinerado para geração de energia.

4 OBJETIVOS

O presente trabalho visa a modificação química das CNFs através de reações de eterificação, já que elas podem atuar como intermediário químico possibilitando o desenvolvimento de materiais sustentáveis de alto desempenho com a funcionalidade aprimorada. Desta maneira, o projeto terá como propósito:

- i. Elaborar o planejamento fatorial (*Design of Experiments* - DoE);
- ii. Determinar qual a melhor condição experimental para a reação de modificação química das CNFs com cloridrato de 2-cloroetilamina e 2-aminoetil hidrogenossulfato visando desenvolver membranas filtrantes para o tratamento de efluentes;
- iii. Comparar as curvas de titulação potenciométrica das CNFs antes e após as reações de modificação química. Calcular a porcentagem de nitrogênio inserido nas CNFs e o grau de substituição;
- iv. Realizar a caracterização química através das técnicas: FTIR, DRX e AFM.

5 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Materiais e reagentes

A Figura 10 ilustra o aspecto físico da suspensão aquosa de nanofibrilas de celulose (3%) utilizadas neste trabalho fornecida pela empresa *Suzano Papel e Celulose*.

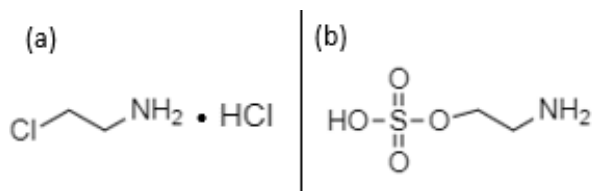
Figura 10: Suspensão de nanofibrilas de celulose.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Os reagentes usados para as reações de modificação química das CNFs foram hidróxido de sódio (Dinâmica Química Contemporânea LTDA), cloridrato de 2-cloroetilamina e 2-aminoetil hidrogenossulfato, ambos da *Sigma-Aldrich* (Figura 11).

Figura 11: Estrutura molecular dos reagentes modificadores.



(a) cloridrato de 2-cloroetilamina; (b) 2-aminoetil hidrogenossulfato.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

5.2 Metodologia

5.2.1 Planejamento experimental

Para a otimização e estudo das condições experimentais para a realização dos experimentos, foi feito um planejamento fatorial com dois níveis (-1 e 1) e duas variáveis (fator, $k = 2$), totalizando quatro combinações possíveis dos experimentos iniciais ($2^2 = 4$) (PEREIRA FILHO, 2018; TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Como apresenta a Tabela 3, os experimentos serão realizados em solução aquosa (água deionizada) e as variáveis analisadas são o tempo (1h e 2h) e a temperatura (50°C e 100°C). Primeiramente, as reações de

modificação química foram feitas sob condições normais (presença de oxigênio do ar) e posteriormente foram refeitas sob atmosfera de nitrogênio (gás inerte) para avaliar a possível influência do gás da atmosfera na reação de modificação química. A etapa de ativação da celulose foi realizada com solução aquosa de hidróxido de sódio e a reação de modificação química foi feita com soluções aquosas dos reagentes 2-aminoetil hidrogenossulfato e o cloridrato de 2-cloroetilamina.

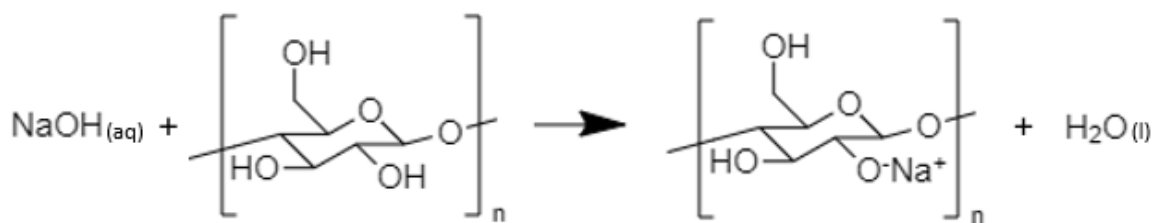
Tabela 3: Planejamento fatorial 2².

Variáveis	Fatores	Níveis	
		-1	1
1	Tempo (h)	1	2
2	Temperatura (°C)	50	100

5.2.2 Ativação da celulose

Para obter os derivados de celulose primeiramente precisa obter a celulose alcalina (alcóxido) através da reação da suspensão de CNFs (3%) com solução aquosa de hidróxido de sódio 2,6% (equação química 1), etapa conhecida como ativação da celulose (DUFRESNE, 2012; FORNARI JUNIOR, 2007; JAKUBOVIC, 1959; SIQUEIRA, BRAS; DUFRESNE, 2010). Para fins didáticos e facilitar a visualização das reações mencionadas, as CNFs será representada por sua unidade de anidroglicose (AGU) que possui três grupos hidroxilas (SAKUN; HEINZE; RADKE, 2013).

Equação química 1: Formação da celulose alcalina (alcóxido de sódio) em meio aquoso.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Esta reação foi feita em solução aquosa (água deionizada), na temperatura ambiente, por uma hora, sob agitação e condensador de refluxo (Figura 12).

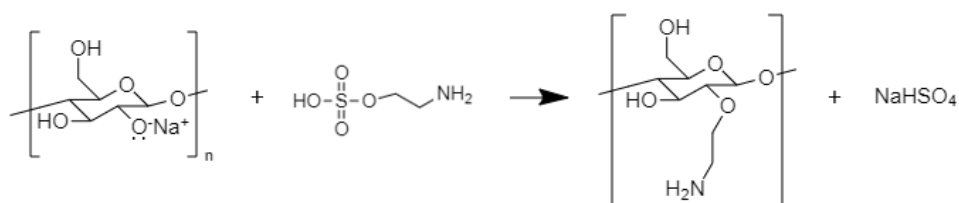
Figura 12: Condensador de refluxo utilizado nas reações.



5.2.3 Eterificação da celulose

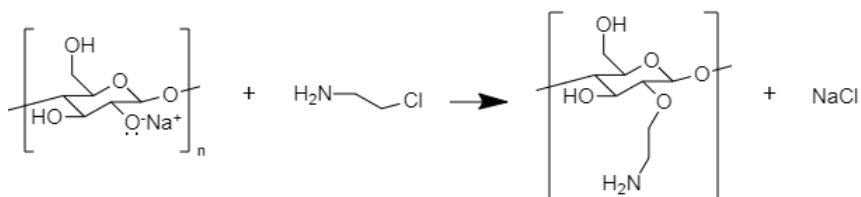
Após a reação de ativação foi feita a Síntese de Williamson para a obtenção dos éteres de celulose, ou seja, a reação entre a celulose alcalina (alcóxido) com as soluções aquosas dos agentes modificadores 2-aminoetil hidrogenossulfato 3% (m/m) (equação química 2) e/ou cloridrato de 2-cloroetilamina 4% (m/m) (equação química 3) que ocorre por mecanismo de S_N2 (ISENMANN, 2018; JAKUBOVIC, 1959; KLEMM *et al.*, 1998; SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

Equação química 2: Reação entre a celulose alcalina e o 2-aminoetil hidrogenossulfato em meio aquoso.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Equação química 3: Reação entre a celulose alcalina e o cloridrato de 2-cloroetilamina em meio aquoso.

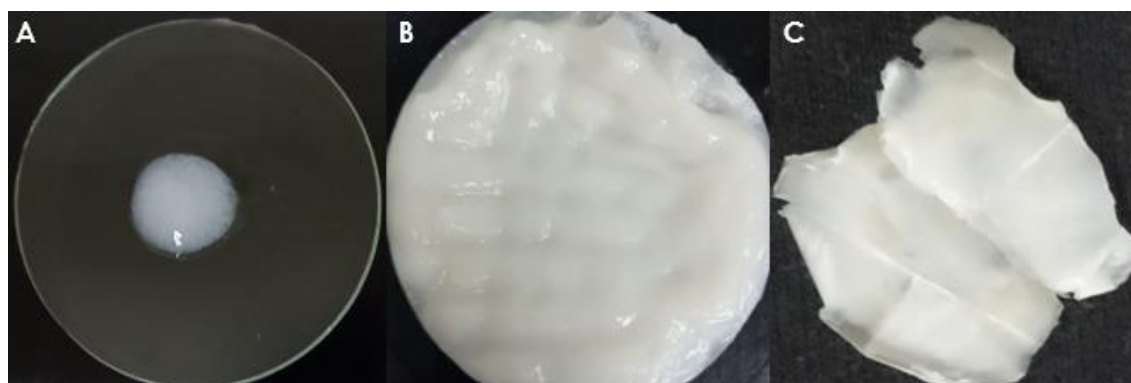


Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Ambas as reações foram feitas de acordo com as condições do planejamento fatorial mencionado anteriormente (Tabela 3), sob agitação, condensador de refluxo (Figura 12), primeiramente sob condições normais (presença de oxigênio do ar) e posteriormente sob atmosfera inerte (a mangueira do cilindro do gás de nitrogênio foi introduzida nos 20 minutos finais da etapa da ativação, ou seja, nos 20 minutos que antecedem o início da reação de modificação química para remover a presença de gás oxigênio presente no sistema reacional).

Após as reações de modificação química, os produtos reacionais foram lavados com água ($V_{\text{água}} \cong 400 \text{ mL}$) para a remoção dos eletrólitos e secados na estufa por 24 horas na temperatura de 70°C ou no dessecador por 48 horas para a remoção da água e posteriormente realizar o estudo da caracterização química (Figura 13).

Figura 13: Produto reacional após: a) reação de modificação química; b) lavagem; c) secagem.



A identificação das amostras e suas respectivas condições experimentais estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4: Identificação das amostras.

Amostra	Condição experimental		
	Reagente eterificante	Tempo (h)	Temperatura reacional ($^{\circ}\text{C}$)
CNF	Sem modificar	-	-
1N	2-aminoetil hidrogenossulfato	1	50
3N	2-aminoetil hidrogenossulfato	2	50
5N	2-aminoetil hidrogenossulfato	1	100
7N	2-aminoetil hidrogenossulfato	2	100
HO3N	cloridrato de 2-cloroetilamina	2	50
HO7N	cloridrato de 2-cloroetilamina	2	100

5.3 Técnicas de caracterização química

5.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica instrumental analítica de simples execução, rápida, não destrutiva e muito utilizada para a caracterização de materiais. Esta técnica possibilita analisar amostras no estado sólido (cristalinos, amorfos, filmes, pó, fibras, pastas, pastilhas de KBr), no estado líquido (soluções aquosas ou em solventes orgânicos) e no estado gasoso (ALVES LIMA, 2020; BARBOSA, 2007; FORATO *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2020; STUART, 2004; SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

A técnica de FTIR ocorre devido a interação da radiação de infravermelho (faixa de 4000 - 400 cm^{-1}) com a matéria (amostra) gerando um interferograma e ao aplicar a operação matemática de transformada de Fourier dos dados obtidos, obtém-se um espectro (% de transmitância ou absorbância por número de onda) com sinais fortes e sem ruídos de fundo. Fornecendo informações do número de onda das translações, rotações e vibrações (deformações angulares ou dobramentos em que há variação do ângulo entre as ligações e deformações axiais ou estiramentos em que há variação do comprimento da ligação) das ligações covalentes e dos grupos funcionais presentes nos materiais. Visto que as vibrações moleculares vibram em frequências específicas ($\Delta E = h\nu$), ou seja, os modos vibracionais são quantizados; e para uma molécula absorver a radiação na região do infravermelho terá que ocorrer alteração do momento dipolo durante as vibrações moleculares (ALVES LIMA, 2020; ATKINS; JONES, 2006; BARBOSA, 2007; CANEVAROLO JÚNIOR, 2003; FORATO *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2020; MATHIAS, 2019; STUART, 2004; SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

Para a avaliação das bandas características de absorção da radiação de infravermelho das CNFs antes e depois da modificação química, foi utilizado o espectrofotômetro da marca PerkinElmer modelo *Spectrum 65* do Laboratório Caracterizações de Polímeros da Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales - Sorocaba. Os espectros foram gerados na resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 64 *scan*.

5.3.2 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada com um pHmetro modelo 2A13 – *Analyser*. O ponto final da titulação foi obtido com o gráfico da derivada primeira ($\Delta\text{pH}/\Delta V$) e/ou o

gráfico da derivada segunda ($\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$) que corresponde aos pontos máximos na curva da primeira derivada e os pontos que cruzam o zero na curva da segunda derivada (HARRIS, 2011; OLIVEIRA, 2012; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2006).

A metodologia empregada para a determinação do percentual de nitrogênio presente nas CNFs modificadas foi adaptada de Genco (2013): pesou-se aproximadamente 20 mg da suspensão da CNFs modificada com o reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato; sob agitação, diluiu a suspensão em 60 mL de água deionizada e dissolveu-a com 60 mL em solução aquosa padronizada de ácido clorídrico 0,0172 mol/L. Antes de iniciar a titulação, todas amostras ficaram 15 minutos sob agitação para atingir a estabilização de leitura do eletrodo de pH. Após esta primeira etapa, iniciou a titulação potenciométrica com a solução aquosa padronizada de hidróxido de sódio 0,0474 mol/L. Vale enfatizar que as titulações foram iniciadas em aproximadamente $\text{pH} = 3$ e foram adicionados incrementos de 0,1 mL de hidróxido de sódio até o $\text{pH} = 4$ (próximo do primeiro ponto de inflexão); durante o intervalo entre os pontos de inflexões foram adicionados incrementos de 0,05 mL de hidróxido de sódio; retomando a adição de 0,1 mL de hidróxido de sódio após o segundo ponto de inflexão e até o ponto final.

Seguiu-se a mesma metodologia para as titulações potenciométrica das CNFs modificadas com o reagente cloridrato de 2-cloroetilamina, alterando apenas a concentração da solução padronizada de hidróxido de sódio 0,0484 mol/L; e com o intuito de facilitar a visualização dos pontos de inflexões, foram adicionados incrementos de 0,03 mL no intervalo dos pontos de inflexões.

5.3.3 Difração de raios X (DRX)

É uma técnica analítica em que a fonte de raios-X emite um feixe monocromático de elétrons com alta energia na amostra para obter informações sobre a composição química, determinação da célula unitária de um cristal, orientação da estrutura cristalina e fração cristalina (ALVES LIMA, 2020; CÉSAR, 2013; FERREIRA, 2020; JUNIOR DE MENEZES, 2007; MATHIAS, 2021; NETO, 2003). A aplicação da técnica para os materiais poliméricos é apropriada, já que os polímeros também podem formar estruturas cristalinas como os compostos inorgânicos (NETO, 2003). Nesta técnica, os materiais cristalinos apresentam difratogramas com picos bem definidos e os amorfos não (FERREIRA, 2020).

Estudos de difração de raios-X é uma das análises mais utilizadas para determinar a forma polimórfica e o índice de cristalinidade (%IC) do biopolímero celulose. Para estimar o %IC há duas equações, sendo que a equação 2 aplica-se para a celulose do tipo I e a equação 3 aplica-se para a celulose do tipo II, ambas desenvolvidas por L. Segal e J. F. Revol, respectivamente (ALVES LIMA, 2020; CÉSAR, 2013; FRENCH, 2001; FERREIRA, 2020; JUNIOR DE MENEZES, 2007; MATHIAS, 2022).

$$\%IC_{\text{Segal}} = \frac{I(22,5^\circ) - I(18,6^\circ)}{I(22,5^\circ)} \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

$$\%IC_{\text{Revol}} = \frac{I(20,0^\circ) - I(15,0^\circ)}{I(20,0^\circ)} \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde $I_{(22,5^\circ)}$ e $I_{(20,0^\circ)}$ correspondem a intensidade de ambas as regiões, cristalina e amorfa, enquanto que $I_{(18,6^\circ)}$ e $I_{(15,0^\circ)}$ correspondem ao vale associado apenas à região amorfa da celulose do tipo I e tipo II, respectivamente (CÉSAR, 2013; FERREIRA, 2020; JUNIOR DE MENEZES, 2007; MATHIAS, 2022).

