



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA- UNEB**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA- DCET – *Campus I***  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA- PGQA**

**JÉSSICA DOS SANTOS RAMOS**

**GERAÇÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE DERIVADOS DA  
CASCA DO FRUTO DA *Pachira Aquatica* AUBL. PELA AÇÃO DO  
HIDRÓXIDO DE SÓDIO – DESEMPENHO TERMOCINÉTICO,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

**Orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens**

**SALVADOR – BA**

**2024**

**JÉSSICA DOS SANTOS RAMOS**

**GERAÇÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE DERIVADOS DA  
CASCA DO FRUTO DA *Pachira Aquatica* AUBL. PELA AÇÃO DO  
HIDRÓXIDO DE SÓDIO – DESEMPENHO TERMOCINÉTICO,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, da Universidade do Estado da Bahia, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Área de concentração: Química do Estado Sólido.

Orientador: Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens

Bolsa concedida: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB)

**SALVADOR – BA  
2024**

FICHA CATALOGRÁFICA

Biblioteca Professor **Edivaldo Machado Boaventura - UNEB – Campus I**

**Bibliotecária: Célia Maria da Costa – CRB5/918**

R175g Ramos, Jéssica dos Santos

Geração nanowhiskers de celulose derivados da casca do fruto pachira aquática aubl. pela ação do hidróxido de sódio – desempenho termo cinético, caracterização e aplicação / Jéssica dos Santos Ramos . – Salvador, 2024.

156 f. : il.

Orientador: Cesário Francisco das Virgens.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – PGQA. Campus I. 2024.

Contém referências, apêndices e anexos.

1. Nanowhiskers de celulose. 2. Nanocristais. 3. Materiais biodegradáveis. I. Virgens, Cesário Francisco das. II. Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências da Vida. Campus I. III. Título.

CDD: 620.3



UNEB

UNIVERSIDADE DO  
ESTADO DA BAHIA

UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA

Autorização Decreto nº 9237/86. DOU 18/07/96. Reconhecimento: Portaria 909/95, DOU 01/08-95

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
CAMPUS I - SALVADOR



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**"GERAÇÃO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE DERIVADOS DA CASCA DO FRUTO DA *PACHIRA AQUÁTICA* AUBL. PELA AÇÃO DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO – SÍNTESE, DESEMPENHO TERMOCINÉTICO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO."**

**JÉSSICA DOS SANTOS RAMOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – PGQA, em 24 de abril de 2024, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Aplicada pela Universidade do Estado da Bahia, conforme avaliação da Banca Examinadora:

Professor Dr. CESÁRIO FRANCISCO DA VIRGENS

UNEB

Doutorado em Química

Universidade Federal da Bahia

Professor Dr. NATAN SILVA PEREIRA

UNEB

Doutorado em Geociências

Universidade Federal de Pernambuco

Professor Dr. ANDRÉ ROSA MARTINS

IFBA

Doutorado em Química

Universidade Federal da Bahia

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois me deu força, paciência e, principalmente, proteção, também por me fazer ser perseverante e conseguir chegar nesta etapa final.

Ao meu esposo Aleson Feitosa que durante toda esta jornada esteve ao meu lado, sendo o meu suporte e me acolhendo todos os dias.

A toda a minha família, aos meus pais, meu irmão Matheus, Claudio Marcio e Irmã Caroline. Em especial a minha vó Eutália pelas orações e preocupações com as jornadas diárias das viagens em Camaçari e Salvador.

Ao meu orientador, Professor Dr. Cesário Francisco, pela orientação, atenção e todo cuidado.

Ao mestre João Daniel Castro que foi meu coorientador durante a iniciação Científica sempre com muita paciência, disponibilidade e pelas análises feitas na Zhejiang University, na China.

Ao meu grupo de pesquisa pela vivência e apoio, agradeço a Ednilson Ramos, Herbert Pereira, Matheus Carvalho, Carine, em especial a Jéssica Vasconcelos e Laiana Bacelar que sempre estiveram presente para ajudar no que fosse necessário.

A Vitor Serra e Fabiana Castro pela amizade. Assim, aproveito para agradecer ao Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) da Universidade do Federal da Bahia e o Instituto Federal da Bahia (IFBA) pelas análises realizadas.

A todos os meus amigos e amigas pela compreensão, atenção, amor, paciência e por estarem sempre comigo a todo tempo.

Agradeço à FAPESB pela concessão da bolsa.

*Mas, como está escrito: As coisas que o olho não viu, e o ouvido não ouviu, e não subiram ao coração do homem são as que Deus preparou para os que o amam.*

*1 coríntios 2:9*

## RESUMO

Os nanowhiskers de celulose (NWC) são nanocristais de celulose que possuem diversas características físico-químicas que os permitem ser utilizados em aplicações distintas. Deste modo, os nanowhiskers de celulose vêm sendo empregados na descontaminação de óleos, corantes têxteis, elementos potencialmente tóxicos, entre outros. A sua excelente área superficial específica permite o uso como suporte para catalisadores e a grande estabilidade térmica possibilita o empregado como reforço para biopolímeros. Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese de nanowhiskers de celulose da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl, avaliando a influência da concentração da solução de NaOH (2%, 4%, 10%, 15% e 20%) na geração dos nanowhiskers, que foram caracterizadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Difração de Raios – X (DRX), Termogravimetria (TG/DTG/DTA), Colorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As caracterizações comprovam a presença da celulose. O DRX indica elevados índice de cristalinidade e a presença da celulose tipo I beta nas amostras tratadas com a base até a concentração de 10%, enquanto há celulose tipo II nas amostras tratadas com concentrações de NaOH superiores. Todos nanowhiskers de celulose gerados foram avaliados através de um estudo cinético, empregando os métodos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman e Modelo de Energia de Ativação Distribuída (DAEM). Os nanowhiskers de celulose foram empregues como reforço para bioplásticos a base de ácido polilático – PLA e foi constatado o aumento da estabilidade térmica nos compósitos (NWC+PLA). Os nanowhiskers de celulose, foram avaliados em um processo de degradação rápida de corantes, que envolveu a adsorção prévia do corante, seguida de uma reação de degradação. Os nanowhiskers conseguiram adsorver até 100% do corante da solução, demonstrando boa capacidade em comparação com biomassa de origem. A degradação do corante ocorreu através de uma reação entre o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) gerando o catalisador de prata *in situ* que descolore o corante sobre a superfície dos adsorventes. A reação de degradação conseguiu descolorir até 86,54% do corante sobre os adsorventes com recuperação de massa de até 90%. Portanto, obter nanowhiskers de celulose torna-se uma síntese eficiente e ganham destaque, pois são oriundos de uma fonte natural, sustentável, biodegradável e de baixo custo e podem ser empregados para reduzir os impactos ambientais.

**Palavras-Chave:** Nanowhiskers; *Pachira aquatica* Aubl; PLA; degradação catalítica; estudo cinético.

## ABSTRACT

Cellulose nanowhiskers (NWC) are cellulose nanocrystals that have several physicochemical characteristics that allow them to be used in different applications. In this way, cellulose nanowhiskers have been used to decontaminate oils, textile dyes, potentially toxic elements, among others. Its excellent specific surface area allows it to be used as a support for catalysts and its great thermal stability allows it to be used as a reinforcement for biopolymers. Thus, this work aims to synthesize cellulose nanowhiskers from the fruit peel of the *Pachira aquatica* Aubl species, evaluating the influence of the concentration of the NaOH solution (2%, 4%, 10%, 15% and 20%) on the generation of the nanowhiskers, which were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG/DTG/DTA), Exploratory Differential Colorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (ME V). The characterizations prove the presence of cellulose. The XRD indicates a high crystallinity index and the presence of cellulose type I beta in samples treated with the base up to a concentration of 10%, while there is cellulose type II in samples treated with higher concentrations of NaOH. All cellulose nanowhiskers generated were evaluated through a kinetic study, employing the Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Friedman and Distributed Activation Energy Model (DAEM) methods. Cellulose nanowhiskers were used as reinforcement for bioplastics based on polylactic acid – PLA and an increase in thermal stability in the composites (NWC+PLA) was observed. Cellulose nanowhiskers were evaluated in a rapid dye degradation process, which involved prior adsorption of the dye, followed by a degradation reaction. The nanowhiskers were able to adsorb up to 100% of the dye from the solution, demonstrating good capacity compared to original biomass. Dye degradation occurred through a reaction between silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) and sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), generating the silver catalyst in situ that discolors the dye on the surface of the adsorbents. The degradation reaction managed to decolorize up to 86.54% of the dye on the adsorbents with mass recovery of up to 90%. Therefore, obtaining cellulose nanowhiskers becomes an efficient synthesis and stands out, as they come from a natural, sustainable, biodegradable and low-cost source and can be used to reduce environmental impacts.