As vantagens da técnica são: não é destrutiva e não requer pré-preparo específico antes da análise (ALVES LIMA, 2020; FERREIRA, 2020). As medidas dos difratogramas neste trabalho foram realizadas em filmes de CNFs não modificada e das CNFs modificadas. O difratômetro utilizado foi o LabX XRD-6100 da marca *Shimadzu* presente na Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*; e as condições de análise foram: V = 40 kV, i = 30 mA, $\omega = 4^\circ/\text{min}$, no intervalo de 10 a 30 graus e radiação do Cu K α ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$).

5.3.4 Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de Microscopia de força atômica (AFM) é muito utilizada para obter micrografias para analisar a estrutura e morfologia da superfície dos materiais poliméricos na escala de micrômetros e nanômetros (ALVES LIMA, 2020; BERNARDES FILHO; MATTOSO, 2003; FERREIRA *et al.*, 2020).

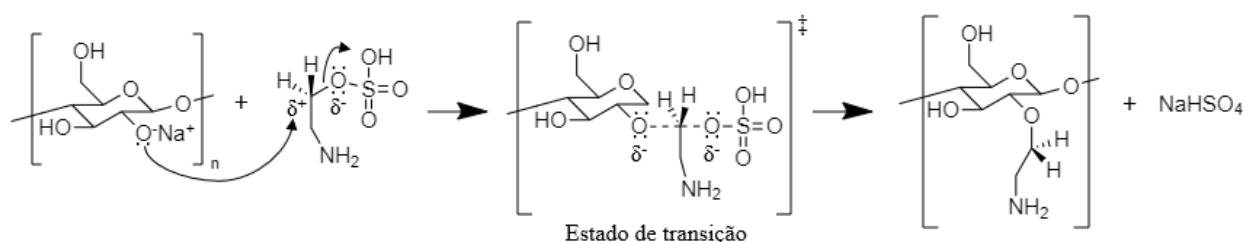
Obteve-se as micrografias para a amostra CNF e para as amostras modificadas com melhor percentual de grupo amino (3N e HO7N) de ambos reagentes eterificantes. Primeiramente, preparou-se soluções aquosas (0,05 g/L) das suspensões de CNFs original e das modificadas; em seguida adicionou-se duas gotas das soluções sobre os substratos de mica após dupla clivagem; o substrato foi secado a temperatura ambiente por 24 horas e obteve as imagens no microscópio de força atômica da Bruker modelo *Dimension Icon* com *ScanAsyst* do Laboratório de Microscopia de Ponta de Prova (LMPP) do Instituto de Física de

São Carlos da Universidade de São Paulo. As micrografias foram analisadas com o *software NanoScope Analysis* e o diâmetro foi determinado (50 medidas) pela altura das nanofibrilas para evitar o efeito da ponta do AFM.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A celulose alcalina obtida a partir da reação de ativação (equação química 1) atua como nucleófilo (base de Lewis) e o 2-aminoetil hidrogenossulfato atua como substrato/eletrófilo (equação química 4). Os átomos de oxigênios são eletronegativos e atraem a densidade eletrônica para si ficando com carga parcial negativa (representado por δ^-), polarizando a ligação e gerando uma densidade de carga parcial positiva (δ^+) no átomo de carbono que está ligado a ele. Devido a isso, o nucleófilo ataca o carbono com a densidade de carga parcial positiva do lado oposto do grupo sulfato que por ser um bom grupo abandonador sai da molécula com o par de elétrons da ligação covalente entre ambos. Como o carbono do substrato é primário, a reação S_N2 é favorecida.

Equação química 4: Mecanismo da reação S_N2 entre a celulose alcalina e o 2-aminoetil hidrogenossulfato em meio aquoso.



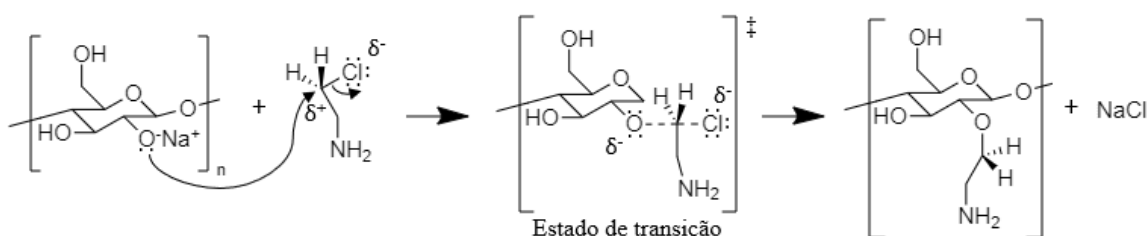
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Após as reações da celulose alcalina com o 2-aminoetil hidrogenossulfato observou-se que a coloração dos produtos reacionais obtidos à 50°C não alterou e à 100°C apresentaram uma cor levemente amarelado. Em seguida, lavou-se os produtos obtidos com água (aproximadamente 400 mL) para retirar o eletrólito solúvel e ajustar o pH para próximo a neutralidade (utilizando fitas de pH verificou-se que após as reações os produtos apresentavam $\text{pH} \cong 10$ e depois da lavagem $\text{pH} \cong 6$).

A equação química 5 ocorre com mecanismo semelhante. A celulose alcalina atua como nucleófilo e o cloridrato de 2-cloroetilamina atua como substrato. O átomo de cloro é eletronegativo, ou seja, atrai a densidade eletrônica para si ficando com carga parcial negativa (δ^-), polarizando a ligação e gerando uma densidade de carga parcial positiva (δ^+) no átomo de carbono que está ligado a ele. Devido a isso, o nucleófilo ataca o carbono com a densidade

de carga parcial positiva do lado oposto ao átomo de cloro, que também é um bom grupo abandonador, e conseqüentemente o átomo de cloro abandona a molécula levando consigo o par de elétrons da ligação covalente C–Cl. Neste caso o carbono do substrato também é primário e a reação S_N2 é favorecida.

Equação química 5: Mecanismo da reação S_N2 entre a celulose alcalina e o cloridrato de 2-cloroetilamina em meio aquoso.



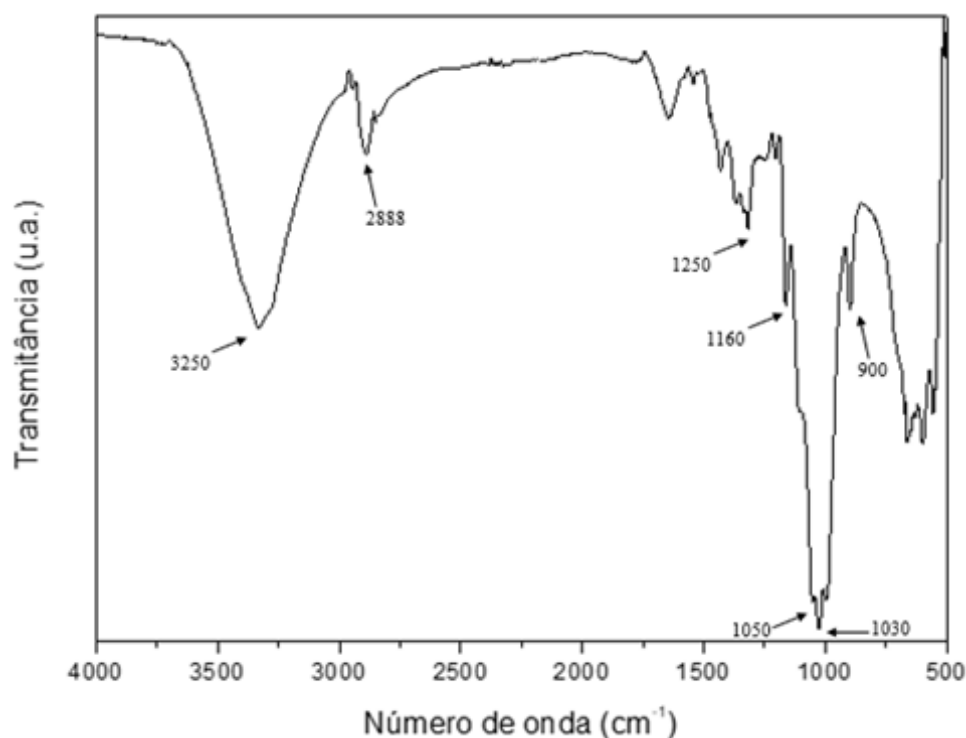
Fonte: Elaborado pelo autor, 2023.

Após as reações da celulose alcalina com o cloridrato de 2-cloroetilamina observou-se que a coloração dos produtos reacionais obtidos à 50°C não alterou e à 100°C apresentaram uma cor levemente amarelado. Logo em seguida, lavou-se o produto com água (aproximadamente 400 mL) para retirar o eletrólito solúvel e ajustar o pH para próximo a neutralidade (utilizando fitas de pH verificou-se que após as reações os produtos apresentavam pH \cong 6-7 e depois da lavagem pH \cong 5-6).

6.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 14 estão representadas as bandas típicas para a celulose no espectro FTIR, onde: em torno de 3500 cm⁻¹ e 3200 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento dos grupos hidroxilas (OH); próximo de 2900 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos assimétricos da ligação C–H do metileno (CH₂); banda em 1430 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento do tipo tesoura do CH₂; em 1320 cm⁻¹ refere-se a flexão dos grupos OH; bandas entre 1200 cm⁻¹ e 1400 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação CH₂ do anel piranose; a região entre 900 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹ de alta absorção são referentes a sinais sobrepostos de estiramento da ligação CH–OH e estiramento da ligação C–O; em 890 cm⁻¹ é referente ao estiramento da ligação glicosídica (FORNARI JUNIOR, 2017; FERREIRA *et al.* 2020; MATHIAS, 2019; MELO *et al.*, 2020; STUART, 2004).

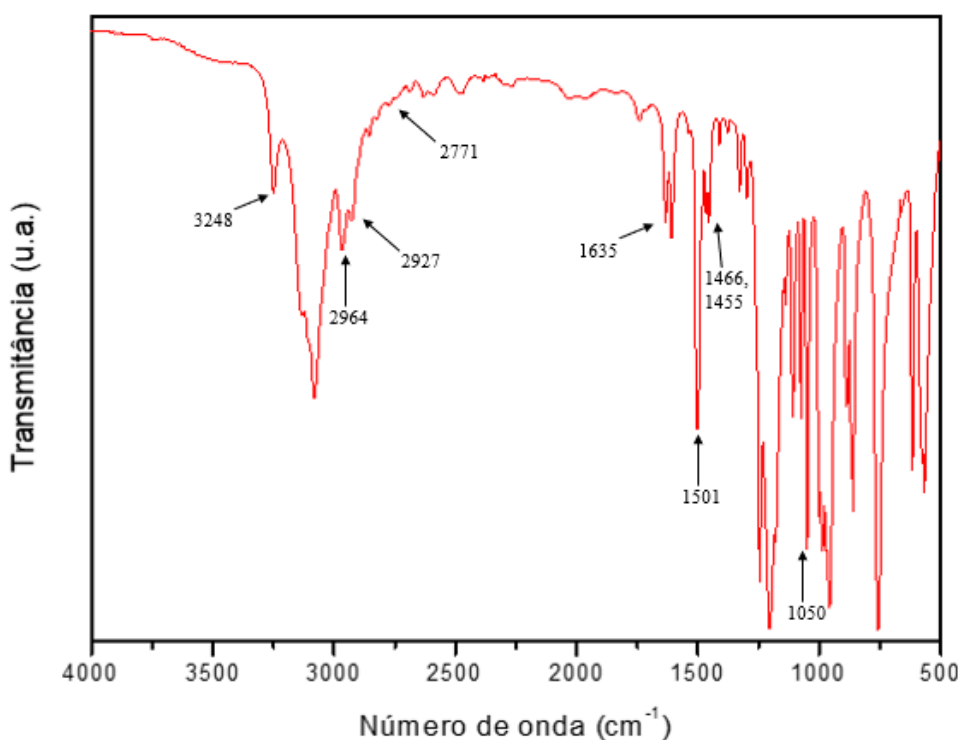
Figura 14: Espectro FTIR das nanofibrilas de celulose.



6.1.1 Modificação via 2-aminoetil hidrogenossulfato

Com o intuito de conhecer as principais bandas vibracionais do reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato, foi obtido o seu espectro FTIR (Figura 15), com destaque para as seguintes bandas: entre 3250 - 3131 cm^{-1} são atribuídas ao grupo amino alifática; em 2967 cm^{-1} e 2927 cm^{-1} são referentes às ligações $\text{CH}_2\text{-CH}_2$; próximo de 2771 cm^{-1} é relacionado ao estiramento da ligação N-CH_2 ; banda de média a forte intensidade entre 1635 - 1609 cm^{-1} é atribuído à deformação angular simétrica no plano da ligação NH_2 ; próximo de 1504 cm^{-1} é referente à deformação angular da ligação N-H ; próximos de 1466 e 1455 cm^{-1} são relacionados a deformação angular da ligação $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$; banda na região entre 1350 - 1000 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-N ; na região entre 1060 - 1040 cm^{-1} é referente à ligação S=O ; na região de 850 - 600 cm^{-1} é atribuído a deformação angular fora do plano da ligação N-H ; próximo de 757 cm^{-1} é pertencente a deformação angular do grupo etila (BARBOSA, 2007; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020).

Figura 15: Espectro FTIR do reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato.



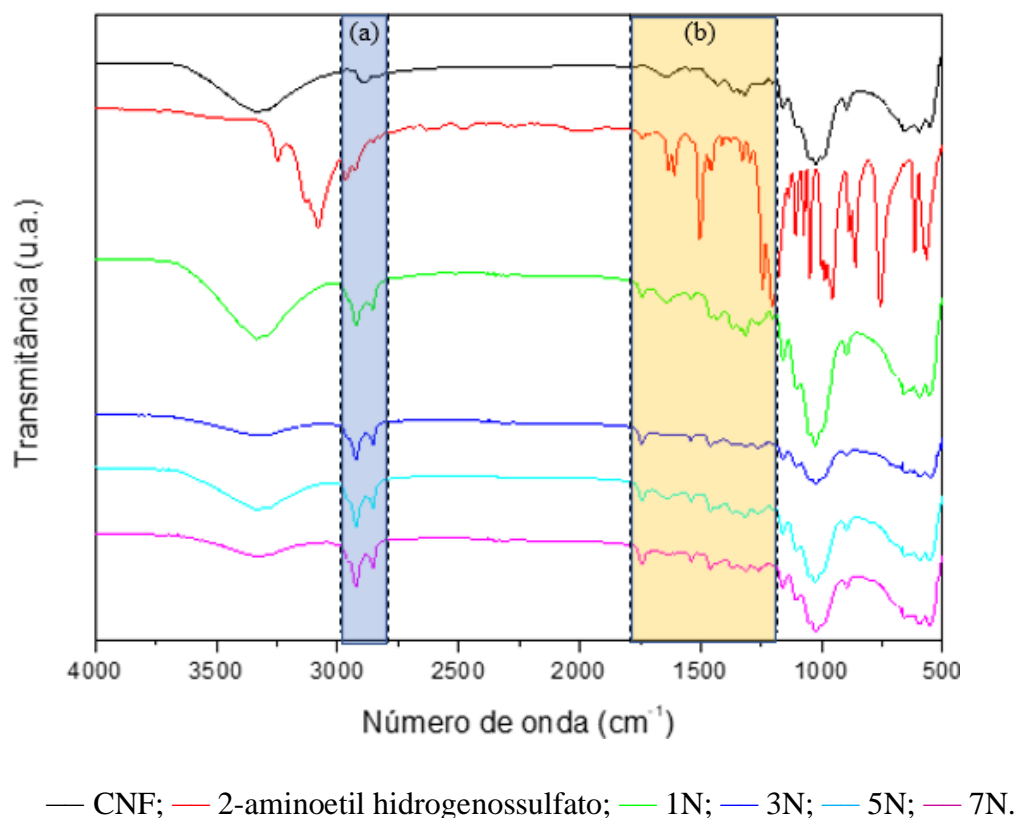
Para a identificação do grupo funcional amina primária alifática, as principais bandas de absorção no infravermelho são: I) A presença de duas bandas de média intensidade, a primeira próximo de 3555 cm^{-1} e a segunda próxima de 3300 cm^{-1} que são atribuídos às vibrações de estiramento, respectivamente, assimétrica (ν_a) e simétrica (ν_s) da ligação N–H. Essas bandas são deslocadas para número de onda maior quando há intensas ligações de hidrogênio. Se a molécula a ser caracterizada também possuir o grupo funcional hidroxila (como é o caso deste trabalho), haverá sobreposição de bandas, o que dificulta a visualização da banda referente ao grupo amina primária já que o grupo hidroxila também é identificada nessa região do espectro (BUENO, 1989; BARBOSA, 2007; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020); II) a presença da banda em 2780 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação N–CH₂ (STUART, 2004); III) A presença de uma banda de média a forte intensidade na região de $1640 - 1550\text{ cm}^{-1}$ atribuída a deformação angular no plano (δ) da ligação H–N–H, movimento do tipo “tesoura” (BUENO, 1989; BARBOSA, 2007; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005); IV) O aparecimento de uma banda na região de $1350 - 1000\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao estiramento da ligação C–N. Esta banda é difícil de visualizar devido ao éter alifático presente na molécula da celulose também possuir banda de $\nu\text{C–O}$ na mesma faixa de absorção. Entretanto, a variação de intensidade dessa banda é um

indicativo da presença de novos grupos éteres na molécula; V) A banda de absorção na região de 1220 - 1020 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento da ligação C–N de aminas alifáticas. Porém, são bandas fracas e de difícil identificação (BUENO, 1989; BARBOSA, 2007; STUART, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020); e VI) banda de baixa intensidade na faixa de 850 - 600 cm^{-1} é atribuído a deformação angular fora do plano (γ) da ligação N–H (BARBOSA, 2007; PAIVA, 2010; STUART, 2004; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020).