**Keywords:** Cellulose Nanowhiskers; *Pachira aquatica* Aubl; PLA; catalytic degradation; kinetic study.

## LISTA DE ABREVIACOES

CV	Cristal de Violeta
DAEM	Modelo de Energia de Ativação Distribuída
DRX	Difração de Raios – X
DSC	Calorimetria Diferencial exploratória
DTA	Termogravimetria Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
FWO	Flynn Wall Ozawa
HCA	Análises de Grupamento Hierárquico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Molécula Orgânica
NWC	Nanowhiskers de celulose
PA	Poliamidas
PBT	Politereftalato de butileno
PCA	Análise de Componentes Principais
PCL	Policaprolactonas
PCZ	Ponto de Carga Zero
PDLA	D-cido ltico
PDLLA	D, L-cido ltico
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PHA	Polihidroxialcanoatos
PLA	cido polilático
PLLA	L – cido ltico
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
POA	Processos Oxidativos Avançados
PTFE	Politetra fluoroetileno
PVOH	lcool polivinílico
TG	Termogravimetria

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Compostos majoritários das biomassas lignocelulósicas .....	22
<b>Figura 2</b> - Árvore e fruto da espécie <i>Pachira aquatica</i> Aubl.....	24
<b>Figura 3</b> - Cadeia polimérica da celulose, interações de hidrogênio intra e intermolecular ...	26
<b>Figura 4</b> - Estrutura do monômero de celulose. a) empacotamento da celulose tipo I. b) unidades de Anidrogucose.....	27
<b>Figura 5</b> - Estrutura da celulose a) conformação da celulose II b) empacotamento da celulose II .....	28
<b>Figura 6</b> - Reação de hidrólise da celulose e obtenção dos NWC.....	31
<b>Figura 7</b> - Incorporação de grupos sulfatos nos nanowhiskers de celulose com a hidrólise ...	32
<b>Figura 8</b> - Monômero do ácido polilático (PLA) .....	36
<b>Figura 9</b> - Processo de tratamento da casca do fruto da espécie <i>Pachira aquatica</i> Aubl, obtenção da amostra P .....	43
<b>Figura 10</b> - Amostra NP4 após o tratamento alcalino .....	44
<b>Figura 11</b> - Celulose da amostra NP4 após o branqueamento, obtenção da celulose .....	45
<b>Figura 12</b> - – Nanowhiskers de celulose NP2 .....	46
<b>Figura 13</b> - Amostra NP10A após o tratamento alcalino .....	56
<b>Figura 14</b> - Nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 .....	56
<b>Figura 15</b> – Bioplástico a base de PLA, o copo de 200 mL após lavado, triturado e tamisado a 40 mesh.....	57
<b>Figura 16</b> - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do fruto da <i>Pachira aquatica</i> pura (P) .....	63

<b>Figura 17</b> - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do fruto da <i>Pachira aquatica</i> pura (P) e dos nanowhiskers de celulose tratados nas concentrações 2 e 4 % as amostras NP2 e NP4, respectivamente. ....	64
<b>Figura 18</b> - Difração de Raios – X da casca do fruto <i>Pachira aquatica</i> Aubl pura, amostra P .....	65
<b>Figura 19</b> - Ficha cristalográfica da celulose tipo I .....	66
<b>Figura 20</b> - Difração de raios – X dos nanowhiskers de celulose I, das amostras NP2, NP4 .	66
<b>Figura 21</b> - Espectros Raman dos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4 .....	67
<b>Figura 22</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura amostras NP2 e NP4 com aproximação de: a) 200 $\mu\text{m}$ .....	69
<b>Figura 23</b> - Microscopia da casca do fruto da <i>Pachira aquatica</i> Aubl, na amplitude de 10 e 20 $\mu\text{m}$ .....	70
<b>Figura 24</b> – Termogravimetria a) TG, amostra P b) DTG, amostra P.....	71
<b>Figura 25</b> - TG dos nanowhiskers de celulose nas taxas de aquecimento 5, 15, 20, $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a) amostra NP2 b) amostra NP4 .....	72
<b>Figura 26</b> - DTG e deconvolução de Fraser Suzuki dos pseudocomponentes dos nanowhiskers de celulose a) amostra NP2 b) amostra NP4 .....	73
<b>Figura 27</b> - Comparação entre a área dos pseudocomponentes de deconvolução de Fraser Suzuki em diferentes taxas de aquecimento .....	74
<b>Figura 28</b> - Cinética de decomposição térmica sob condições não isotérmicas para curvas de celulose NP2 e NP4 de acordo com análise DAEM e Friedman .....	76
<b>Figura 29</b> - Análise de mapa de calor de trigêmeos cinéticos ( $\ln A$ , $E_a$ e $\ln K$ para NP2 e NP4) .....	77
<b>Figura 30</b> - Gráfico de análise de componentes principais (PC1 x PC2) das amostras NP2 e NP4 com base em dados cinéticos.....	78
<b>Figura 31</b> - Resultados da análise hierárquica de agrupamento das amostras NP2 e NP4.....	78

<b>Figura 32</b> - Curvas mestras e dados experimentais obtidos pelo método Criado para: a) NP2 e b) NP4.....	79
<b>Figura 33</b> - Ponto de carga zero dos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4 .....	84
<b>Figura 34</b> - Degradação catalítica de Cristal de Violeta 1,0 mL (0,005g/L), empregando NaBH <sub>4</sub> (0,05g/L).....	85
<b>Figura 35</b> - Sistema proposto da degradação catalítica de Cristal de Violeta .....	86
<b>Figura 36</b> - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR após a etapa de branqueamento, obtenção da celulose, gerando as amostras NP10B, NP15B e NP20B .....	89
<b>Figura 37</b> - FTIR dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 .....	91
<b>Figura 38</b> - DRX das amostras após o tratamento alcalino NP10A, NP15A e NP20A .....	92
<b>Figura 39</b> - Ficha cristalográfica da celulose tipo II.....	92
<b>Figura 40</b> - DRX das amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B ..	93
<b>Figura 41</b> - DRX dos nanowhiskers de celulose, amostras NP10, NP15 e NP20 .....	94
<b>Figura 42</b> - MEV dos nanowhiskers de celulose com aproximações. a) NP10, 100 μm b) NP10, 50 μm c) NP15, 100 μm d) NP15, 50 μm e) NP20, 100 μm f) NP20, 50 μm .....	96
<b>Figura 43</b> -TG das amostras, após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B .....	97
<b>Figura 44</b> - DTG amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B.....	98
<b>Figura 45</b> - DTA amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B.....	99
<b>Figura 46</b> - TG nanowhiskers de celulose, NP10, NP15 e NP20.....	100
<b>Figura 47</b> - DTG dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 .....	101
<b>Figura 48</b> - DTA dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 .....	102
<b>Figura 49</b> - DSC amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B .....	104
<b>Figura 50</b> - DSC dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20.....	104

<b>Figura 51</b> - Gráfico da Ea (obtida pelos métodos de DAEM, FWO e Friedman) em função do aumento da temperatura das amostras NP10, NP15 e NP20.....	108
<b>Figura 52</b> - TG de b dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20 .....	110
<b>Figura 53</b> - DTG de b e dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20.....	111
<b>Figura 54</b> - DTA do bioplástico b e dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20.....	112
<b>Figura 55</b> - DSC do bioplástico b e dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20 .....	114
<b>Figura 56</b> - Ponto de carga zero dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 .....	115
<b>Figura 57</b> - Tempo ótimo de adsorção amostras P, NP109, NP15 e NP20 .....	116
<b>Figura 58</b> - Degradação do corante. a) adsorventes; b) resíduo de adsorção 10 mg L <sup>-1</sup> de CV; c) resíduo de adsorção de 50 mg L <sup>-1</sup> de CV; d) adsorvente recuperado após a degradação de 10 mg L <sup>-1</sup> de CV; e) adsorvente recuperado após a degradação de 50 mg L <sup>-1</sup> de CV.....	118
<b>Figura 59</b> - Absorbância dos resíduos após adsorção e após a sua recuperação .....	120
<b>Figura 60</b> - FTIR dos resíduos após adsorção e após a sua recuperação.....	122
<b>Figura 61</b> - Sistema proposto para a reação de degradação.....	123

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Compósitos bNP10( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\epsilon$ ), bNP15( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\epsilon$ ) e bNP20( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\epsilon$ ) gerados entre a proporção m/m bioplásticos/nanowhiskers.....	58
<b>Tabela 2</b> - Distribuição percentual em cada etapa para as amostras NP2 e NP4.....	72
<b>Tabela 3</b> - Distâncias entre modelos teóricos de plotagem mestre e curvas experimentais para amostra NP2 .....	82
<b>Tabela 4</b> - Distâncias entre modelos teóricos de plotagem mestre e curvas experimentais para amostra NP4 .....	83
<b>Tabela 5</b> - Degradação rápida do corante cristal de violeta com os nanocatalisadores Ag/NP2 e Ag/NP4 .....	85
<b>Tabela 6</b> - Resultados dos espectros de FTIR após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B.....	90
<b>Tabela 7</b> - Resultados dos espectros de FTIR dos nanowhiskers de celulose, NP10, NP15 e NP20 .....	90
<b>Tabela 8</b> - Resultados da energia de ativação nos fatores de conversão que se ajustaram aos modelos cinéticos de DAEM, FWO e Friedman dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 .....	107
<b>Tabela 9</b> - Descoloração do corante cristal de violeta por adsorção, empregando os nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 em comparação a casca do fruto da Pachira aquatica Aubl (P).....	117
<b>Tabela 10</b> - Descoloração dos resíduos após a degradação empregando o NaBH <sub>4</sub> e o AgNO <sub>3</sub> .....	121

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	21
2.1 Objetivo Geral .....	21
2.2 Objetivos Específicos .....	21
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	22
3.1 Breve histórico sobre biomassas – Conceito e Aplicações .....	22
3.1.1 Biomassa .....	22
3.1.1 A Espécie <i>Pachira aquatica</i> Aubl e a concepção enquanto biomassa.....	23
3.2 Composição majoritária das biomassas de origem vegetal.....	25
3.2.1 Lignina .....	25
3.2.2 Hemicelulose.....	25
3.2.3 Celulose.....	26
3.2.4 Celulose tipo I .....	27
3.2.5 Celulose tipo II.....	28
3.3 Nanowhiskers de celulose (NWC).....	28
3.3.1 Obtenção dos nanowhiskers de celulose – Etapas da Síntese .....	29
3.3.1.1 Tratamento alcalino .....	29
3.3.1.2 Branqueamento .....	30
3.3.1.3 Hidrólise ácida .....	30
3.4 Recentes aplicações dos nanowhiskers de celulose .....	32
3.5 Degradação rápida de corantes.....	33
3.6 Catalisador – Prata .....	34
3.7 Corantes oriundos da indústria têxtil .....	34
3.8 Bioplásticos: uma alternativa sustentável, renovável e biodegradável .....	35
3.8.1 Ácido Polilático (PLA) .....	36
3.9 Nanowhiskers de celulose como reforço para os bioplásticos.....	37
3.10 Estudo cinético .....	37
3.10.1 Métodos isoconversionais.....	38
3.10.1.1 Método de Friedman .....	38
3.10.1.2 Método de Flynn Wall Ozawa.....	38
3.10.2 Modelo da Energia de Ativação Distribuída (DAEM) .....	39
<b>4 DESCRIÇÃO DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS</b> .....	40

4.1	EXPERIMENTAL – PARTE I	41
4.1.1	Equipamentos	41
4.1.2	Reagentes	41
4.1.3	Soluções empregadas	42
4.1.4	Coleta e preparo da Casca do fruto da <i>Pachira aquatica</i> Aubl.	43
4.1.5	Extração da celulose	44
4.1.5.1	Tratamento alcalino	44
4.1.5.2	Branqueamento	44
4.1.5.3	Síntese dos nanowhiskers de celulose	45
4.1.6	Síntese de nanocalisadores de prata Ag/NP2 e Ag/NP4	46
4.1.7	Técnicas de Caracterizações Convencionais	46
4.1.7.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	46
4.1.7.2	Espectroscopia RAMAN	46
4.1.7.3	Difração de Raios - X (DRX)	47
4.1.7.4	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)	47
4.1.7.5	Termogravimetria (TG/DTG/DTA)	48
4.1.8	Estudo cinético	48
4.1.8.1	Deconvolução de Fraser Suzuki	49
4.1.8.2	Métodos de Isoconversão - Método de Friedman	50
4.1.8.3	Modelo de energia ativada distribuída (DAEM)	51
4.1.8.4	Método de Criado	51
4.1.8.5	Análise de ferramentas multivariadas - Análise de componentes principais (PCA) e Análise de agrupamento hierárquico (HCA)	52
4.1.9	Ponto de Carga Zero (PCZ)	53
4.1.10	Degradação Rápida do corante cristal de violeta com o uso dos nanocatalisadores Ag/NP2 e Ag/NP4	53
<b>4.2</b>	<b>EXPERIMENTAL – PARTE II</b>	<b>55</b>
4.2.1	Soluções empregadas	55
4.2.2	Obtenção da Celulose e Síntese dos Nanowhiskers de Celulose	56
4.2.2.1	Tratamento alcalino	56
4.2.2.2	Branqueamento e Hidrólise Ácida	56
4.2.3	Síntese dos compósitos bioplásticos/nanowhiskers	57
4.2.3.1	Bioplástico modelo empregado	57

4.2.3.2 Preparo Proporcionalidade empregada na geração dos compósitos (bioplásticos/nanowhiskers) .....	57
4.2.4 Técnicas de Caracterizações convencionais.....	58
4.2.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	58
4.2.4.2 Difração de Raios - X (DRX) .....	58
4.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	59
4.2.4.4 Termogravimetria (TG/DTG/DTA).....	59
4.2.4.5 Modelo de Flynn Wall Ozawa .....	59
4.2.4.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	60
4.2.4.7 Espectrofotometria de Reflectância Difusa UV-Vis.....	60
4.2.5 Parâmetros otimizados para a adsorção .....	60
4.2.5.1 Massa utilizada .....	60
4.2.5.2 Ponto de Carga Zero (PCZ) .....	61
4.2.5.3 Tempo ótimo.....	61
4.2.6 Avaliação da adsorção com os nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 .....	61
4.2.7 Após a adsorção dos nanowhiskers NP10, NP15 e NP20.....	61
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE I.....</b>	<b>63</b>
5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	63
5.2 Difração de Raios – X (DRX).....	65
5.3 Espectroscopia Raman .....	67
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	68
5.6 Deconvolução de Fraser Suzuki.....	73
5.7 Estudo cinético .....	75
5.8 Avaliação do mecanismo de termoconversão usando o método Master plot .....	79
5.9 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	84
5.10 Testes de degradação rápida com o corante cristal de violeta .....	84
5.11 CONCLUSÃO PARCIAL DA PARTE I .....	87
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE II.....</b>	<b>89</b>
6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	89
6.2 Difração de Raios – X (DRX).....	91
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	95
6.4 Termogravimetria (TG/DTG/DTA).....	97
6.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	103
6.6 Estudo cinético dos nanowhiskers de celulose .....	106

6.7 Aplicações dos nanowhiskers de celulose gerados.....	109
6.7.1 Reforço de Bioplásticos (b) com os nanowhiskers de celulose .....	109
6.8 Avaliação da Adsorção dos Nanowhiskers .....	114
6.8.1 Otimização dos Parâmetros.....	114
6.8.2 Adsorção do corante cristal de violeta .....	116
6.8.3 Avaliação da Degradação do Corante .....	117
<b>7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>124</b>
<b>8. Perspectivas.....</b>	<b>125</b>
Referências .....	126
Apêndice.....	147
Anexos.....	149
Artigos submetidos.....	155
- Em análise pelos pareceristas.....	155

## 1. INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas um grande número de pesquisas científicas estavam voltadas à extração de celulose de origem renovável, visando a posterior síntese de substâncias e materiais de alto valor agregado: etanol; etilcelulose; metilcelulose; nanowhiskers de celulose ou nanocristais de celulose (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024). Este último, é caracterizado pelas suas propriedades físico-químicas tais como alta resistência mecânica e térmica, elevado grau de cristalinidade e alta área superficial específica. Tornando assim, aptas para uma ampla gama de aplicações, as quais incluem reforço em matrizes poliméricas, remoção de corantes e metais tóxicos e até mesmo no ramo medicinal (Brinchi *et al.*, 2013; Goswami *et al.*, 2024; Sun *et al.*, 2021).

O interesse na síntese de nanowhiskers de celulose deriva, principalmente, de sua fonte renovável e de baixo custo. Já foram sintetizados nanowhiskers de celulose a partir de diferentes fontes, como do bagaço da mandioca com um grau de cristalinidade de 84,1% (Travalini *et al.*, 2016), da casca de arroz, obtendo nanowhiskers de celulose I, também com um alto teor de cristalinidade (Rashid; Dutta, 2020), da fibra de curauá, na qual, se obteve nanowhiskers de celulose de menor grau de polimerização, com uma grande estabilidade térmica (Motta Neves *et al.*, 2020); da fibra do sisal, em que avaliou a influência do tratamento alcalino na síntese estudando as concentrações de 5, 15 e 25% (Fan *et al.*, 2022). Outro fator que visa a síntese dos nanowhiskers de celulose é a necessidade de ampliar a investigação científica voltada para o reaproveitamento dos resíduos sólidos e agroindustriais (Dalpian *et al.*, 2020) seguindo, assim, a Lei 12.305 de 2010, que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos, baseada nos princípios dos 5 Rs da sustentabilidade: recusar, repensar, reduzir, reutilizar e reciclar (Brasil, 2010).

Desse modo, a casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl é um resíduo sólido que requer reaproveitamento, uma vez que amadurecem e caem sobre jardins e ruas, se tornando mais um resíduo destinado a aterros sanitários e lixões. Repensado o reaproveitamento da biomassa, têm surgido avanços em pesquisas que exploram fruto da referida espécie, embora a maioria delas se concentre nas sementes e não na casca (Carvalho *et al.*, 2020; Daim Costa *et al.*, 2023; Rodrigues; Pastore, 2021).

Nesse contexto, esta pesquisa pretende demonstrar a influência da concentração do tratamento alcalino nas propriedades físico-químicas dos nanowhiskers de celulose do tipo I e

II sintetizados a partir da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl, caracterizando os sólidos gerados por técnicas convencionais da química do estado sólido e avaliando o desempenho de cada nanowhiskers de celulose sintetizado em diferentes aplicações, tais como: suporte catalítico na degradação e adsorção de corantes têxteis seguida da sua degradação rápida na presença do borohidreto de sódio -  $\text{NaBH}_4$ , como reforço para bioplásticos à base de ácido polilático (PLA). Além de estudar os parâmetros termocinéticos, empregando os modelos isoconvercionais de Friedman, Flynn Wall Ozawa (FWO) e o Modelo da Energia de Ativação Distribuída (DAEM), analisando os resultados pelo método de Criado, análise de ferramentas multivariadas – análise dos componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA).