Os espectros das reações realizadas sob atmosfera de oxigênio estão presentes no Anexo 1. Não se observa alteração significativas entre os espectros das amostras modificadas sob atmosfera de oxigênio com a amostra não modificada, sendo um indicativo que a reação não foi exitosa. Esse fato pode ser atribuído a presença de oxigênio na reação de modificação, que oxida o grupo amina.

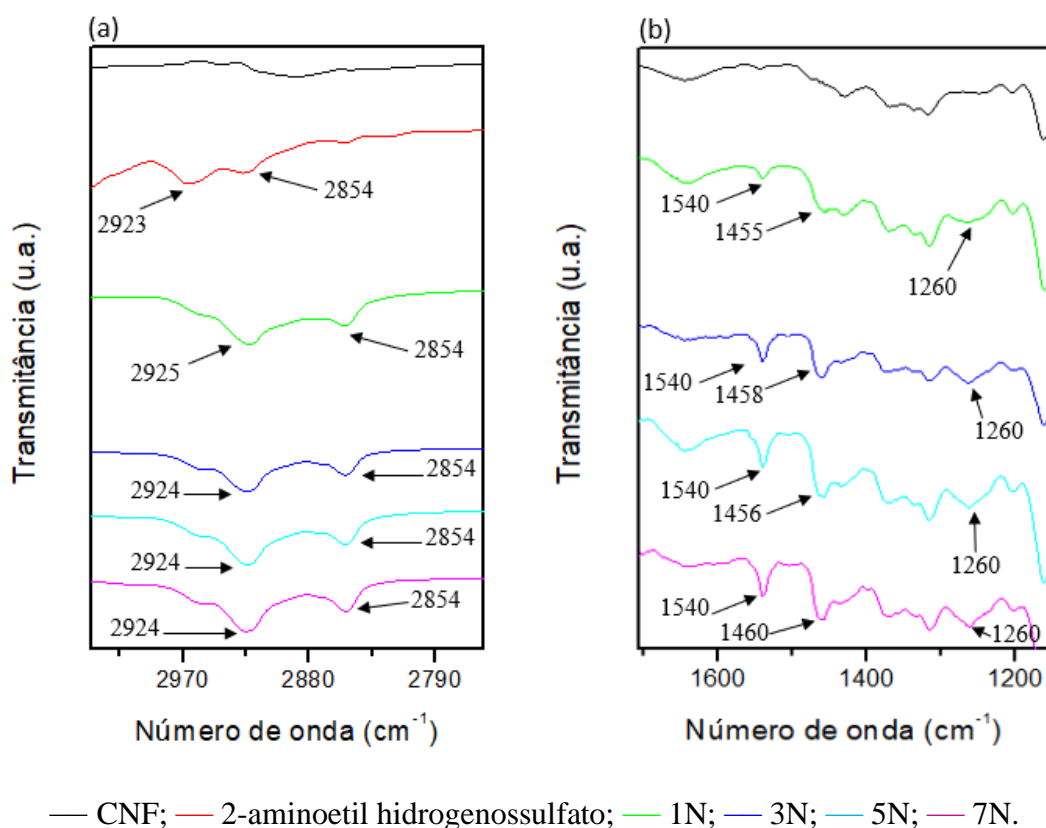
Em decorrência, as reações foram refeitas sob atmosfera de nitrogênio (gás inerte) e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 16. Para melhor visualização, os espectros foram expandidos na região (a) e (b), respectivamente, e estão apresentados na Figura 17(a), (b).

Figura 16: Espectros FTIR das amostras.



Na Figura 17(a) um dos indícios do sucesso da reação pode ser atribuído ao aumento de intensidade devido ao grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ enxertado nas CNFs. As bandas ligeiramente abaixo de 3000 cm^{-1} e próximo de 2850 cm^{-1} são referentes ao estiramento $\nu_{as}\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ respectivamente, de carbono sp^3 (BUENO, 1989; BARBOSA, 2007; CHEN, 2021; MELO *et al.*, 2020; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVA; SILVA, 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020). Já na Figura 17(b) o surgimento da banda de baixa intensidade em 1540 cm^{-1} é referente a deformação angular do grupo $\delta\text{N-H}$ (BARBOSA, 2007; PAVIA *et al.*, 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005); há um aumento considerável na banda em aproximadamente 1460 cm^{-1} que é referente a deformação angular no plano (tesoura) do grupo δCH_2 (BARBOSA, 2007; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Em de 1260 cm^{-1} há um surgimento de banda suave que pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-N (ausente na CNF pura) (BUENO, 1989; PEREIRA, 2019; SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

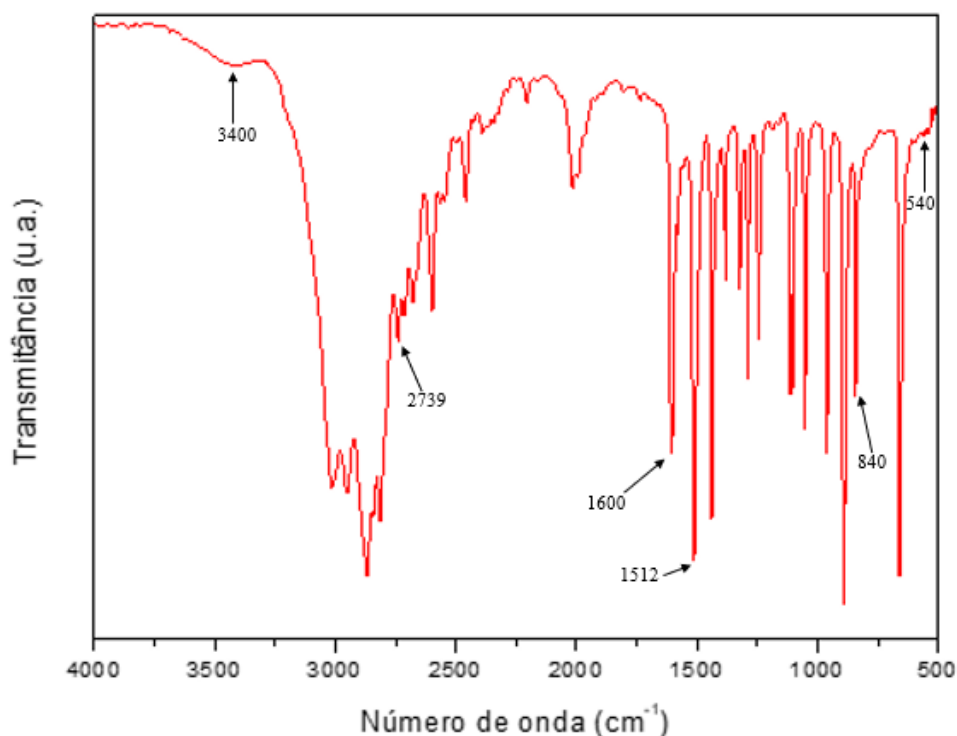
Figura 17: Espectros FTIR em escala expandida na região (a) e (b).



6.1.2 Modificação via 2-cloroetilamina

Após a determinação das melhores condições experimentais para o sistema utilizando o reagente hidrogenossulfato fez-se algumas reações utilizando o reagente haleto orgânico. Adotando a mesma estratégia da reação anterior, primeiro obteve o espectro FTIR do reagente do cloridrato de 2-cloroetilamina (Figura 18).

Figura 18: Espectro FTIR do reagente cloridrato de 2-cloroetilamina.

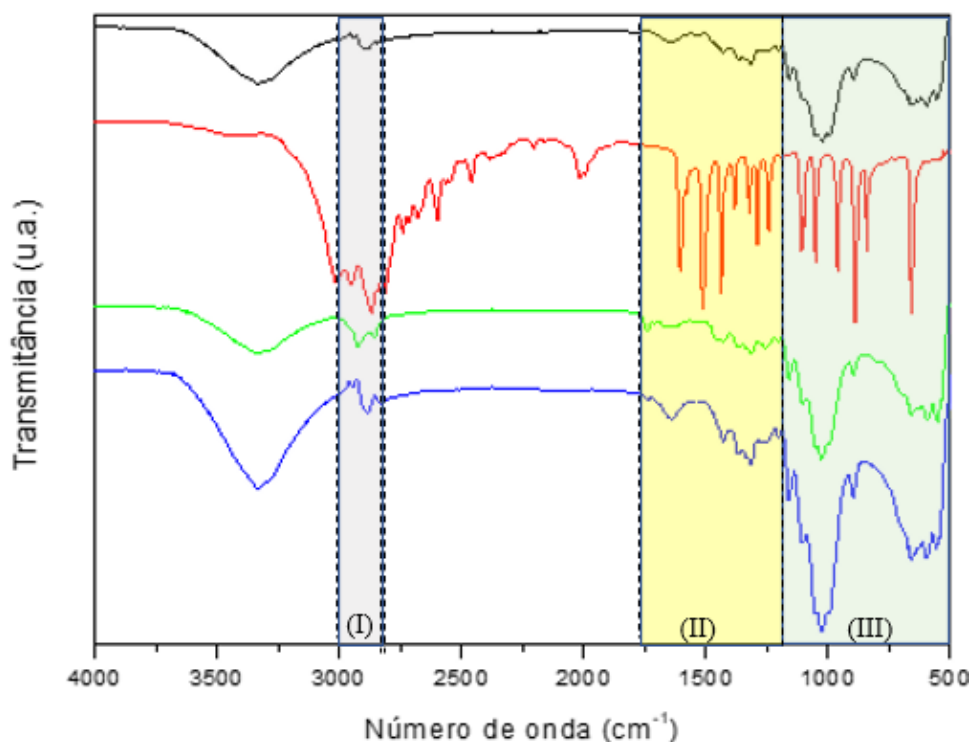


A banda próximo de 3400 cm^{-1} são atribuídas ao grupo amino alifática; em 3015 , 2952 , 2868 e 2842 cm^{-1} são relacionadas às ligações C–H alifáticos; próximo de 2739 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação N–CH₂; banda de média a forte intensidade em 1603 cm^{-1} é atribuído à deformação angular simétrica no plano da ligação NH₂; próximo de 1512 cm^{-1} é atribuído a deformação angular da ligação N–H; banda na região entre $1350 - 1000\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento da ligação C–N; na região de 890 cm^{-1} é atribuído a deformação angular fora do plano da ligação N–H; na região de $800 - 540\text{ cm}^{-1}$ é referente a deformação da ligação C–Cl (BARBOSA, 2007; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020).

Na Figura 19 estão apresentados os espectros no infravermelho da CNFs sem modificação, do reagente eterificante e das CNFs modificadas. Os resultados obtidos podem

ser observados nos espectros expandidos na região (I), (II) e (III), respectivamente, Figuras 20(I), (II) e (III).

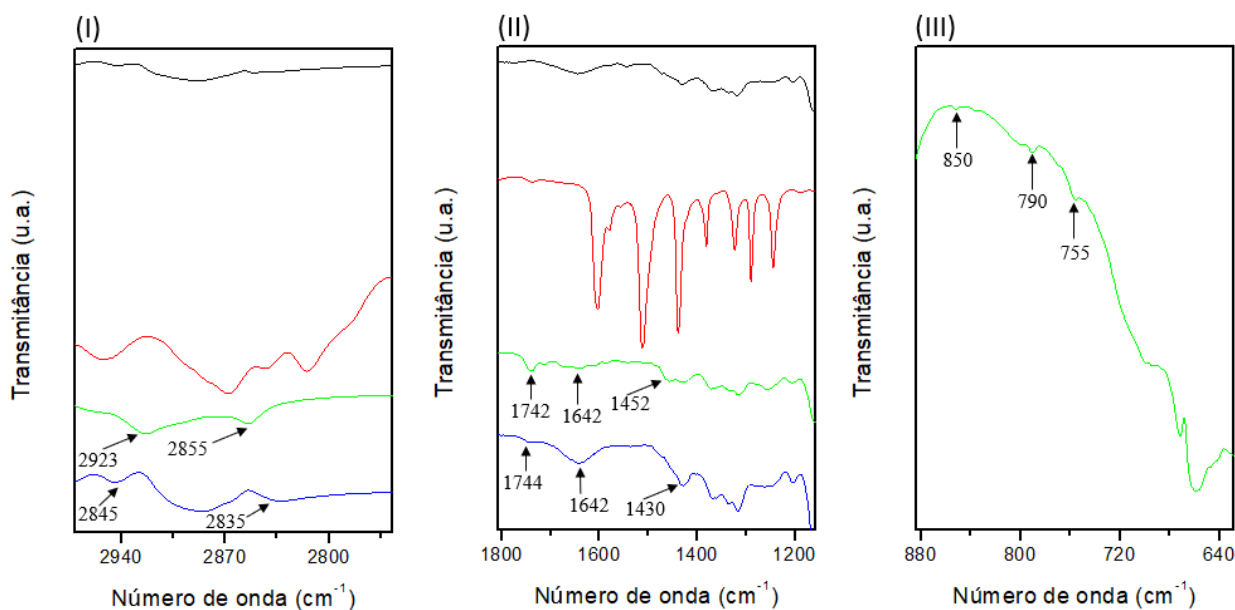
Figura 19: Espectros FTIR das amostras.



— CNF; — Cloridrato de 2-cloroetilamina; — HO3N; — HO7N.