Assim, para melhor entendimento, esse trabalho foi dividido em duas seções, na qual, a primeira parte foram sintetizados nanowhiskers de celulose da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl utilizando a solução de hidróxido de sódio nas concentrações de 2% e 4% (v/v), as amostras NP2 e NP4. Os resultados indicaram que a concentração empregada do hidróxido de sódio ainda não era a ideal para obtenção de nanowhiskers de celulose com maior teor de celulose conduzindo, assim, para a segunda parte, na qual investigar-se o emprego da base em concentrações 10/15/20% (v/v), para obtenção de um material mais rico em celulose e/ou de maior estabilidade térmica, gerando nanowhiskers de celulose de códigos NP10, NP15 e NP20. As técnicas de caracterização empregadas apresentaram o porquê dessa segunda investigação realizada, bem como o estudo dos parâmetros termocinéticos. Por fim, em ambas as seções foi possível avaliar a eficiência das sínteses seja pelas caracterizações realizadas, ou pelo estudo cinético empregado métodos isoconvercionais ou através das aplicações realizadas como reforço térmico para composição de um novo bioplástico a base de ácido polilático a ser lançado no mercado e/ou pela degradação do corante têxteis tendo como modelo o corante cristal de violeta.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Obter nanowhiskers de celulose oriundos da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl, avaliando a influência das diferentes concentrações alcalinas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar nanowhiskers de celulose oriundos da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl;
- ✓ Estudar a influência da concentração de NaOH (2, 4, 10, 15 e 20%) para geração dos nanowhiskers de celulose;
- ✓ Examinar as concentrações de base no desempenho dos nanowhiskers de celulose;
- ✓ Caracterizar os sólidos gerados por técnicas convencionais de química do estado sólido;
- ✓ Avaliar o desempenho na descoloração de corantes têxteis tendo como corante modelo o cristal de violeta com o uso de nanocatalisadores a base de prata dos nanowhiskers de celulose.
- ✓ Estudar a cinética de termodecomposição empregando os modelos de Friedman, FWO e DAEM, analisando a faixa de degradação da celulose pelo uso da deconvolução de Fraser Suzuki;
- ✓ Analisar os resultados experimentais do estudo cinético em comparação com os resultados teóricos pelo Método de Criado;
- ✓ Observar as características hierárquicas dos resultados cinéticos análise de ferramentas multivariadas – análise dos componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA);
- ✓ Acompanhar por interpretação de métodos convencionais o estudo cinético do processo de degradação do corante empregado;
- ✓ Investigar o uso dos nanowhiskers de celulose como reforço térmico para bioplásticos a base do ácido polilático;
- ✓ Divulgar os resultados na comunidade Científica através de participação em congressos ou em revistas Científica da área;

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

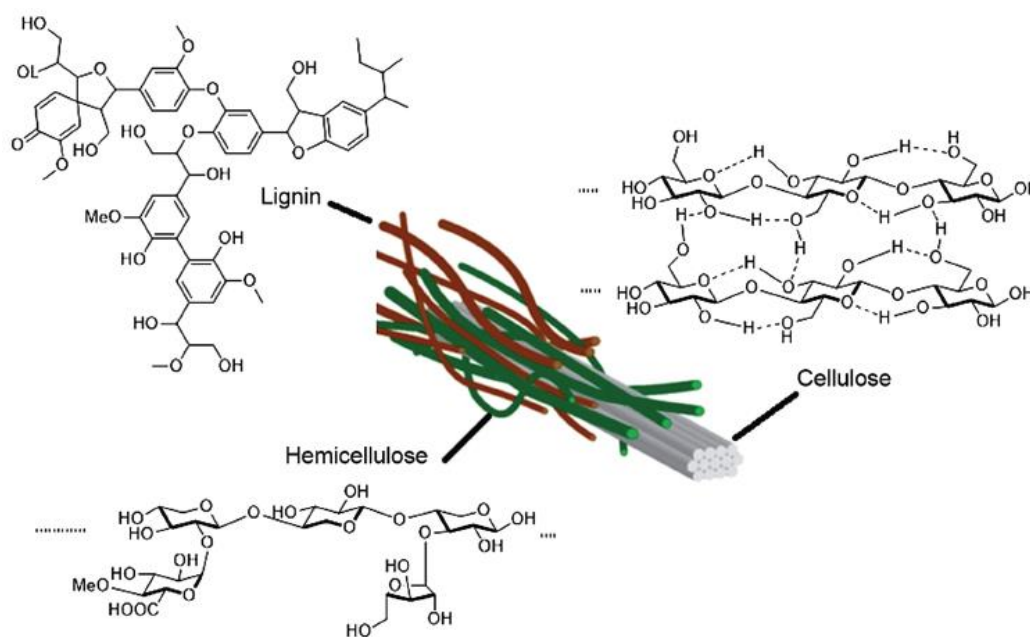
#### 3.1 Breve histórico sobre biomassa – Conceito e Aplicações

##### 3.1.1 Biomassa

Biomassas são materiais de fonte natural e renovável que podem ter origem animal ou vegetal (Antar *et al.*, 2021). As biomassa de origem animais são materiais oriundos de seres vivos, como por exemplo, o carbonato de cálcio vindo da carapaça da lambreta (Barros *et al.*, 2019; Mota; Carvalho; Virgens, 2022), a produção de biogás a partir do chorume animal (M. *et al.*, 2013) ou ainda, a produção de carvão utilizando esterco de vaca (Muhammad nasir; Mohd ghazi, 2015).

As biomassa de origem vegetal são aquelas oriundas de materiais lignocelulósicos, conhecidos como fibras, que tem em sua composição macro(nutrientes) como a celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1), micro(nutrientes), compostos orgânicos extraíveis (a exemplo, dos fenólicos) e minerais inorgânicos (Antar *et al.*, 2021). As proporções desses compostos mudam com a fonte da biomassa, as condições climáticas, a fase de crescimento e a idade. Assim, as biomassa podem ser categorizadas em lenhosas e não lenhosas, resíduos orgânicos e biofluidos. (Shrotri; Kobayashi; Fukuoka, 2017).

**Figura 1-** Compostos majoritários das biomassa lignocelulósicas



Fonte: Li; Takkellapati (2018).

A biomassa lenhosa, como a madeira, é empregada em culturas energéticas, utilizada para a geração de energia. Já, as biomassa não lenhosas englobam materiais aquáticos (algas,

carapaças das lambretas e entre outros), sacarídeos, amiláceos e celulósicos, incluindo resíduos provenientes das indústrias de celulose. As biomassas de resíduos orgânicos abrangem os resíduos vindos de fontes agrícolas, urbanas e industriais. Os biofluidos são os óleos vegetais. Desse modo, a casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl pode ser classificada como um resíduo orgânico e uma biomassa não lenhosa.

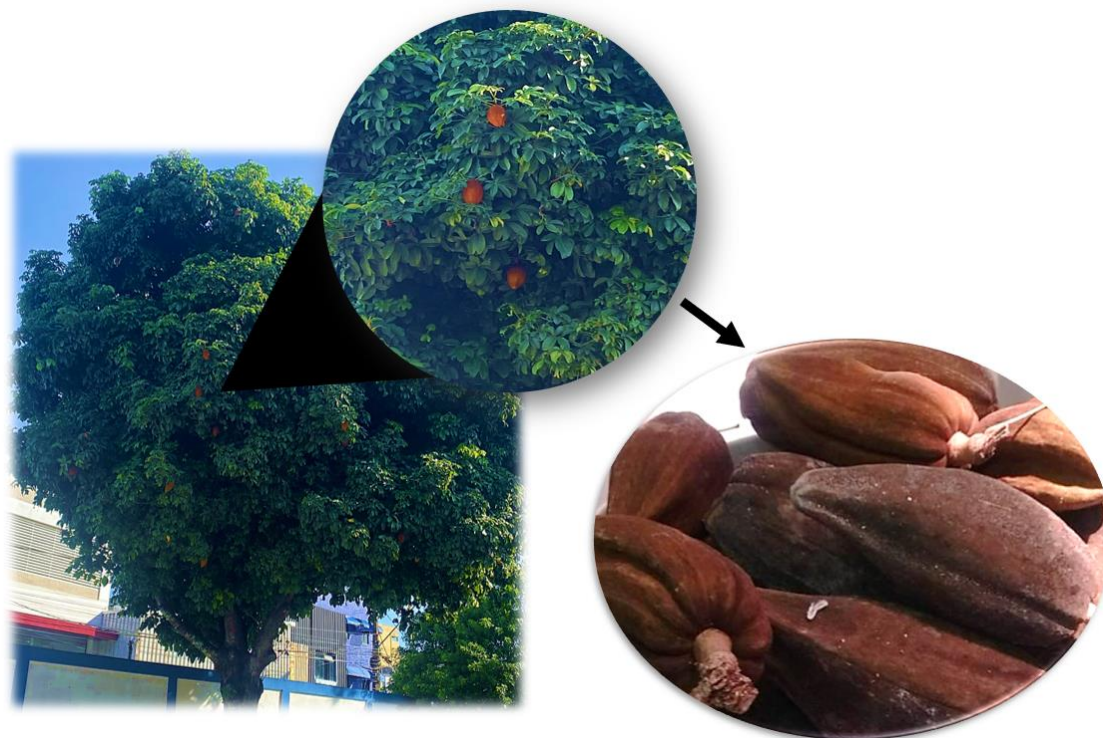
No Brasil, as biomassas são objeto de pesquisas e aplicações, visando aproveitar as toneladas de resíduos agroindustriais, gerados das atividades econômicas do país, ao invés do seu descarte em aterros sanitários e lixões. Esses resíduos, podem ser reutilizados como matéria-prima à produção de novos produtos de alto valor agregado (Dalpian *et al.*, 2020). Nessa perspectiva, as biomassas lignocelulósicas se tornaram materiais promissores nas últimas décadas devido ao seu potencial energético à geração de energia elétrica, térmica, na síntese de biodiesel (Nawaz *et al.*, 2022) e do biocarvão (Kant Bhatia *et al.*, 2021), bem como o seu uso na descontaminação de metais tóxicos (Santana *et al.*, 2016) e corantes têxteis (Barros *et al.*, 2020) através da adsorção, reação de Fenton (Wu *et al.*, 2020) e fotocatalise (Nascimento *et al.*, 2020).