Na figura 20(I) a modificação da celulose é sugerida pelo aumento de intensidade em ambas amostras (HO3N e HO7N) devido ao grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ inserido, onde as bandas ligeiramente abaixo de 3000 cm^{-1} e próximo de 2850 cm^{-1} são referentes, respectivamente, ao estiramento $\nu_{as}\text{CH}_2$ e $\nu_s\text{CH}_2$ de carbono sp^3 (BUENO, 1989; BARBOSA, 2007; CHEN, 2021; MELO *et al.*, 2020; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVA; SILVA, 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2020). Já na Figura 20(II) observa-se as respectivas bandas destacadas pelas setas: a banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} é referente ao dobramento da ligação N-H; as bandas de média intensidade na região de 1450 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular no plano (movimento tipo tesoura) do grupo metileno (BARBOSA, 2007; PAVIA *et al.*, 2010; STUART, 2004; SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Em 1250 cm^{-1} observa-se uma leve saliência que é referente a ligação C-N (BUENO, 1989; PEREIRA, 2019; SILVERSTAIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), no espectro referente as CNFs não modificada não há essa saliência.

Figura 20: Espectros FTIR em escala expandida da região (I), (II) e (III).



— CNF; — Cloridrato de 2-cloroetilamina; — HO3N; — HO7N.

Ao expandir o espectro da amostra HO3N na região entre $900 - 550 \text{ cm}^{-1}$ observa-se as respectivas bandas destacadas pelas setas na Figura 20(III) em: 850 , 790 e 750 cm^{-1} que podem ser atribuídas as deformações angulares fora do plano do tipo balanço (*wagging*), torção (*twisting*) da ligação NH_2 e do tipo balanço (*wagging*) da ligação N-H , respectivamente (BARBOSA, 2007; STUART, 2004).

Devido as bandas referentes ao grupo amina não serem de fácil visualização nos espectros de FTIR foi feito a titulação potenciométrica que é uma técnica mais apropriada e sensível.

6.2 Titulação potenciométrica

As curvas das titulações potenciométricas para as amostras de CNF antes e após as reações de modificação química com os reagentes eterificantes 2-aminoetil hidrogenossulfato e cloridrato de 2-cloroetilamina são apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Figura 21: Curvas de titulações potenciométricas das amostras: CNF sem modificar e modificada com o reagente eterificante 2-aminoetil hidrogenossulfato.

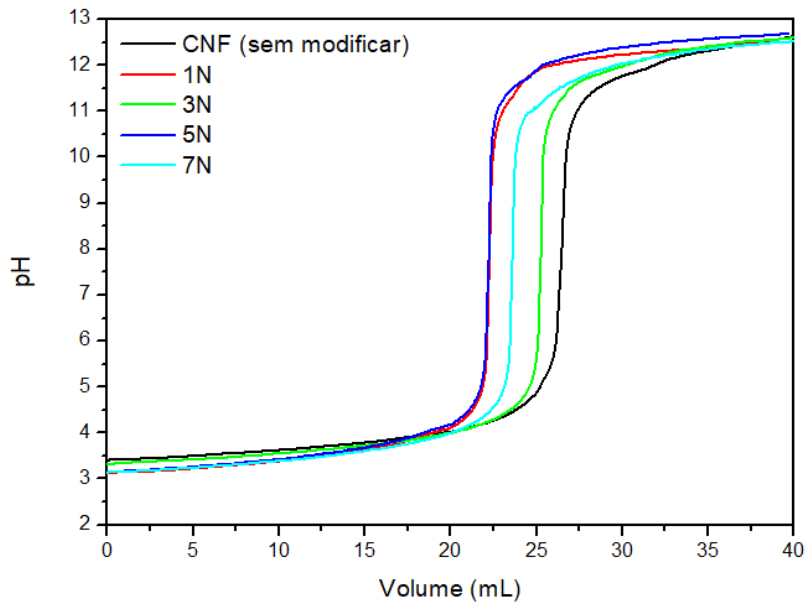
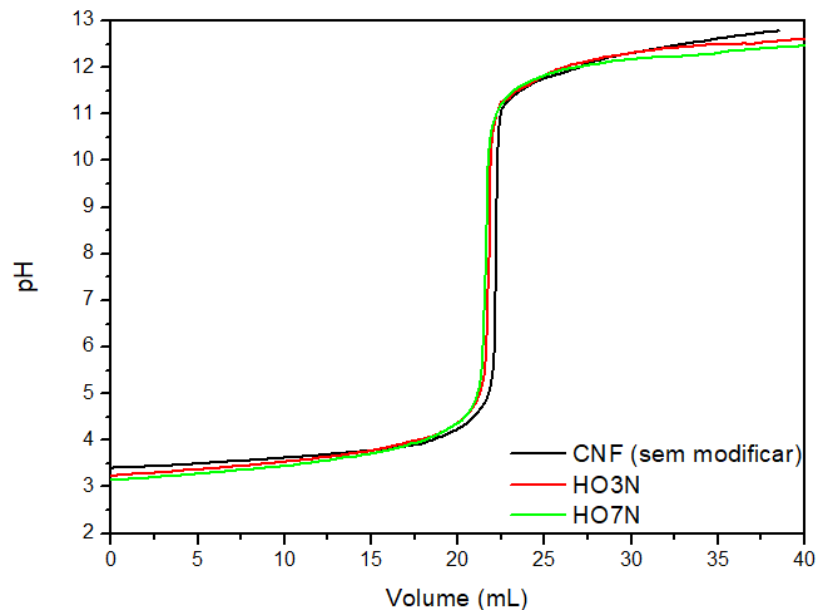


Figura 22: Curvas de titulações potenciométricas das amostras: CNF sem modificar e modificada com o reagente eterificante cloridrato de 2-cloroetilamina.



O percentual de nitrogênio (%N) nas CNFs foi obtido utilizando a equação 4 e estão apresentados na Tabela 5 (FAN *et al.*, 2016; OLIVEIRA, 2012).

$$\%N = \frac{C_0 \cdot \Delta V \cdot 16}{m_0} \cdot 100$$

Equação 4

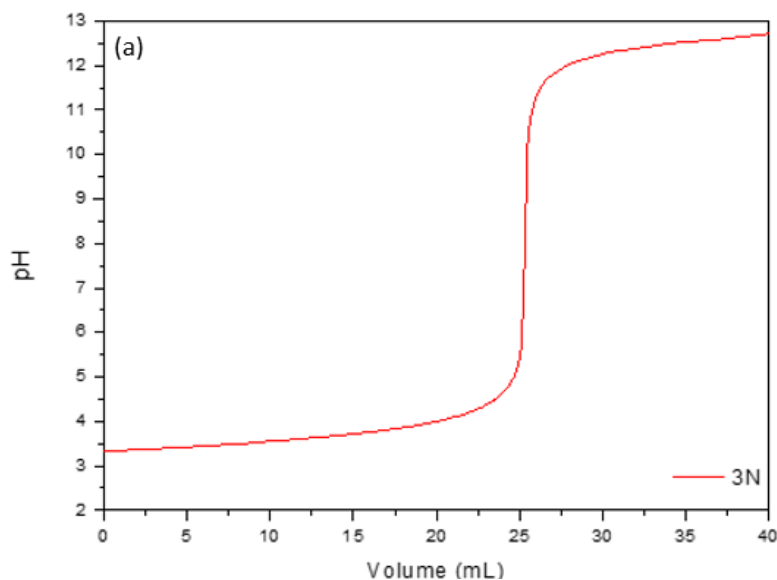
Onde C_0 é a concentração da solução padronizada de hidróxido de sódio; $\Delta V = V_2 - V_1$, V_1 é referente ao volume onde ocorre o primeiro ponto de inflexão e o V_2 é o volume onde ocorre o segundo ponto de inflexão; e m_0 é a massa de CNF modificada.

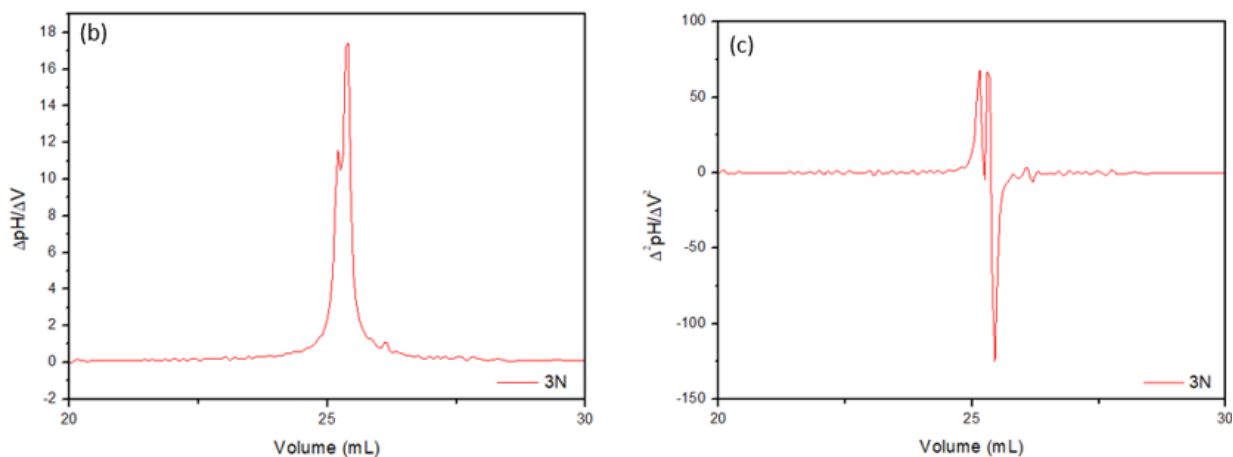
Tabela 5: Percentual de nitrogênio presente nas CNFs modificadas.

Amostra	%N
1N	0,012
3N	0,041
5N	0,026
7N	0,028
HO3N	0,021
HO7N	0,031

Nas Figuras 23(a), (b) e (c) estão representadas a curva da titulação potenciométrica e as respectivas curvas da primeira e segunda derivada para a amostra 3N (que apresentou melhor resultado de percentual de grupo amino para o reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato); ambos com escala expandida para facilitar a visualização dos pontos máximos e dos pontos que cruzam o zero, respectivamente.

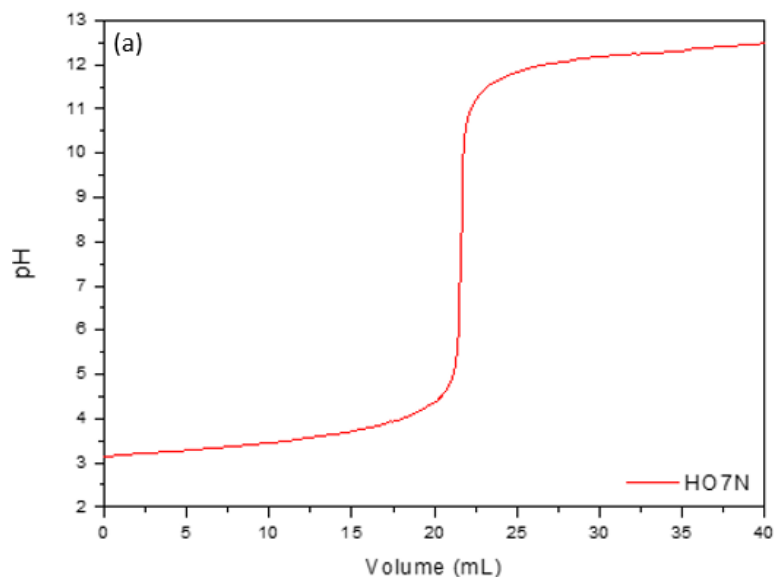
Figura 23: Curva de titulação potenciométrica da amostra 3N (a), curva da primeira (b) e da segunda derivada (c).

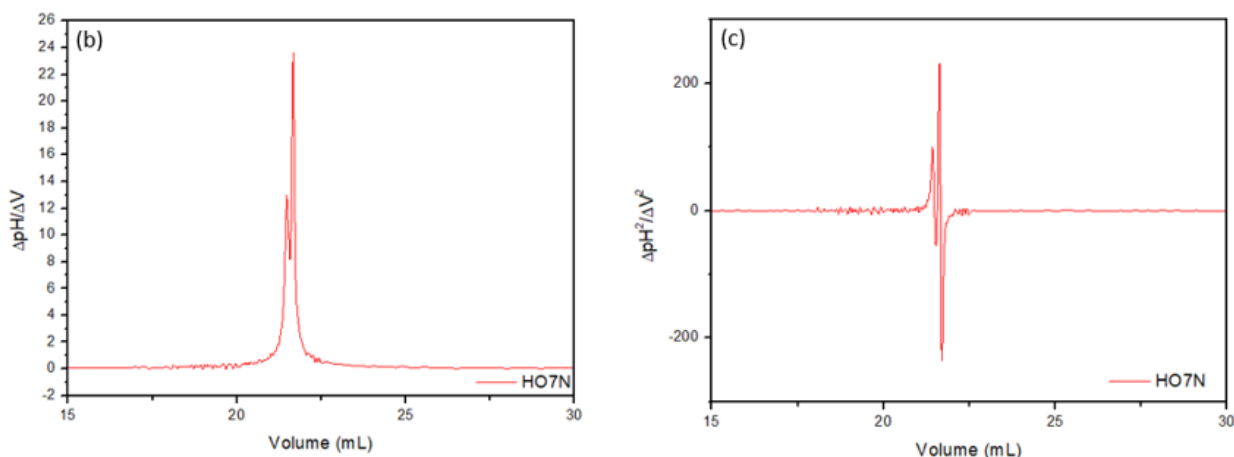




Nas Figuras 24(a), (b) e (c) estão representadas a curva da titulação potenciométrica e as respectivas curvas da primeira e segunda derivada para a amostra HO7N (que apresentou melhor resultado de percentual de grupo amino para o reagente cloridrato de 2-cloroetilamina); ambas com escala expandida para facilitar a visualização dos pontos máximos e dos pontos que cruzam o zero, respectivamente. As curvas da primeira e segunda derivada para as outras amostras constam no Anexo 2.

Figura 24: Curva de titulação potenciométrica da amostra H7ON (a), curva da primeira (b) e da segunda derivada (c).





Tanto para as curvas das titulações potenciométrica obtidas para as amostras de CNFs modificadas com o reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato como para as curvas do reagente cloridrato de 2-cloroetilamina, o primeiro ponto de inflexão corresponde à titulação do excesso do ácido clorídrico presente na solução e o segundo ponto de inflexão corresponde à titulação do grupo amino protonado que foi inserida nas CNFs, ou seja, o primeiro ponto de inflexão indica a quantidade de hidróxido de sódio utilizada para neutralizar os íons H_3O^+ provenientes do ácido clorídrico da solução e o segundo ponto de inflexão indica a quantidade de hidróxido de sódio utilizada para neutralizar o NH_3^+ . A diferença de volume (ΔV) entre os dois pontos de inflexões corresponde a quantidade de ácido clorídrico necessário para protonar o grupo amino (FAN *et al.*, 2016; GENCO, 2013; OLIVEIRA, 2012; PAHIMANOLIS *et al.*, 2011; PEREIRA 2019).

A partir dos percentuais do grupo amino obtidos pela titulação, é possível estimar o grau de substituição (GS) através da equação 5 (AKHLAGHI *et al.*, 2015). O GS indica a proporção de grupos hidroxilas que são substituídos por unidade de glicose após a reação, ou seja, avaliar se os grupos amins foram introduzidas nas CNFs.

$$GS = \frac{MM \text{ glicose} \cdot \% \text{ nitrogênio}}{100 \cdot MM \text{ nitrogênio} - (MM \text{ grupo substituinte} \cdot \% \text{ nitrogênio})} \quad \text{Equação 5}$$

Onde MM glicose é a massa molar do monômero da glicose ($162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), %nitrogênio é o teor de nitrogênio determinado pela titulação (Tabela 5), MM nitrogênio é a massa molar no nitrogênio ($14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), MM grupos substituinte é a massa molar do grupo substituinte $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ($44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) introduzido nas CNFs e obteve-se os seguintes valores apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Grau de substituição.

Amostra	GS
1N	0,001
3N	0,004
5N	0,003
7N	0,003
HO3N	0,002
HO7N	0,003

Os valores do GS e o %N para as reações em que grupos amino são introduzidos na cadeia de nanocelulose são baixos conforme relatados por Jakubovic (1959), Fillpponen; Sadeghifar; Argyropoulos (2011), Pahimanolis *et al.* (2011), Genco (2013), Akhlaghi *et al.* (2015), Fan *et al.* (2016) (Tabela 7) e outras literaturas. Porém, os GS e %N do presente trabalho apresentaram valores bem inferiores do esperado que pode ser atribuído a distribuição desigual das funcionalidades ou as reações colaterais (competição entre o solvente em excesso com as hidroxilas pelo reagente eterificante) ou ao impedimento estérico entre os reagentes envolvidos na reação.

Tabela 7: GS e %N de modificações de celulose que inserem grupos amino.

GS	%N	Referências
-	0,09 - 1,59	Jakubovic (1959)
-	0,79	Fillpponen; Sadeghifar; Argyropoulos (2011)
0,013 - 0,014	0,24 - 0,26	Pahimanolis <i>et al.</i> (2011)
0,110	0,90	Akhlaghi <i>et al.</i> (2015)
0,178 - 0,418	1,01 - 3,45	Fan <i>et al.</i> (2016)

6.3 Difração de raios X (DRX)

A análise dos difratogramas geraram um vale em aproximadamente 18° (associado a região amorfa) e um pico de intensidade entre 22° e 23° (associado a região cristalina e amorfa) indicando que a celulose apresenta uma estrutura cristalina do tipo I. Sendo assim, para determinar o índice de cristalinidade das amostras de CNFs antes e após a reação de modificação química utilizou o método de Segal (equação 2) relacionando o pico de intensidade máxima e o vale adjacente dos difratogramas da Figura 25 para as amostras modificadas com o reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato e Figura 26 para o reagente cloridrato de 2-cloroetilamina, respectivamente (CÉSAR, 2013; FERREIRA *et al.*, 2020; JUNIOR DE MENEZES, 2007; MATHIAS *et al.*, 2022).

Figura 25: Difratogramas de raios-X da CNF antes e após as reações de modificação química com o reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato.

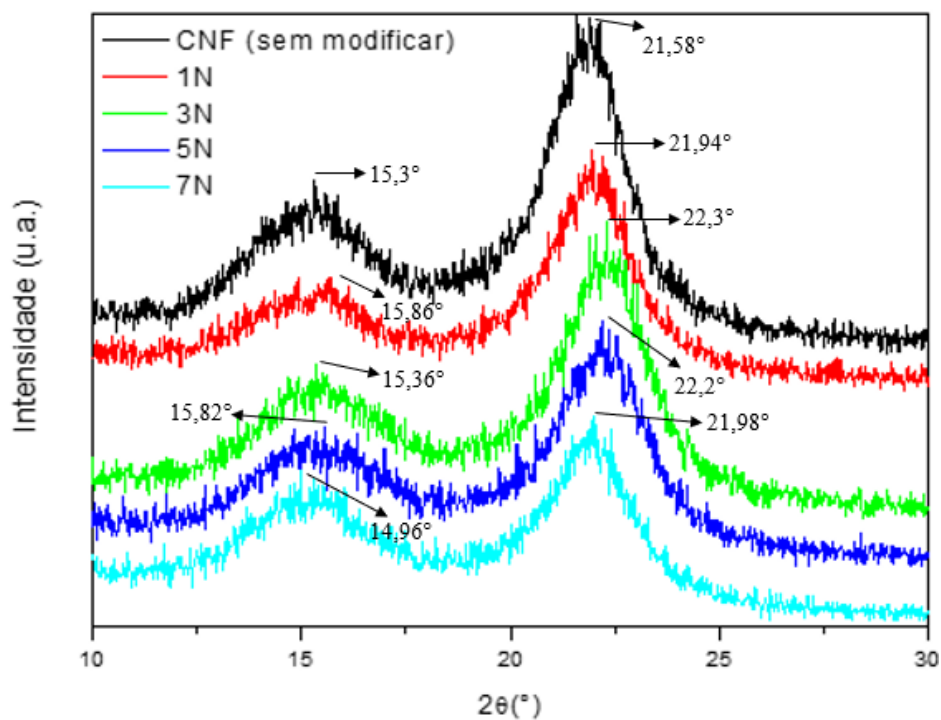
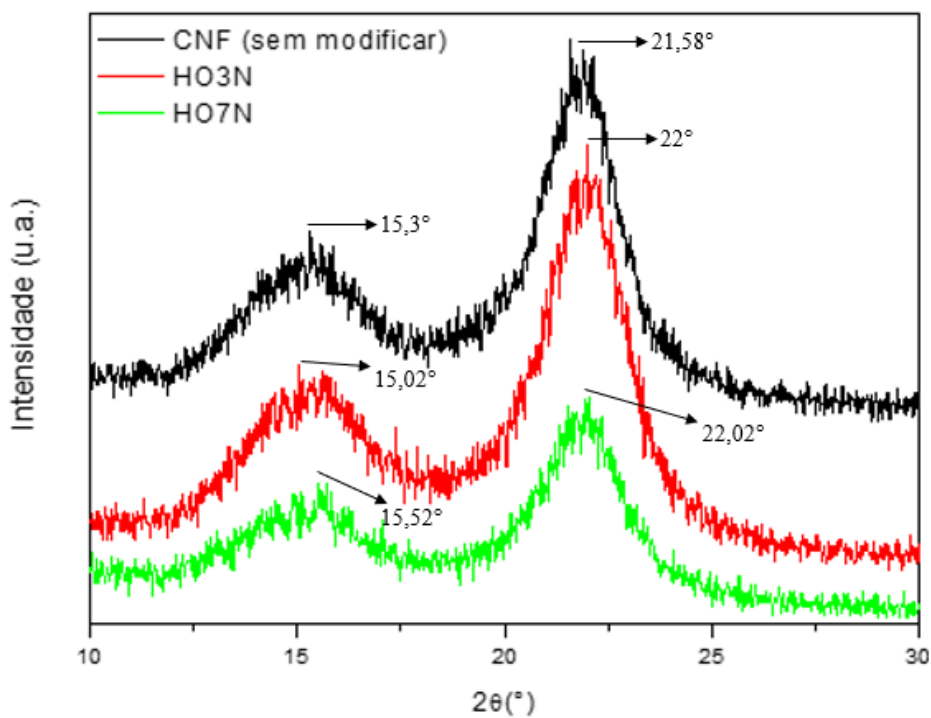


Figura 26: Difratogramas de raios-X da CNF antes e após as reações de modificação química com o reagente cloridrato de 2-cloroetilamina.



Após a interpretação dos difratogramas, observa-se que a estrutura semicristalina foi preservada, porém, houve uma diminuição da cristalinidade com o aumento do tempo e da temperatura da reação de modificação química. A presença do grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ inserida na nanocelulose também diminui a cristalinidade, ou seja, aumenta o grau da desordem das cadeias por ser um grupo mais volumoso que a hidroxila (CÉSAR, 2013; JUNIOR DE MENEZES, 2007; MATHIAS *et al.*, 2022). O decréscimo do índice de cristalinidade pode ser atribuído também ao processo de intumescimento, que ocorre em diferentes solventes tanto em meio ácido com em básico. A extensão deste processo depende do solvente, bem como da natureza da amostra de celulose (ESAU, 1974) e se levado ao extremo pode levar a completa dissolução da celulose, desintegrando a fase cristalina das fibras de celulose e, neste caso, das CNFs (D'ALMEIDA, 1988). O aumento da desordem das nanofibrilas podem ser visualizadas nas imagens de AFM (nas páginas 55 e 56). Os resultados dos índices de cristalinidade estão apresentados na Tabela 8.

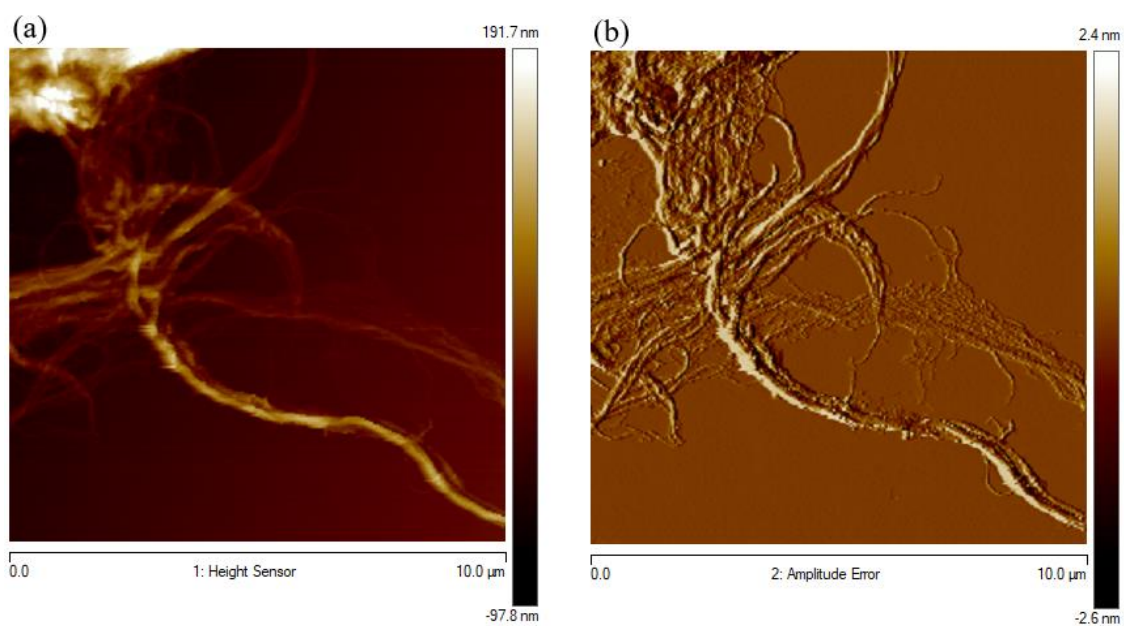
Tabela 8: Índice de cristalinidade das amostras.

Amostra	2 θ (°)		Índice de Cristalinidade (%)
	Mínimo	Máximo	
CNF	18,16	21,58	80,77
1N	18,53	21,94	80,27
3N	18,86	22,30	77,47
5N	18,38	22,20	74,83
7N	18,96	21,98	71,77
HO3N	17,56	22,00	78,97
HO7N	18,90	22,02	77,60

6.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Primeiramente, caracterizou a amostra não modificada para verificar a morfologia antes da reação química (Figura 27). Como observado anteriormente na Figura 3 as CNFs observadas têm o aspecto esperado, são flexíveis e alongadas.

Figura 27: Micrografia de AFM da amostra original: (a) altura (b) amplitude.



Posteriormente, caracterizou as amostras modificadas o com melhor percentual de nitrogênio para ambos reagentes eterificantes: 3N (Figura 28) e HO7N (Figura 29).

Figura 28: Micrografia de AFM da amostra 3N: (a) altura (b) amplitude.

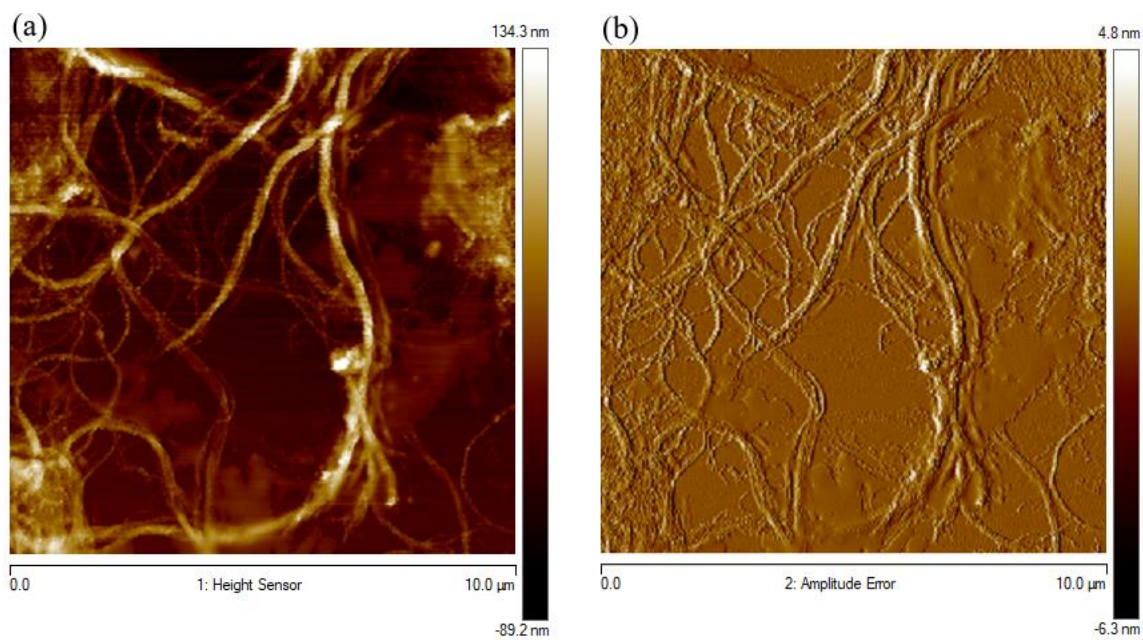
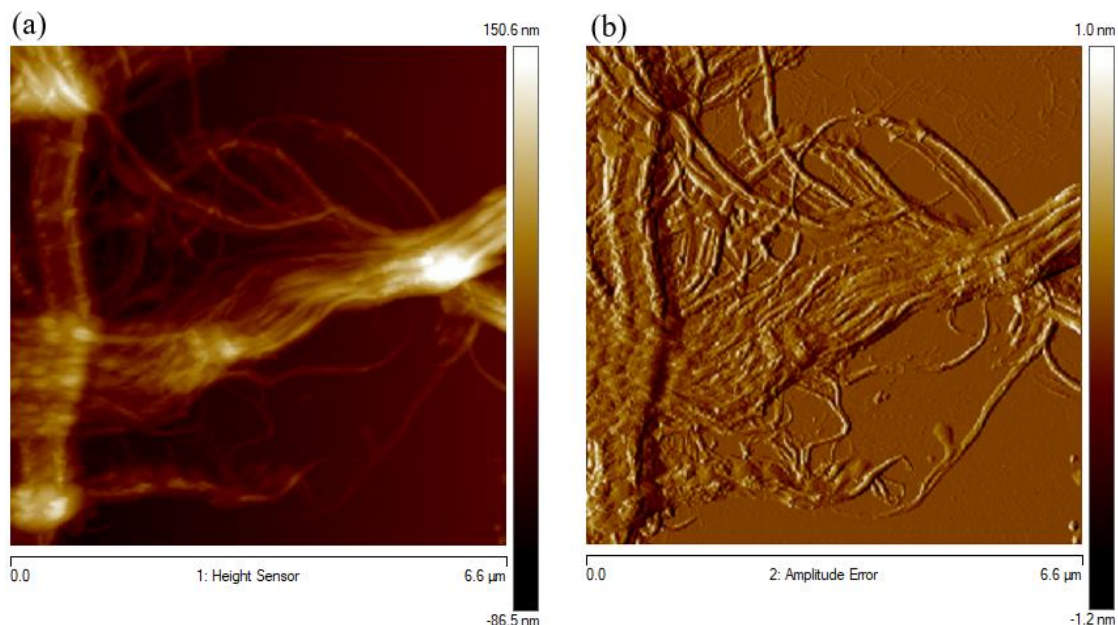


Figura 29: Micrografia de AFM da amostra HO7N: (a) altura (b) amplitude.



Comparando-se as imagens das amostras antes e após as reações de modificação química, observa-se que as CNFs foram desfibriladas, ou seja, estão mais dispersas sendo um indicativo que a inserção está influenciando na intensidade das ligações de hidrogênio devido a presença de grupos CH_2 na cadeia polimérica, proporcionando uma melhor dispersão que a amostra original.