### **3.1.1 A Espécie *Pachira aquatica* Aubl e a concepção enquanto biomassa**

Uma árvore nativa do México e da região da América do sul, a *Pachira aquatica* Aubl é uma espécie que pertence à subfamília Malvaceae, família Bombacaceae. Sendo conhecida no Brasil por diversos nomes populares, tais como: cacau-falso, cacau-selvagem, carolina, castanheira-de-água, castanheiro-da-guiana, castanheiro-do-maranhão, castanhola, embiratanha, mamorana, monguba, castanha-do-maranhão e ibonguiaba (Pereira; Antunes; Leitão, 2023). O termo "aquatica" advém o seu crescimento em regiões alagadiças, contudo, possui uma boa capacidade de adaptação, sendo encontrada em meios urbanos com climas quentes e secos (Carvalho; Virgens, 2018). A espécie é muito explorada na Bahia como sombreiro nas vias terrestres.

Usada como planta ornamental em jardins e ruas, o fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl vem sendo cientificamente investigado, pois, em sua composição apresenta substâncias de alto valor comercial. Os frutos da espécie, possuem diferentes morfologias que estão relacionadas a fatores genéticos e de cultivo, podendo assumir diferentes formas, ovóides, subglobosas, elípticas ou oblongas, com tonalidades que variam de verde a marrom e peso aproximado de 289 gramas (Figura 2) (Azizah *et al.*, 2021). Possui sementes redondas e oleosas abrigadas por uma casca de alta resistência.

**Figura 2** - Árvore e fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl



Fonte: Autora

As sementes do fruto são utilizadas na produção de farinha para pão, no consumo direto, natural, frito ou assado, devido ao seu teor elevado de carboidratos, lipídios e proteínas, incluindo ácidos graxos e compostos fenólicos em quantidades diferentes a depender da fonte. (Rodrigues; Pastore, 2021). Também possuem aplicações na indústria farmacêutica e medicinal, pois são ricas em compostos bioativos (Correia *et al.*, 2022).

O fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl quando se encontra maduro cai nas ruas, gerando um grande acúmulo de resíduos sólidos que são destinados a aterro e lixões. Portanto ao longo dos anos nosso grupo vem, repensando o seu uso com base na Lei 12.305 de 2010 que instituiu a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), visando atacar a recuperação dos resíduos, pelos 5Rs da sustentabilidade: - Repensar, Recusar, Reduzir, Reutilizar e Reciclar. Assim, repensando e no reaproveitamento, a casca do fruto da *Pachira aquatica* foi usada como matéria prima para extração de celulose pois é rica em compostos lignocelulósicos como lignina, hemicelulose e celulose e vem sendo amplamente estudada devido às suas propriedades adsorventes.

Em trabalhos desenvolvidos por este grupo de pesquisa, avanços já foram dados na investigação da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl que, após tratamento ácido,

demonstrou eficácia na remoção de aproximadamente 90% de mercúrio de resíduos odontológicos (Santana *et al.*, 2016). O tratamento alcalino, por sua vez, aumentou a eficiência de adsorção dos íons cádmio da solução, com uso da base inorgânica (Carvalho; Virgens, 2018). A geração de carvão obtido na unidade de pirólise mostrou-se eficiente na degradação do corante azul de metileno, através da reação de Fenton, mostrando ser eficiente na degradação do corante azul de metileno, com concentração de 15%, atingindo um equilíbrio de 67% em 60 minutos (do Nascimento *et al.*, 2019).

Assim, abrindo o caminho para a investigação da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl como biomassa por outros grupos de pesquisa, por exemplo, Junior *et al* (2021) investigou o carvão gerado pela biomassa também demonstrando boa capacidade de adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  removendo 42,13%, 46,79% e 44,99% respectivamente. Nascimento *et al* (2023) comparou a eficiência da adsorção de íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl e o carvão gerado da casca da biomassa, reduzindo a concentração destes da solução.

## **3.2 Composição majoritária das biomassas de origem vegetal**

### **3.2.1 Lignina**

A lignina é um composto aromático, não linear, altamente ramificado e corresponde a cerca de 30% da massa das biomassas (Macfarlane; Mai; Kadla, 2014). Este composto confere rigidez às paredes celulares, por estar ligada quimicamente a hemicelulose e a celulose por interações de Van Der Waals, desse modo, a lignina é entrelaçada à hemicelulose, reforçando a matriz da celulose (Avella *et al.*, 2023; Shrotri; Kobayashi; Fukuoka, 2017). A lignina é responsável pelo transporte da água, sendo constituída por unidades interligadas de álcoois hidroxicinamil metoxilados produzidos pela polimerização desidrogenativa iniciada por enzima de grupos fenilpropanoides derivados de álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico (Beaucamp *et al.*, 2022; Jędrzejczak *et al.*, 2021; Sun, 2020).

### **3.2.2 Hemicelulose**

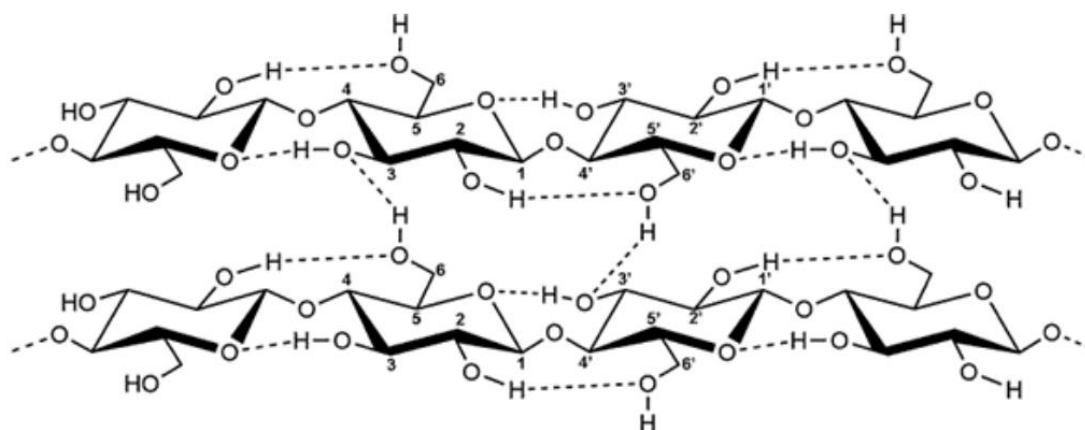
A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, é formada por cadeias moleculares mais curtas, no entanto, bastante ramificadas, exibindo um domínio amorfo (Dias *et al.*, 2022; Shrotri; Kobayashi; Fukuoka, 2017). É composta por diversas unidades de açúcares, os quais incluem, as pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxiexoses. Sendo assim, a hemicelulose estabelece interações por meio de ligações de hidrogênio com a celulose

e ligações covalentes com a lignina, o que lhe confere resistência (Khodayari *et al.*, 2021; Qaseem; Shaheen; Wu, 2021). A extração desse biopolímero de biomassas pode ser realizada por meio de um tratamento alcalino. O tipo de hemicelulose extraída varia entre as diferentes espécies até mesmo entre suas fibras individuais (Khodayari *et al.*, 2021; Shrotri; Kobayashi; Fukuoka, 2017).

### 3.2.3 Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundantes na natureza, pois está presente nas paredes das células vegetais. É um polissacarídeo semicristalino de alta massa molecular formado por apenas monômeros de glicose unidos por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (Raza *et al.*, 2024), na qual, cada unidade do monômero gira  $180^\circ$  axialmente (Figura 3), com uma conformação e morfologia que resulta em uma alta capacidade de transporte, além da alta resistência, que são associadas a organização, alinhamento molecular (Shrotri; Kobayashi; Fukuoka, 2017). A celulose é um polimorfo que pode assumir diferentes estruturas semicristalinas (I, II, III<sub>1</sub>, III<sub>11</sub>, IV<sub>1</sub> e IV<sub>11</sub>). A característica cristalina da celulose, em parte, é associada as ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular entre os monômeros, que se orientam de forma paralela umas as outras, unidos através das forças de interação de Van Der Waals (Nascimento, R. F. do *et al.*, 2014).

**Figura 3** - Cadeia polimérica da celulose, interações de hidrogênio intra e intermolecular



Fonte: Chíchato (2021)

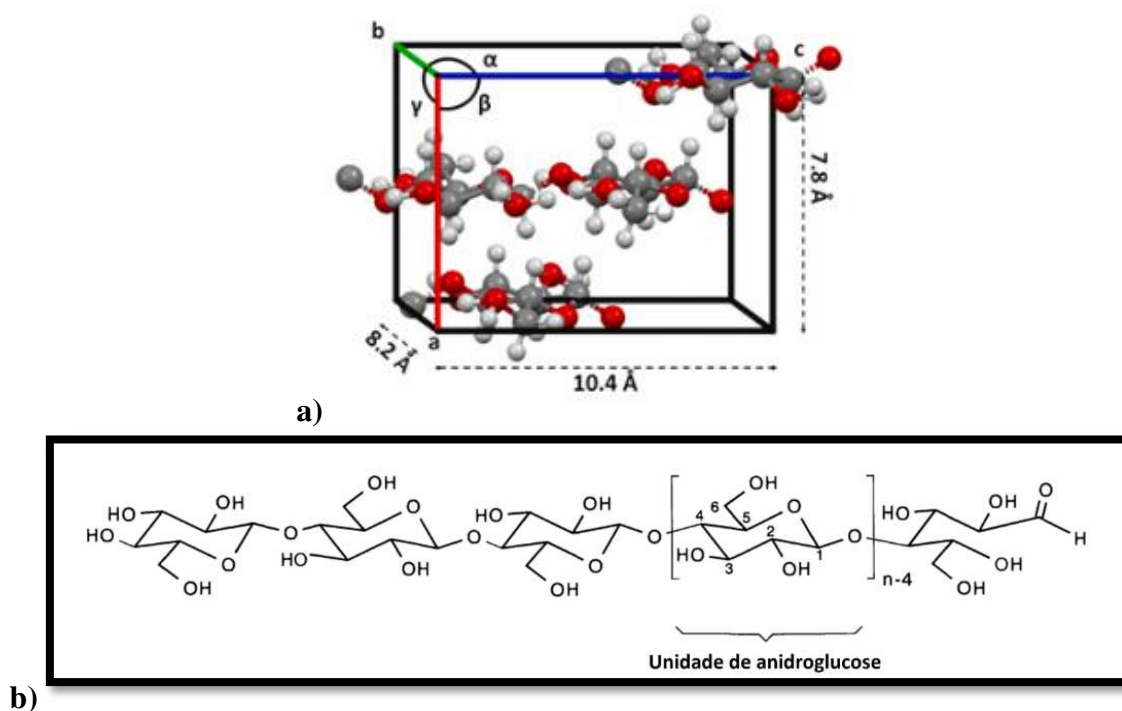
A celulose não exibe um domínio cristalino contínuo, sendo então, intercalada por domínios amorfos relacionados às ligações  $\beta$ -glicosídicas entre os monômeros de glicose. Dessa forma, o grau de cristalinidade da celulose é determinado pela abundância da celulose cristalina na amostra que reflete a sua organização molecular e o empacotamento denso na

célula unitária. Isso justifica o crescente interesse na investigação da celulose em nanoescala (Fortunati *et al.*, 2016).

### 3.2.4 Celulose tipo I

A celulose do tipo I é a forma mais abundante na natureza, possui duas estruturas cristalinas distintas, conhecidas como polimorfos I $\alpha$  e I $\beta$ . A celulose nativa, por sua vez, é composta por ambos os polimorfos, que coexistem ao longo da mesma microfibrila. Notavelmente, o polimorfo I $\beta$ , de estrutura bidimensional, predomina em biomassas lignocelulósicas (Figura 4a), enquanto o polimorfo I $\alpha$  é comumente encontrado nas paredes celulares de bactérias e algas (Chavan *et al.*, 2019; Chíchato, 2021; Raza *et al.*, 2024). As divergências entre os dois polimorfos estão na conformação das Unidades de Anidroglicose (AGUs) e no empacotamento das cadeias celulósicas, fatores estes que exercem influência direta nas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (Figura 4b). A celulose I $\alpha$  pode ser convertida na forma I $\beta$  por meio do processo de recozimento (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024; Chíchato, 2021).

**Figura 4** - Estrutura do monômero de celulose. a) empacotamento da celulose tipo I. b) unidades de Anidroglicose

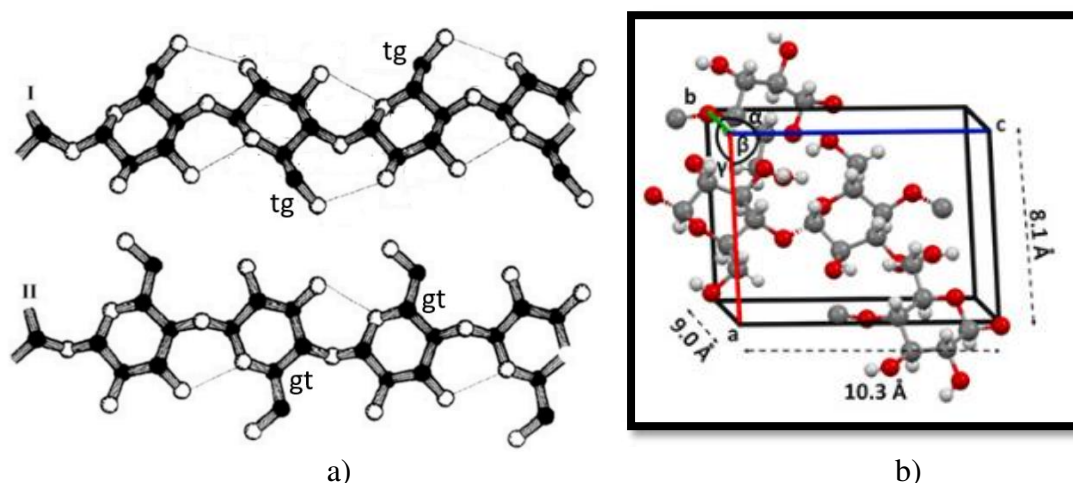


Fonte: Chíchato (2021), modificado e Dias *et al.*, (2022)

### 3.2.5 Celulose tipo II

A celulose II, pode ser obtida através de um tratamento altamente alcalino da celulose I. A estrutura da celulose II é idêntica à da celulose I, diferindo apenas nas conformações dos grupos hidroximetil e nas dimensões das células unitárias. (Figura 5a). Na celulose II, a conformação do grupo metil se encontra na posição gauche-trans (gt), ao passo que na celulose I, a conformação é trans-gauche (tg). Consequentemente, as ligações de hidrogênio na celulose II são mais complexas e exibem maior estabilidade termodinâmica quando comparada a celulose I, já que apresentam uma conformação espacial tridimensional (Figura 5b) (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024; Chíchato, 2021).

**Figura 5** - Estrutura da celulose a) conformação da celulose II b) empacotamento da celulose II



Fonte: Chíchato (2021), modificado Dias *et al.*, (2022)

### 3.3 Nanowhiskers de celulose (NWC)

O termo "nanowhiskers" é usado para caracterizar materiais com tamanhos entre 1 e 100 nanômetros (Voss *et al.*, 2020). Dessa maneira, os nanowhiskers de celulose são nanocristais de celulose não superiores a tais dimensões (Terea *et al.*, 2023). Devido às suas propriedades físico-químicas, têm sido pesquisado nas últimas duas décadas, no campo da ciência e tecnologia (Guimarães *et al.*, 2018), também por serem provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis e de baixo custo e por apresentarem elevada cristalinidade, área superficial específica, assim destacam-se frente a outros biomateriais por suas propriedades mecânicas e térmicas (Pawcenis *et al.*, 2022). Os nanowhiskers de celulose são classificados em três tipos, que dependem do método de obtenção, desta forma, tem-se a nanocelulose bacteriana (BNC), celulose microfibrilada (MFC) e os nanocristais de celulose ou nanowhiskers de celulose (NWC).

A nanocelulose bacteriana (BNC) é sintetizada a partir da glicose presente nos materiais mediante a ação de bactérias da família *Gluconoacetobacter xylinus*, que através das reações com estes microrganismos convertem as moléculas de glicose em nanocelulose (Brinchi *et al.*, 2013). Sommer e Staroszczyk (2023) utilizou a nanocelulose bacteriana para estabilização de emulsões e verificou que a celulose que foi posteriormente tratada com solução de 30% de ácido sulfúrico obteve melhor desempenho devido a sulfatização de sua superfície durante a reação pois garante uma forte densidade de carga superficial.

A celulose microfibrilada (MFC) é obtida a partir da polpa de madeira através de uma reação catalisada por hidrólise enzimática, tratamento químico ou pressão mecânica. Estas microfibrilas possuem um diâmetro mínimo de 20 nm e um comprimento na faixa de micrômetros, longas e flexíveis devido aos domínios amorfos intercalados com domínios cristalinos. Uma desvantagem das microfibrilas de celulose é a demanda energética necessária para sua obtenção (Goswami *et al.*, 2024; Pawcenis *et al.*, 2022).

Diferentemente das microfibrilas de celulose, os nanowhiskers de celulose (NWC) têm uma morfologia com bastões cristalinos e menor flexibilidade devido à menor quantidades de regiões amorfas em comparação com as microfibrilas de celulose. Exibem uma alta cristalinidade, na faixa entre 54% a 88% de cristais de celulose (Brinchi *et al.*, 2013). A morfologia, tamanho dos cristais e grau de cristalinidade dependem da fonte de celulose, fatores e das variáveis estudadas durante o processo de síntese (Pawcenis *et al.*, 2022; Sun *et al.*, 2021).