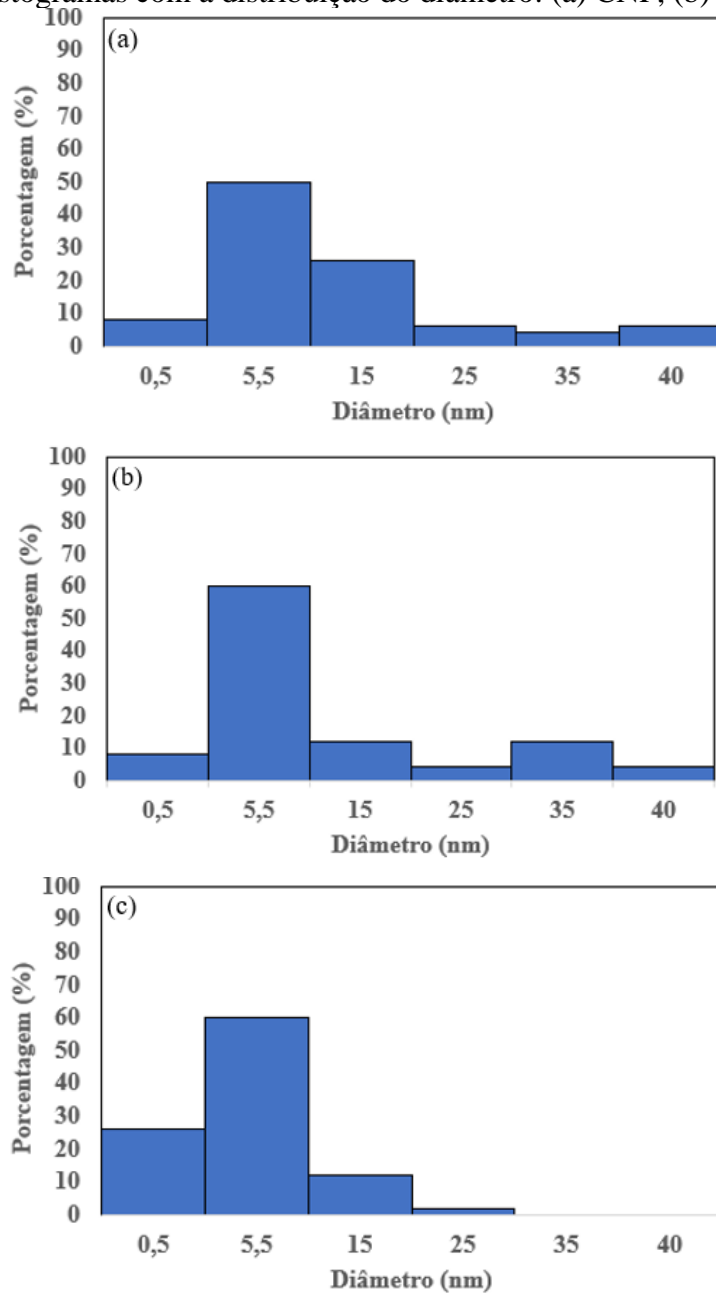
Utilizando-se o *software NanoScope Analysis*, calculou-se o diâmetro das nanofibrilas, obtendo-se os seguintes resultados: para a amostra original os valores estão entre 0,31 - 63,53 nm, para a amostra 3N os valores estão entre 0,19 - 44,15 nm e para a amostra HO7N os valores estão entre 0,11 - 21,41 nm. Sendo assim, constou-se que também houve uma diminuição do diâmetro das nanofibrilas após as reações de modificação química que pode ser atribuído a eficiência do processo de desfibrilação corroborando com o indicativo da redução da intensidade das ligações de hidrogênio entre as CNFs (Tabela 9).

Tabela 9: Distribuição dos diâmetros das CNFs.

Diâmetro (nm)	Frequência (%)		
	Original	3N	HO7N
< 1	8	8	26
1 - 10	50	60	60
10 - 20	26	12	12
20 - 30	6	4	2
30 - 40	4	12	-
> 40	6	4	-

Construiu-se um histograma com os valores medidos dos diâmetros das nanofibrilas para as respectivas amostras (Figura 30).

Figura 30: Histogramas com a distribuição do diâmetro: (a) CNF, (b) 3N, (c) HO7N.



Vale ressaltar que a morfologia das nanofibrilas variam dependendo da fonte da celulose e com o método de obtenção utilizado (ALVES LIMA, 2020; DUFRESNE, 2019; JASMANI; THIELEMANS, 2018; NECHYPORCHUCK; BELGACEN; BRAS, 2016). Segundo Dufresne (2019) o diâmetro das CNFs pode variar entre 2 – 100 nm.

Outras micrografias das amostras estão apresentadas no Anexo 3.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho reproduziu um artigo sobre trocadores aniônicos à base de celulose publicado na revista *Nature* em 1959. No qual buscou seguir as condições experimentais adotadas pelo autor utilizando nanofibrilas de celulose, já que o mesmo utilizou celulose de madeira purificada e folha de celulose. Sendo assim, primeiramente as reações de modificação química foram realizadas sob atmosfera de oxigênio presente no ar e através dos resultados obtidos pela técnica de FTIR não houve indicativo de sucesso da reação de modificação química, ou seja, não encontrou bandas características da modificação química.

As reações de modificação química foram refeitas sob atmosfera de nitrogênio (gás inerte) para investigar a influência da atmosfera na reação. Após os resultados obtidos da técnica de FTIR houve indícios que a reação de modificação química teve êxito devido ao aumento de intensidade das bandas dos grupos metilênicos e do surgimento de bandas menos intensas atribuídas ao grupo amino; ou seja, as reações de modificação química realizadas sob atmosfera de oxigênio provavelmente não obtiveram sucesso devido ao gás oxigênio presente no meio reacional ter oxidado o grupo amino.

Para corroborar os resultados obtidos pela técnica de FTIR foi feito a titulação potenciométrica, em que foi possível calcular o percentual de nitrogênio inserido nas CNFs e o grau de substituição. Constatou-se que os melhores resultados do percentual de nitrogênio e do grau de substituição ocorreu nas reações com maior temperatura e tempo de reação. Geralmente a eficiência e a velocidade das reações são favorecidas com o aumento da temperatura e do tempo de reação. No entanto, se a temperatura e o tempo de reação aumentar muito, pode decompor as cadeias poliméricas. Sendo assim, a melhor condição experimental para a modificação química com o reagente 2-aminoetil hidrogenossulfato foi a reação de 2 horas à 50°C e para o reagente cloridrato de 2-cloroetilamina foi a reação de 2 horas à 100°C (para ambos é necessário realizar as reações em atmosfera inerte).

Através da técnica de DRX verificou-se que os índices de cristalinidade diminuíram com o aumento da temperatura e do tempo da reação de modificação química. A diminuição da cristalinidade pode ser explicada devido a presença do grupo volumoso inserido nas CNFs influenciar na intensidade das ligações de hidrogênio da cadeia polimérica, tornando as fibrilas mais dispersas, o que pode ser observado pelas micrografias de AFM.

Ao analisar a morfologia das CNFs através das micrografias de AFM constatou-se que houve uma diminuição do diâmetro das nanofibrilas após as reações de modificação química

que pode ser atribuído a eficiência do processo de desfibrilação corroborando com o indicativo da redução da intensidade das ligações de hidrogênio entre as CNFs.

8 PRÓXIMAS ETAPAS

- Verificar a influência da estequiometria e base na reação de modificação química das CNFs;
- Realizar outras técnicas de caracterizações químicas (ressonância magnética nuclear, análise termogravimetria, análise elementar e outras);
- Através do *software* gratuito *GNU Octave* avaliar as interações e os efeitos das variáveis e posteriormente, gerar o gráfico de superfície de respostas e de contorno para compreender o comportamento da reação de modificação química;
- Verificar a capacidade de remoção de corantes/pigmentos e metais pesados.

REFERÊNCIAS

AKHLAGHI, Seyedeh Parinaz; *et al.* Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization. *Carbohydrate Research*. v. 409, p. 48-55, 2015. DOI: 10.1016/j.carres.2015.03.009.

AL-NAJI, Majd.; SCHLAAD, Helmut.; ANTONIETTI, Markus. New (and old) monomers from biorefineries to make polymer chemistry more sustainable. *Macromolecular Rapid Communications*. (2020) 2000485. DOI: 10.1002/marc.202000485.

ALVES LIMAS, Mario Henrique. Obtenção de nanocelulose a partir da funcionalização de celulose por oxipropilação. 2020. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*, Sorocaba/SP.

ANIRUDHAN, T. S.; JALAJAMONY, S. Cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the extraction of arsenic (V) from aqueous media. *Journal of Environmental Management*. v. 91. n. 11. 2010. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.05.019.

ATALLA, Rajai H.; VANDERHART, David L. Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms. *Science*, v. 223. pág. 283-285. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.223.4633.283>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. *Princípios da Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Editora UFV. p. 189. 2007.

BERNARDES FILHO, Rubens; MATTOZO, Luiz Henrique Capparelli. Microscopia de força atômica. In: CANEVAROLO, Sebastião Vicente Jr. (Coord.). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2003. p. 201.

BOTARO, Vagner Roberto. *et al. A desconstrução dos tecidos vegetais e possibilidades atuais de produção de novos materiais*. Goiânia, GO. Editora Espaço Acadêmico, 2019. Disponível em: <http://www.ppgcm.ufscar.br/arquivos/adesconstrucao_ebook16_12.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2023.

BUENO, Willie Alves. *Manual de espectroscopia vibracional*. 1. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 1989. p. 210-218.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião. Vicente. *Técnicas de caracterização de polímeros*. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2003.

CÉSAR, Natália Reigota. Nanocompósito de acetato de celulose reforçado com *whiskers* extraído da macrófita *Typha domingensis*. 2013. 174 f. (Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*, Sorocaba/SP.

CHAMAS, Ali. *et al.* Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06635.

COSCIONE, Aline. Renée; FALCÃO, Audrey de Arruda; ANDRADE, João Carlos de. O uso gráfico de resíduos no modelamento de dados químicos. *Revista Chemkeys*. n. 5. Campinas,

2006. Disponível em:
<<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9616/5036>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

D'ACIerno, Francesco. *et al.* Thermal degradation of cellulose filaments and nanocrystals. *Biomacromolecules*. v. 21, n. 8, jul. 2020. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c00805.

D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero. *Celulose e papel: tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2. ed. v. 1. São Paulo: IPT-SENAI, 1988. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/artigos/1988_Livro_IPT+SENAI+Celulose+Papel_Vol.01.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2023.

DAUD, Jannah B.; LEE, Koon-Yang. Surface Modification of Nanocellulose. In: KARGARZADEH, Hanieh; *et al.* (EE). *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*, Volume.1. Weinheim, Editora Wiley-VCH. 2017. cap. 3. p. 101-122. DOI: 10.1002/9783527689972.ch3.

DUFRESNE, Alain. Preparation and properties of cellulose nanomaterials. *Cellulose Nanomaterials*, v. 5, n. 3, mar. 2020.

DUFRESNE, Alain. *Nanocellulose - from nature to high performance tailored materials*. Editora De Gruyter, Berlin/Boston, 2012.

DUFRESNE, Alain. Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications. *Current Forestry Reports*. v. 5, p. 76–89, 2019. DOI: 10.1007/s40725-019-00088-1.

ESAU, Katherine. Anatomia de plantas com sementes. São Paulo: Edgard Blucher, 1974. 293 p.

FAKHOURI, Farayde Matta; *et al.* Polissacarídeos como fontes renováveis para obtenção de polímeros biodegradáveis. In: Lucia H. Innocentini Mei (Org.). *Bioplásticos – Biodegradáveis & Biobased – Definições, fontes e aplicações*. 2016. Cap. 4. ISBN: 978-85-268-1359-5.

FAN, Lihong; *et al.* Preparation and characterization of aminoethyl hydroxypropyl methyl cellulose modified with nisin. *International Journal of Biological Macromolecules*. China, v. 89, p. 62-69, mar. 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.03.009.

FERREIRA, Filipe Vargas. *et al.* *Nanocompósitos poliméricos. Síntese, caracterização e propriedades*. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2020.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro. *Quimiometria - conceitos, métodos e aplicações*. Campinas, SP. Editora da Unicamp, 2015.

FILPPONEN, Illari; SADEGHIFAR, Hasan; ARGYROPOULOS, Dimitris. Photoresponsive cellulose nanocrystals. *Nanomaterials and Nanotechnology*. v, 1, n. 1, p. 34-43, 2011. DOI: 10.5772/50949.

FORATO, Lucimara Aparecida. *et al.* A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações. Separata de: Embrapa Instrumentação. São Carlos, p. 14, 1. ed. 2010. (Documentos 51). Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/884592/a-espectroscopia-na-regiao-do-infravermelho-e-algumas-aplicacoes>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

FORNARI JUNIOR, Celso Carlino Maria. *Fibras vegetais para compósitos poliméricos*. Ilhéus, Bahia, Editus, 2017. Disponível em: <http://www.uesc.br/editora/catalogo/livros2017/sumario_fibras_vegetais.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2023.

FRENCH, Alfred D. Unique challenges from polymorphs in the agricultural sciences – A discussion on polymorphic cellulose with United States Department of Agriculture (USDA) Research Scientist Emeritus, Dr Alfred D. French. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Cambridge. 02 de agosto de 2021. Disponível em: <<https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/blog/Polymorphs-in-agriculture-discussion-on-cellulose-with-USDA-Research-Scientist-Alfred-French/>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

GANGULY, Keya; LIM, Ki-Taek. 2020. Nanocellulose-based polymer nanohybrids and nanocomposite applications. In: ABD-ELSALAM, Kamel Ahmed (Org.). Multifunctional hybrid nanomaterials for sustainable agri-food and ecosystems. Elsevier, 2020. cap. 20.

GENCO, Taha. *Amino cellulose sulfate: synthesis, characterization and physicochemical behavior*. 2013. 117 f. Tese (Doutorado em Ciências Naturais) – Faculdade de Química e Geociência da Universidade Friedrich Schiller, Jena – Alemanha. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Amino-cellulose-sulfate%3A-synthesis%2C-and-behavior-Genco/8c41fab97f898c25b229a1be1db6fbe7baf12d60>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

HARRIS, Daniel C. Explorando a Química Analítica. Tradução e revisão técnica: Júlio Carlos Afonso, *et al.* 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HOKKANEN, Sanna; BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*. 91. p. 156-173. maio 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.008.

HON, David N. S. Chemical modification of lignocellulosic materials. In:_____. *Chemical modification of cellulose*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. cap. 4, p. 97-127.

HUANG, Jin. *et al.* Introduction to nanocellulose. *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Materials*. Universidade de Grenoble, França. mar. 2019. DOI: 10.1002/9783527807437.ch1.

ISENMANN, Armin Franz. *Princípios da Química Orgânica*. 2 ed. Timóteo, MG. Edição do autor, 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/TC 229 - TS 20477:2017: Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial. Disponível em: <<https://www.tappinano.org/whats-up/standards-summary/>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created

by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/goldbook>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

JASMANI, L.; THIELEMANS, W. Preparation of nanocellulose and its potential application. *Journal of Forest Research*, v. 7, n. 3, p. 1-8, nov. 2018. DOI: 10.4172/2168-9776.1000222.

JAKUBOVIC, A. O. Anion exchangers from the reaction of cellulose with amines and epichlorhydrin. *Polymer*, v.1, p. 117-119, 1960. DOI: 10.1016/0032-3861(60)90015-X.

JAKUBOVIC, A. O. Anion exchangers based on cellulose. *Nature* 184, p. 1065-106, out. 1959. DOI: 10.1038/1841065b0.

JUNIOR DE MENEZES, Aparecido. *et al.* Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. *Polymer*, v. 50, p. 4552-4563, jul. 2009. DOI: 10.1016/j.polymer.2009.07.038.