### **3.3.1 Obtenção dos nanowhiskers de celulose – Etapas da Síntese**

#### **3.3.1.1 Tratamento alcalino**

O pré-tratamento alcalino da biomassa pode ser feito com amônia (Yuan *et al.*, 2023), carbonato de sódio (Sankhla; Sardar; Neogi, 2021), hidróxido de sódio (Sayakulu; Soloi, 2022) entre outras bases, e tem como objetivo, a extração de grande parte da lignina e da hemicelulose, resultando na retirada do licor negro, restando majoritariamente a celulose. O licor negro possui diversas aplicações, podendo ser utilizado para a extração de compostos fenólicos, furanos e ácidos orgânicos (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024).

A extração de celulose, utilizando o tratamento alcalino com solução de hidróxido de sódio (NaOH) é um método muito eficiente, sendo utilizado em muitos estudos (Melikoğlu; Bilek; Cesur, 2019; Sankhla; Sardar; Neogi, 2021; Yuan; Wen; Kapu, 2018) e em escala industrial, pelo baixo custo, além de ser uma tecnologia limpa e de boa segurança quando

comparada com outros métodos como organosolv (Wei Kit Chin *et al.*, 2020), explosão de vapor (Auxenfans *et al.*, 2017), processamento de alta pressão (Koutsoumanis *et al.*, 2022), pré-tratamento assistido por ultrassom (Hassan; Williams; Jaiswal, 2018), solventes eutéticos profundos (Vanda *et al.*, 2018), pré-tratamento biológico (Sharma; Xu; Qin, 2019), entre outros. O tratamento com o NaOH, além de remover a lignina e a hemicelulose, também há incrementos de grupos -OH que conferem a celulose um maior grau de cristalinidade, que, por consequência, facilita a incorporação de outros materiais como metais, permitindo, então, a celulose ou NWC como suporte para catalisadores, também um elevado índice de cristalinidade e aumento da resistência térmica dos materiais (Flauzino Neto *et al.*, 2013). É descrito na literatura que o tratamento alcalino em concentrações específicas pode levar a conversão da celulose tipo I, presente majoritariamente nas biomassas, na celulose tipo II. De modo que, a solução de até 10% de NaOH, se obtêm a celulose tipo I e concentrações superiores a esta levam a conversão da celulose tipo II (Sayakulu; Soloi, 2022).

### 3.3.1.2 Branqueamento

O objetivo do branqueamento é solubilizar lignina e a hemicelulose residual em uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO) e no tampão de acetato de sódio e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa) (Kian *et al.*, 2020; Terea *et al.*, 2023) ou a junção da solução de NaOH com NaClO (Motta Neves *et al.*, 2020), para que no final reste apenas a celulose pura. A celulose extraída fica livre de outros componentes, podendo ser utilizada em diversas sínteses, deste a produção de novos açúcares, produção de biocombustíveis, como para a síntese dos NWC (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024).

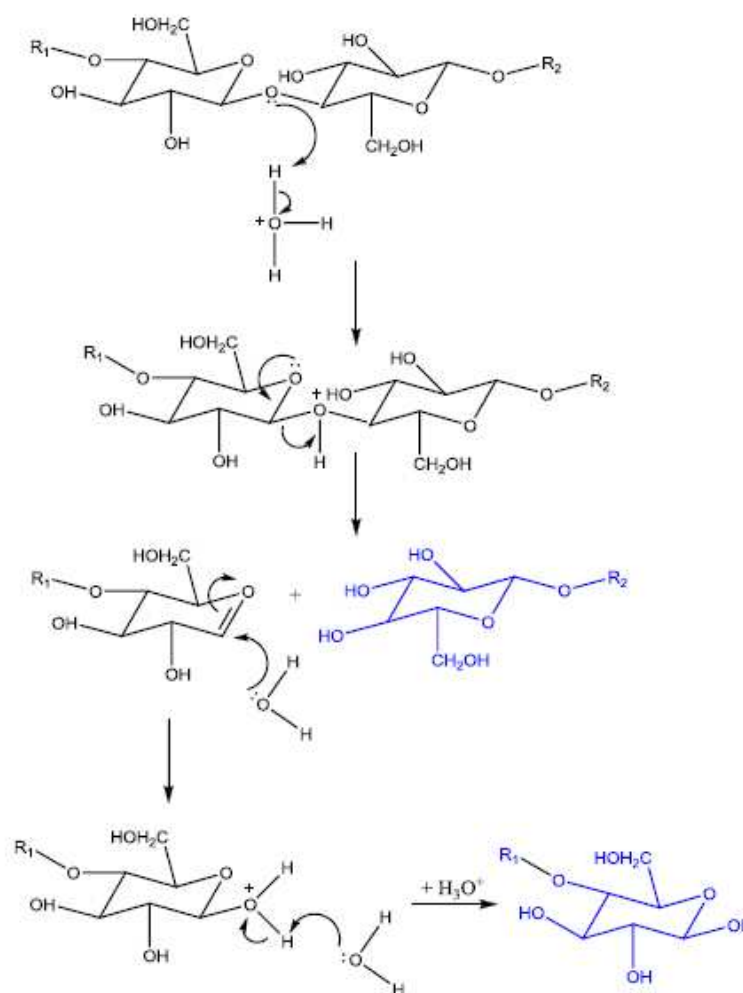
### 3.3.1.3 Hidrólise ácida

Após a obtenção da celulose, os nanowhiskers de celulose são gerados através da hidrólise ácida, na qual podem ser empregados diferentes tipos de ácido, os mais utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico (Terea *et al.*, 2023). A função do ácido é causar digestão da região amorfa, pela a clivagem da ligação β-1,4 glicosídica entre os monômeros de glicose da celulose, pois os íons hidrônios penetram na região dos domínios amorfos da celulose (Figura 6), resultando em uma maior organização no retículo cristalino, de modo a converter a celulose amorfa em celulose cristalina (Goswami *et al.*, 2024).

O tipo de ácido utilizado na hidrólise impacta diretamente nas características dos NWC. O ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é o ácido mais usado, pois incorpora grupos sulfatos na superfície

dos NWC, tornando a superfície negativa (Figura 7), dando estabilidade na suspensão dos NWC pela repulsão eletrostática das partículas, entretanto, estes grupos sulfatos causam uma menor estabilidade térmica dos nanowhiskers quando comparado aos NWC obtidos com o uso do ácido clorídrico (HCl) (Goswami *et al.*, 2024; Pawcenis *et al.*, 2022). Todavia, o HCl gera baixa estabilidade na dispersão aquosa, por não haver a incorporação de grupos negativos na superfície dos nanowhiskers, devido a ligação de hidrogênio que agrega os nanocristais. Nessa perspectiva, tem surgidos trabalhos que utilizam a junção dos dois tipos de ácido na síntese dos NWC (Pereira *et al.*, 2014)

**Figura 6-** Reação de hidrólise da celulose e obtenção dos NWC

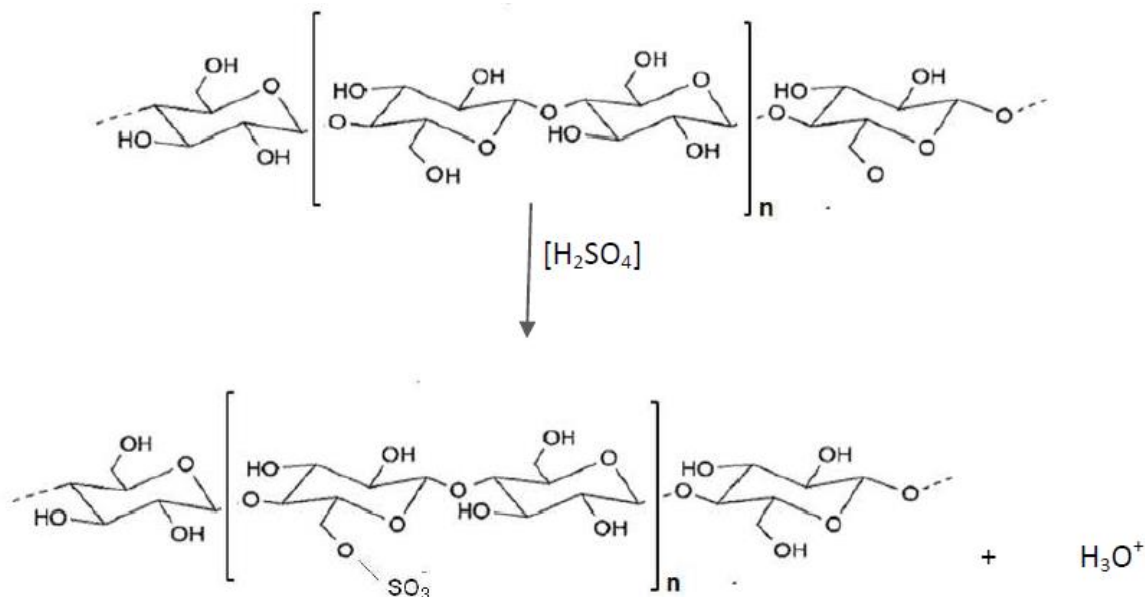


Fonte: Taipina (2012)

A hidrólise ácida, além de resultar na conversão de celulose amorfa em celulose cristalina, deve diminuir as dimensões dos cristais para escala nanométrica, com um máximo

de 20 nm. As condições da hidrólise podem modificar as características das nanopartículas obtidas, além do tipo de ácido, a temperatura, o tempo de contato tem impacto direto no diâmetro das partículas (Pawcenis *et al.*, 2022).