JUNIOR DE MENEZES, Aparecido. Preparação e caracterização de sistema bifásico monocomponente (SBM) a partir da reação de oxipropilação de fibras celulósicas e amido. 2007. 144 f. (Tese de Doutorado em Ciências (Físico-Química)) – Universidade de São Paulo, Campus São Carlos, São Carlos/SP.

KAMEL, R. *et al.* Nanocellulose: From an agricultural waste to a valuable pharmaceutical ingredient. *International Journal of Biological Macromolecules*. 163, p. 1579-1590. ago. 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.242.

KLEMM, Dieter. *et al.* Comprehensive Cellulose Chemistry: Functionalization of Cellulose. v. 2. Weinheim, Wiley VCH. 1998.

KLEMM, Dieter. *et al.* Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Material Today*. v. 21. n. 7. set. 2018. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.02.001.

LI, Tian. *et al.* Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature*. v. 590. p.47-56. fev. 2021. DOI: 10.1038/s41586-020-03167-7.

LI, Qingqing. *et al.* Nanocellulose life cycle assessment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Virginia, Estados Unidos, n. 1, p. 919-929, mai. 2013. DOI: 10.1021/sc4000225.

LOKENS GARD, Erik. Plásticos industriais: teoria e aplicações. Vários tradutores. 5. ed. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2013. ap. E.

MATHIAS, Samir Leite. Determinação da composição química da biomassa da haste de plantas de milho (*Zea Mays L.*) de diferentes estágios fenológicos e obtenção de nanocristais de celulose a partir da hidrólise ácida da α -celulose. 2019. 94 f. (Trabalho de Conclusão de Curso em Licenciatura em Química) – Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*, Sorocaba/SP.

MATHIAS, Samir Leite; *et al.* Potential application of cellulose nanocrystals obtained from cultivated fibers in Amazon forest. *Industrial Crops & Products*. v. 187. Part A, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115426.

MELO, Renato P. *et al.* Thermal, morphological and mechanical properties of composites based on polyamide 6 with cellulose, silica and their hybrids from rice husk. *Journal of Composite Materials*. v. 55, n. 13, p. 1811-1821, dec. 2020. DOI: 10.1177/0021998320978290.

NANOCELULOSE: Propriedades e aplicações por Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes. Publicado pelo XV CPCTEC & I EMQUI. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2020. (1h24min). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=JVCGAIzS5Us>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

NANOCELLULOSE: it's wrap! por Vegan Ottesen. Publicado pelo canal TEDx Talks. Trondheim, Noruega. 2010. (8:52 min.). Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=aQ8T4sy-Lxw&t=25s>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

NECHYPORCHUCK, Oleksandr; BELGACEN, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*. Universidade de Grenoble, França, 93, p. 2-25, fev. 2016. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.02.016.

NETO, Ricardo Baumhardt. Raios X. In: CANEVAROLO, Sebastião Vicente Jr. (Coord.). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2003. p. 41.

NOBRE, L. B.; *et al.* Copolímero híbrido a partir de poliestireno como polímero petroquímico e celulose como polímero natural: caracterização estrutural, térmica e morfológica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12. 2013. Florianópolis. Anais. Florianópolis: CBPol, 2013. Disponível em: <<http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6FYH.pdf>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

OLIVEIRA, Fernanda de Magalhães. Determinação do grau de desacetilação da quitosana por meio das técnicas de titulação potenciométrica e espectrofotométrica de ultravioleta visível. 2012. 72 f. (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais. Disponível em: <https://www.demat.cefetmg.br/wpcontent/uploads/sites/25/2018/06/TCCII_1%C2%BA_2012_FernandadeMagalh%C3%A3esOliveira_Prof.Ezequiel.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – 2015. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

OKOSHI, Yuki. China's research papers lead the world in cutting-edge tech. *The Nikkei*, Tóquio, 06 jan. 2019. Disponível em: <<https://asia.nikkei.com/Business/China-tech/China-s-research-papers-lead-the-world-in-cutting-edge-tech>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

PAHIMANOLIS, Nikolaos; *et al.* Surface functionalization of nanofibrillated cellulose using click-chemistry approach in aqueous media. *Cellulose*. 18, p. 1201-1212, jul. 2011. DOI: 10.1007/s10570-011-9573-4.

PAVIA, Donald L. *et al.* *Introdução à espectroscopia*. Tradução da 4ª ed. norte americana, Editora Cengage Learning, 2010. cap. 2.

PEREIRA, Amanda Raimundi. *Síntese e caracterização de um derivado de celulose aminado e sua utilização na remoção de Cu(II) e As(V) de soluções aquosas mono- e multicomponente*. 2019. 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro

Preto/MG. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/12039>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

PEREIRA FILHO, Edenir Rodrigues. *Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados*. São Carlos: EdUFSCar, 2018. 88p.

PEREIRA, Robson Valentim. *et al.* Electrochemical behavior of cellulose nanofibrils functionalized with dicyanovinyl groups. In: KUMAR, Brajesh. (Org.). *Nanofibers: Synthesis, Properties and Applications*. IntechOpen. 2021. cap. 7. DOI: 10.5772/intechopen.96181.

POSADA, P. *et al.* Drying and redispersion of plant cellulose nanofibers for industrial applications: a review. *Cellulose*. jul. 2020. DOI: 10.1007/s10570-020-03348-7.

RUDIE, Alan. Commercialization of cellulose nanofibril (CNF'S) and cellulose nanocrystal (CNC): Pathway and challenges. In: KARGARZADEH, Hanieh; AHMAD, Ishak.; THOMAS Sabu; DUFRESNE, Alain (Org.). *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. 1. ed. v. 2. Wiley-VCH, mar. 2017. cap. 23.

SAITO, T. ISOGAI, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers*. v. 61, n. 2, p. 183-190, ago. 2005. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.04.009.

SANTOS, T. M. *et al.* Propriedades térmicas e morfológicas de filmes de gelatina obtida de resíduos de tilápia adicionados de nanoscristais de celulose. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 12., 2013, Florianópolis. Anais. Florianópolis. 2013. Disponível em: <<http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/local/>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

SAKUN, Maryia. HEINZE, Thomas; RADKE, Wolfgang. Determination of the DS distribution of non-degraded sodium carboxymethyl cellulose by gradient chromatography. *Carbohydrate Polymers*. Universidade de Alemanha, 98, p. 943-850, jul. 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.06.066.

SILVA, M. C.; SILVA G. C. A new composite from cellulose industrial waste and elastomeric polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 98, p. 336-340, jan. 2005. DOI: 10.1002/app.22043.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X. KIEMLE, David J. *Spectrometric identification of organic compounds*. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 2005. cap. 2.

SIQUEIRA, Gilberto; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*. v.2. p.728-765. dec. 2010. DOI: 10.3390/polym2040728.

SKOOG, D. A.; West, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SOLOMONS, Graham T. W.; FRYHLE, Craig B. *Química Orgânica*. v. 1. Tradução de Robson Mendes Matos. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

SOLOMONS, Graham T. W.; FRYHLE, Craig B.; SNYDER, Scott A. *Química Orgânica*. v. 2. Tradução de Edilson Clemente da Silva, *et al.* 12. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Estados Unidos. Editora: John Wiley & Sons. 2004. cap. 7.

TEÓFILO, Reinaldo F.; FERREIRA, Márcia Miguel Castro. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*. v. 29, n. 2, p. 338-350. 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000200026.

TRACHE, Djalal. *et al.* Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*. v. 8, n. 392. mai. 2020. DOI: 10.3389/fchem.2020.00392.

USOV, A. I. *et al.* Introduction of azide groups to a cellulose molecule and conversion of azido-derivatives to amino-polysaccharides. *Polymer Science U.S.S.R.* v. 15, n. 5, jul. 1971, p. 1292-1296. DOI: 10.1016/0032-3950(73)90396-1.

WANG, Yuxia. *et al.* Regulating surface sulfonation on cellulose nanocrystals and self-assembly behaviors. *Chemical Communications Journal*. Wuhan, aug. 2020. DOI: 10.1039/d0cc04256k.

WASTOWSKI, Arci Dirceu. *Química da madeira*. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2018.

WOOD ON OUR SKIN: por pesquisador Gilberto Siqueira. Publicado pelo EmpaChannel. 2019. (57s). Disponível em: < <https://www.youtube.com/watch?v=xGt36DIRjHg>>. Acesso em: 24 jan. 2023.

YANG, Chunpeng. *et al.* Cooper-coordinated cellulose ion conductor for solid-state batteries. *Nature*. 598, p. 590-596. 2021. DOI: 10.1038/s41586-021-03885-6.

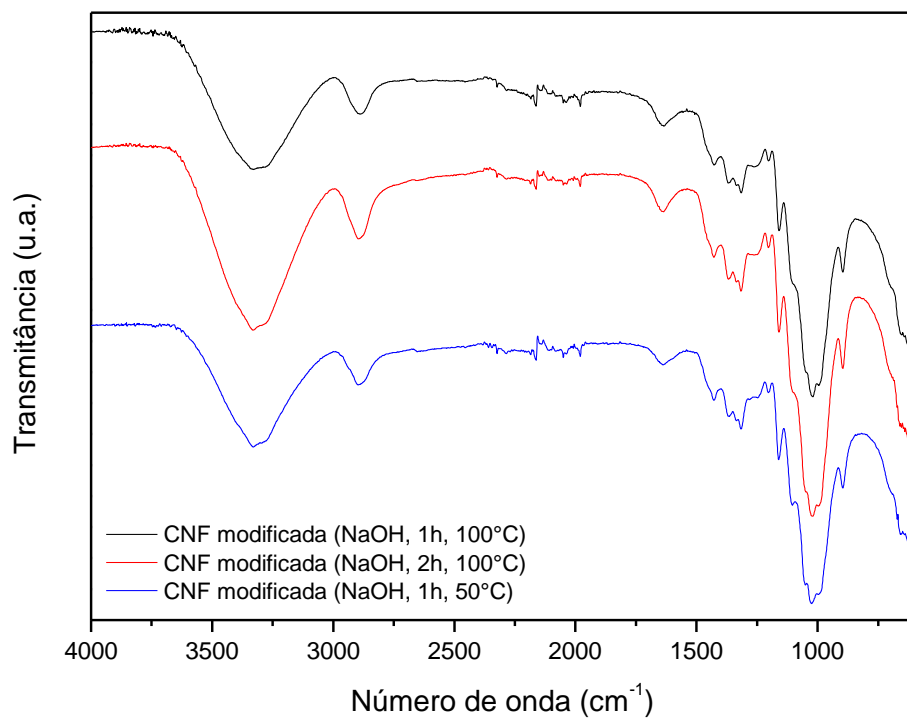
ZINGE, Chimany; KANDASUBRAMANIAN. Balasubramanian. Nanocellulose based biodegradable polymers. *European Polymer Journal*. v. 133. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109758>.

ZOPPE, Justin O.; LARSSON, Per A.; CUSOLA, Oriol. Surface Modification of Nanocellulosics and Functionalities. In: FILPPONEN, Ilari; PERESIN, Maria S.; NYPELÖ, Tiina (Org.). *Lignocellulosics: renewable feedstock for (tailored) functional materials and nanotechnology*. Elsevier, 2020. cap. 2.

ANEXOS

Anexo 1

Figura 1: Espectros de FTIR das reações de modificação química sob atmosfera de oxigênio.



Anexo 2

Figura 1: Curva da primeira (a) e da segunda derivada (b) da amostra 1N.

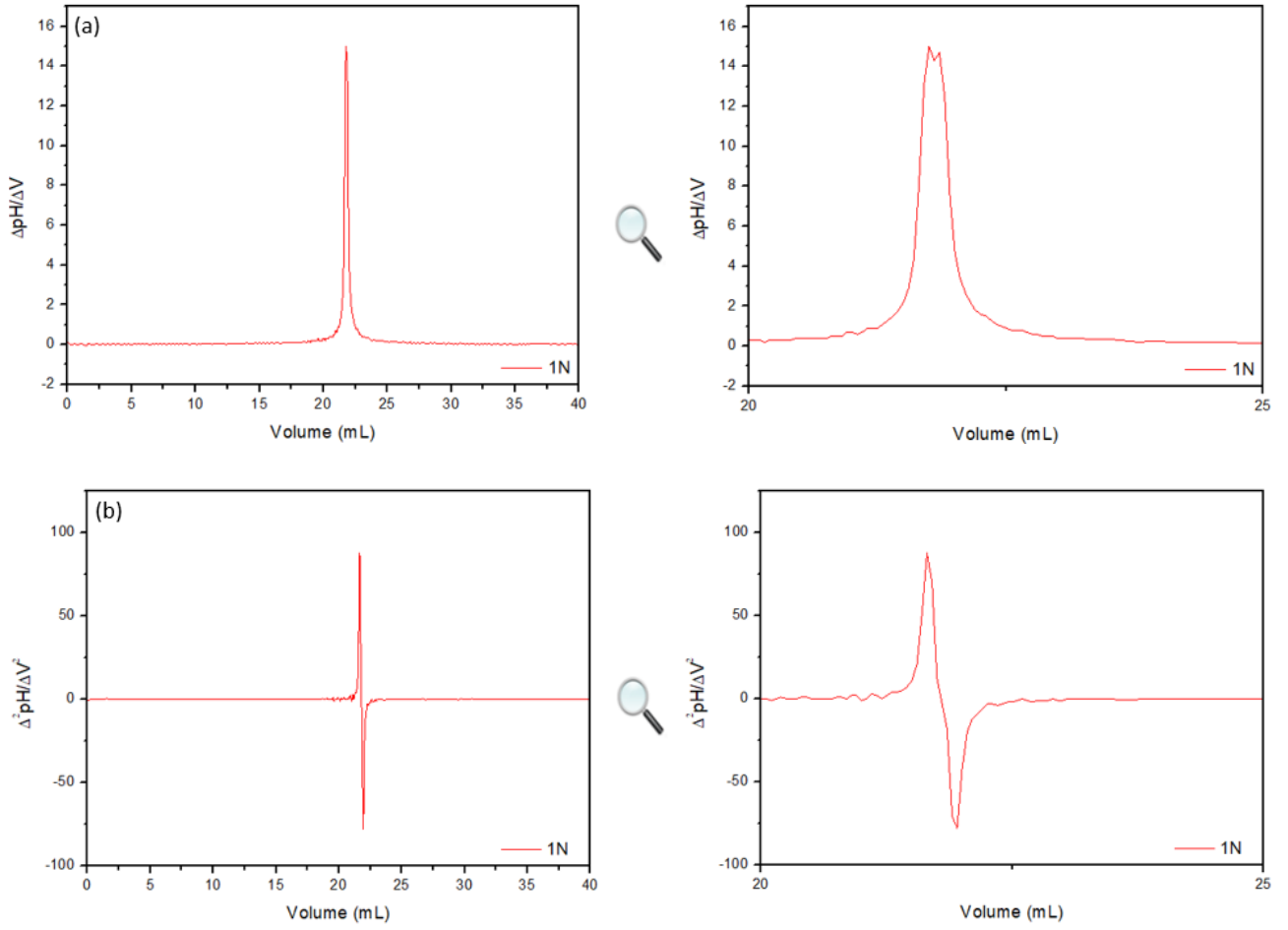


Figura 2: Curva da primeira (a) e da segunda derivada (b) da amostra 5N.

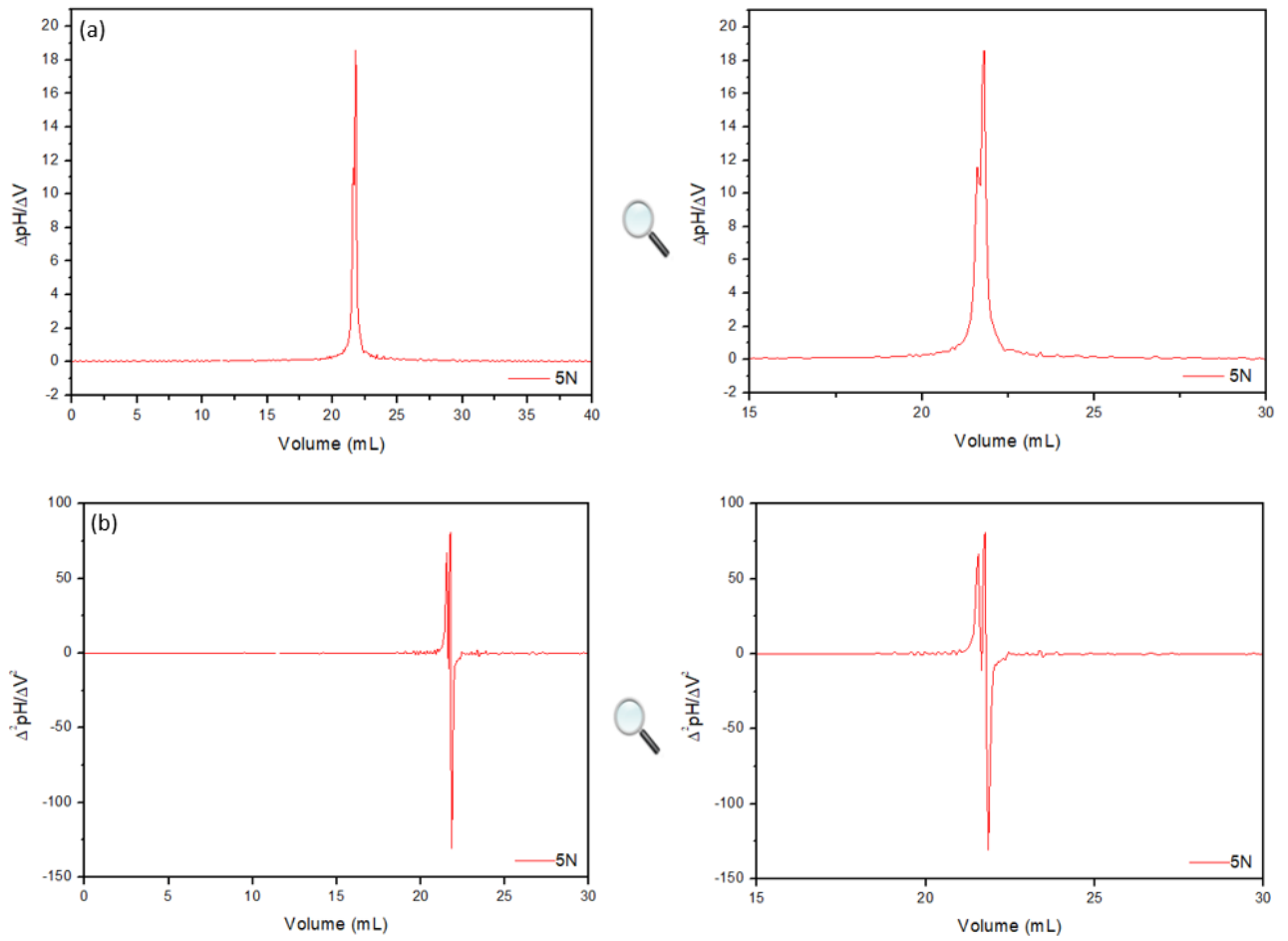


Figura 3: Curva da primeira (a) e da segunda derivada (b) da amostra 7N.

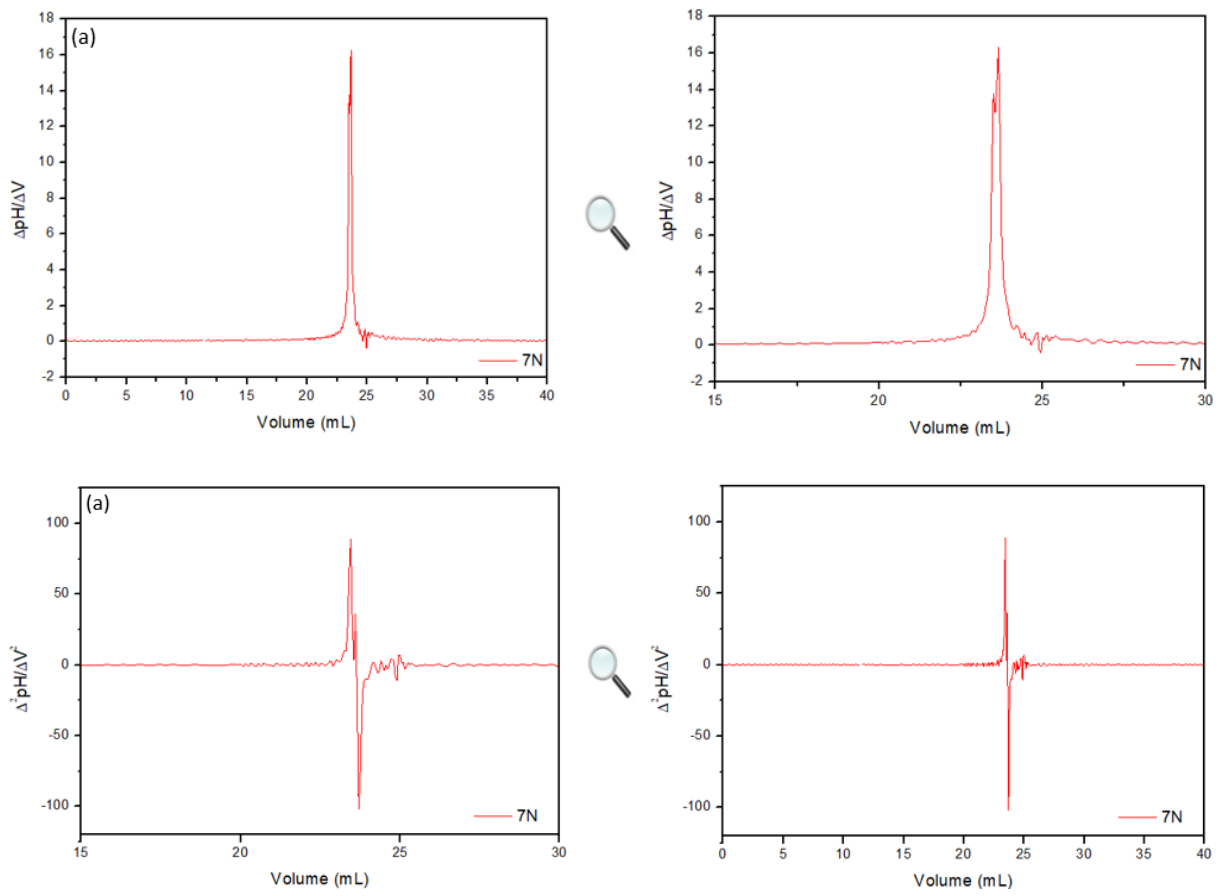
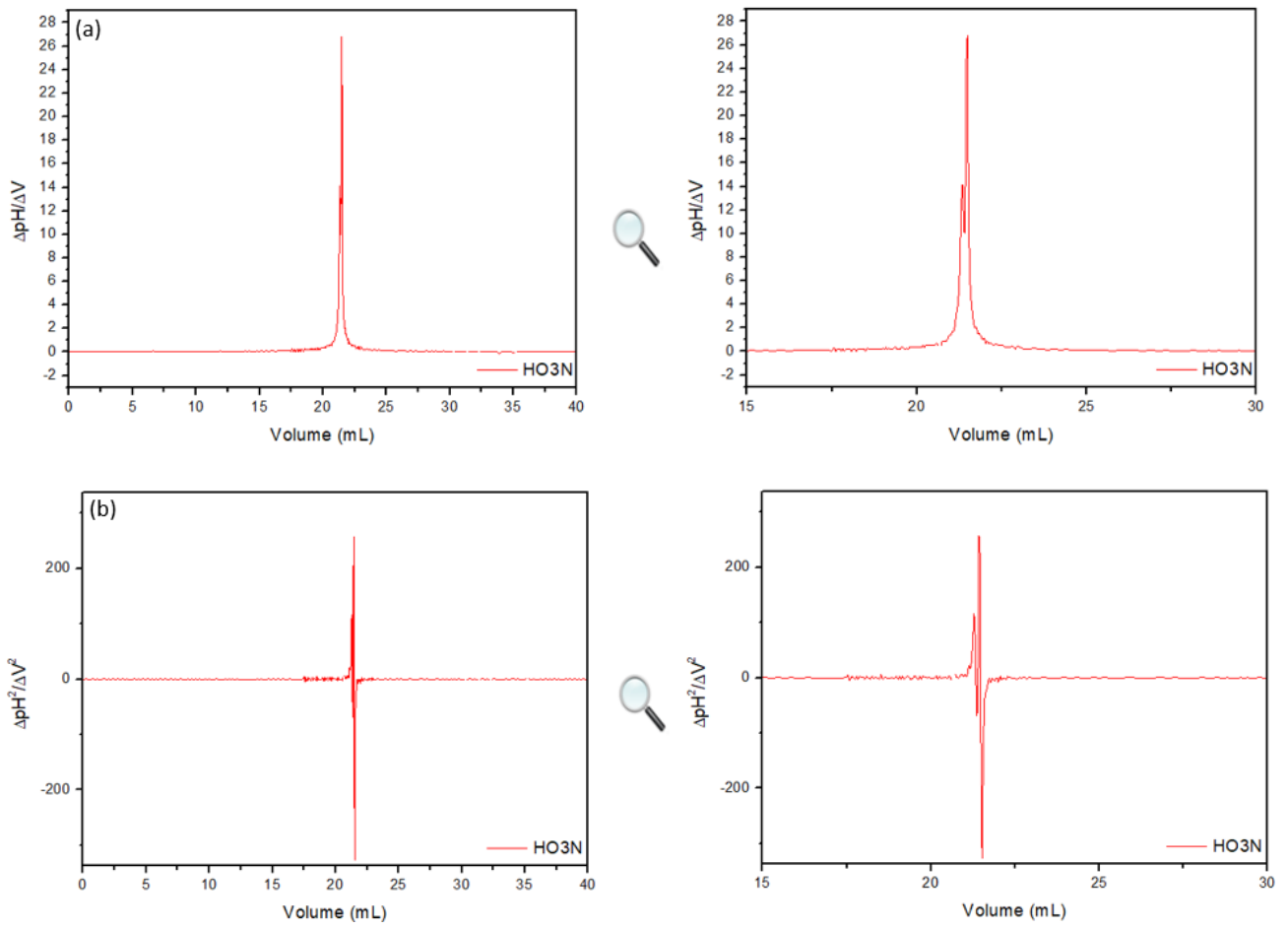


Figura 4: Curva da primeira (a) e da segunda derivada (b) da amostra HO3N.



Anexo 3

Figura 1: Micrografia de AFM da amostra original: (a) altura (b) amplitude.

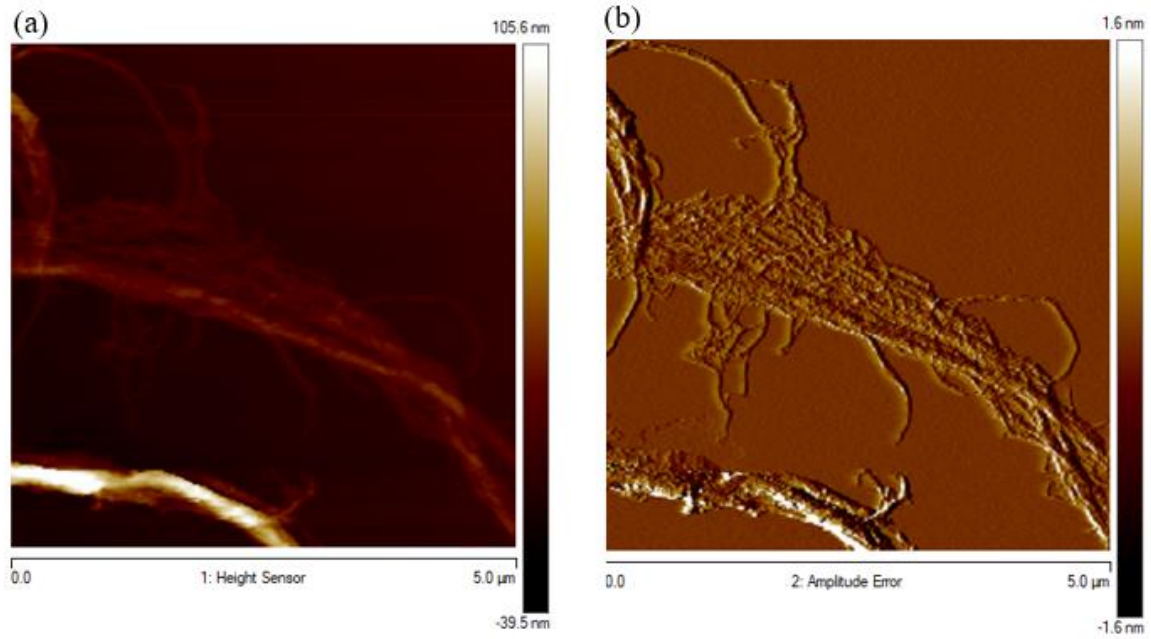


Figura 2: Micrografia de AFM da amostra 3N: (a) altura (b) amplitude.

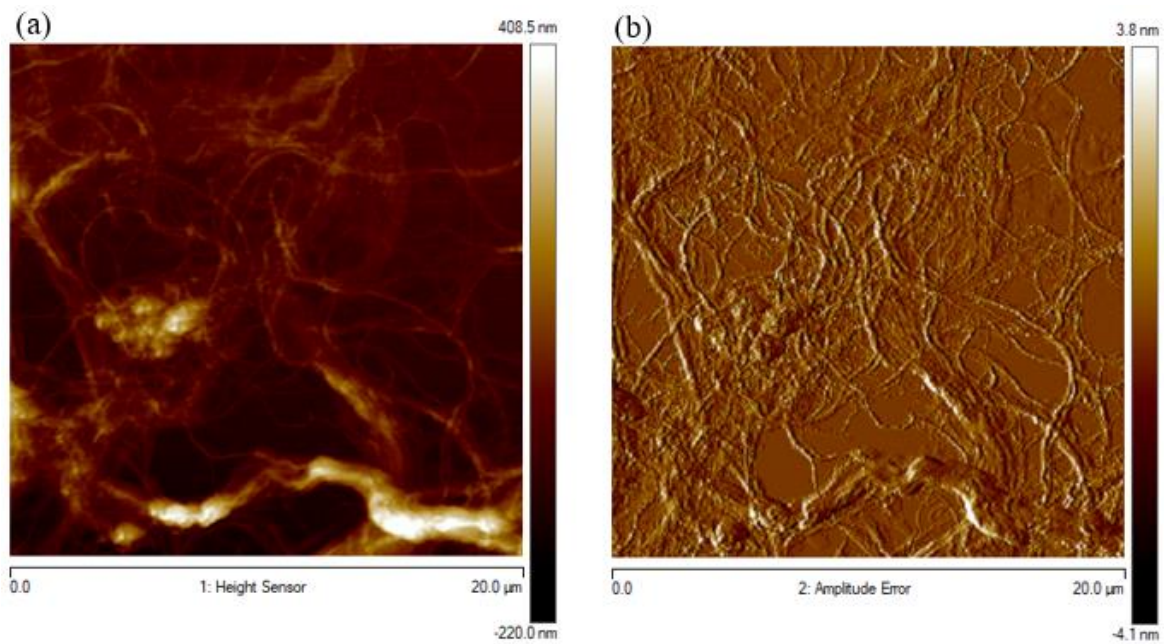


Figura 3: Micrografia de AFM da amostra HO7N: (a) altura (b) amplitude.