**Figura 7** - Incorporação de grupos sulfatos nos nanowhiskers de celulose com a hidrólise



Fonte: Taipina (2012)

### 3.4 Recentes aplicações dos nanowhiskers de celulose

Devido a sua alta cristalinidade, boas propriedades mecânicas, térmicas, alta área superficial, reutilizável, biodegradável e de baixo custo, os nanowhiskers de celulose podem ser aplicados em diversas áreas, como nas indústrias de cosmético, farmacêutica, medicina e como reforço em matrizes poliméricas (Goswami *et al.*, 2024; Sun *et al.*, 2021). Mas ainda, os nanowhiskers de celulose vêm ganhando destaque nos processos de remediação aquática. Nesse sentido, os nanowhiskers de celulose, vem sendo empregado na descontaminação de águas residuais, servindo como adsorvente removendo corantes e metais por meio da adsorção. Kausar *et al.*, (2023). Hokkanen, Repo e Sillanpää (2013) utilizaram a nanocelulose após um tratamento alcalino, modificando sua estrutura com uma reação entre piridina e anidro succínico, obtendo bons resultados na remoção dos cátions metálicos níquel, cobre, zinco, cobalto e cádmio. Liu *et al.*, (2015) verificou uma remoção de 99% cátions metálicos cobre (II) e ferro (III), com a nanocelulose que teve sua superfície modificada pelos incrementos de grupos fosfatos, exibindo maior adsorção dos metais quando comparada a nanocelulose sem modificação.

Os nanowhiskers de celulose também foram utilizados na adsorção de corantes. Mautner *et al.*, (2016) verificaram uma grande remoção de quatro diferentes corantes, adsorvendo cerca de 80% dos contaminantes em um tempo de 25 minutos com o uso da nanocelulose modificada com anidro maleico em comparação com a celulose bruta e a celulose nanocristalina. Melo *et al.*, (2018) verificou que ao acrescentar os nanowhiskers de celulose no hidrogel de quitosana- g -poli (ácido acrílico), aumentaram a adsorção do corante azul de metileno em comparação ao hidrogel puro, removendo 98% do corante, correspondendo a 1968 mg g<sup>-1</sup>, atingindo o equilíbrio em 60 minutos ao aplicar 5% dos nanowhiskers de celulose nos hidrogéis. Além da remoção dos corantes e metais, os NWC foram empregados para: (i) remoção de óleos (Feng *et al.*, 2015); (ii) fabricação de membranas a base de nanocelulose (Mansouri; Harrison; Chen, 2010); (iii) separação de emulsão óleo/água (Ma *et al.*, 2014), (iv) remoção de espécies de bactérias (Xu *et al.*, 2013); (v) como floculantes a base de nanocelulose (Lee; Robinson; Chong, 2014); (vi) remoção de lodo ativado de águas residuais (Suopajärvi; Sirviö; Liimatainen, 2017); (vii), remoção de colônia microbiana (Eyley *et al.*, 2015); (viii) utilizado em efluentes industriais (Das; Ghorai; Pal, 2013).

### 3.5 Degradação rápida de corantes

A descoloração de corantes, por meio de processos oxidativos avançados (POA), que são aqueles que oxidam compostos orgânicos pela ação de um forte oxidante gerado *in situ*, o qual se inclui a degradação rápida, vem sendo empregada nos últimos anos, pois além de degradar compostos orgânicos rapidamente, utilizam uma pequena massa de catalisador (Miklos *et al.*, 2018). Diversos tipos de catalisadores vêm sendo empregados nesse processo desde os catalisadores mássicos (Tan *et al.*, 2022) tanto como os catalisadores suportados (Zainal Abidin *et al.*, 2017), ambos na presença de luz visível (Nath *et al.*, 2018; Ramki *et al.*, 2020) e/ou fora dela (Eskandari Azar *et al.*, 2020). Tan *et al.*, (2022) utilizaram a nanopartícula magnética de cobalto, junto ao peroximonosulfato para a degradação do corante Rodamina-B, removendo 10 mg L<sup>-1</sup> do corante em 5 min, mostrando universalidade em diversos outros tipos de corante tais como: azul de metileno e o alaranjado de metila. Ramki *et al.*, (2020), utilizando a luz solar degradou o corante azul de metileno, comparando o uso dos nanocatalisadores de ZnS e nanocatalisadores de ZnS dopados com Sn (entre 1-5% do peso), estes descoloriram, 49% e 93%, respectivamente, em 180 min.

A comparação da eficiência na descoloração de corantes empregando a luz solar com uso do catalisador puro e impregnado, também foi realizada por Murugadoss *et al.*, (2021) ao

comparar a descoloração do  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ag/CeO}_2$ , em que o último teve maior eficiência, sendo capaz de descolorir 96% em 3 horas. O corante ácido laranja-7 foi totalmente descolorido em 15 min., ao empregar o catalisador  $\text{ZnAlO}_4@\text{ZnO}$  através da fotocatalise com o uso de uma lâmpada fluorescente com comprimento de onda de 400 nm (Eskandari Azar *et al.*, 2020).

O alaranjado de metila foi totalmente degradado ao empregar nanocatalisadores dopados com prata com uma reação na presença do  $\text{NaBH}_4$ , sendo capaz de descolorir 100% do corante em menos de 10 minutos. Esse estudo, avaliou o efeito da concentração do corante, da quantidade de prata dopada, o pH de degradação, a quantidade de  $\text{NaBH}_4$  utilizado e o grau de reuso dos catalisadores (Zainal Abidin *et al.*, 2017).

### 3.6 Catalisador – Prata

A escolha da prata como catalisador deu-se as suas excelentes propriedades plasmônicas que estão associadas com a sua interação com luz, devido aos elétrons livres em sua superfície, possuindo um *band gap* que se encontra na faixa da luz visível, assim não necessitando de energia externa (luz). Demonstrando seletividade, compatibilidade e facilidade de recuperação (de Brito *et al.*, 2021; Iqbal *et al.*, 2020; Pradhan; Pal; Pal, 2002). No entanto, quando utilizado de forma isolada, tende a formar aglomerados, o que reduz a atividade catalítica. Portanto, é necessário o uso de um suporte para garantir uma melhor distribuição das partículas de prata, originando um catalisador com maior superfície de contato (Suchomel *et al.*, 2013). Nesse sentido, os nanowhiskers de celulose do tipo I e do tipo II podem ser empregados como suporte para a prata, sintetizando assim, nanocatalisadores de prata.

### 3.7 Corantes oriundos da indústria têxtil

Os corantes oriundos das indústrias têxtil são substâncias orgânicas, com grupos cromóforos que apresentam uma boa absorvidade e propriedades físico-químicas que permitem a fixação nos tecidos, conferindo cor pela absorção seletiva de comprimentos de onda da luz (Zanoni; Yanamaka, 2016). Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou pelo método de aplicação. A classificação pelo método de aplicação tem-se os corantes: azoicos; reativos; diretos; aniônicos e catiônicos; branqueadores e entre outros.

Os corantes azoicos, apresentam o grupo  $-\text{N}=\text{N}-$  ligado ao anel aromático, são corantes sintéticos, que representa mais 65% dos corantes disponíveis no mercado, em sua maioria são insolúveis em água e exigem um pré tratamento antes do tingimento (Kunz *et al.*, 2002). Os corantes reativos fixam-se às fibras celulósicas do tecido por meio de reações químicas de

substituição, ligando-se ao substrato por meio da ligação covalente sob temperatura e pH controlados (Guaratini, 2000). Os corantes diretos são capazes de fixar-se às fibras por meio de interações de Van der Waals e apresentam solubilidade em água, frequentemente contendo grupos azo. Por outro lado, os corantes aniônicos e catiônicos aderem às fibras em condições neutras ou ácidas, utilizando-se de forças de interações eletrostáticas, interações de Van Der Waals ou interações de hidrogênio (Zanoni; Yanamaka, 2016). Os corantes branqueadores ópticos absorvem a luz ultravioleta em comprimentos de onda mais baixos, conforme afirmado por Guaratini, (2000). Adicionalmente, existem outros tipos de corantes, tais como os cuba, dispersivos e pré-metalizados.

O cristal violeta (CV), de fórmula  $C_{25}H_{30}N_3Cl$  e massa molecular  $407,5 \text{ g mol}^{-1}$  e nomeado de acordo com a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada como 4-[bis(4-dimetilaminofenil) metil] -N,N-dimetil-2,5-ciclohexadien-1-imina, é uma imina que apresenta dois grupos dimetilamino ligados a um núcleo de fenilmetileno. Este corante é classificado como básico, tendo a capacidade de impregnar substâncias ácidas e neutras (Abu Elella *et al.*, 2019; Dil *et al.*, 2016). O cristal de violeta é um corante altamente solúvel em água, não é biodegradável, sendo tóxico, cancerígeno e causa danos para a saúde humana quando inalado, ingerido ou em contato com a pele (Dil *et al.*, 2016) desde que seja em concentração superior a  $420 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Quando em meio aquático, prejudica o ambiente marinho por impedir a fotossíntese e pela toxicidade aos peixes, em concentrações superiores a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  por 48 horas (Labsynth, 2012). Além da indústria têxtil, o cristal de violeta é usado na medicina para marcação de colônias de bactéria e como medicamento para animais (Bajpai; Jain, 2012). No entanto, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento proíbe o seu uso como aditivo antifúngico na alimentação animal (Brasil, 2007).

### **3.8 Bioplásticos: uma alternativa sustentável, renovável e biodegradável**

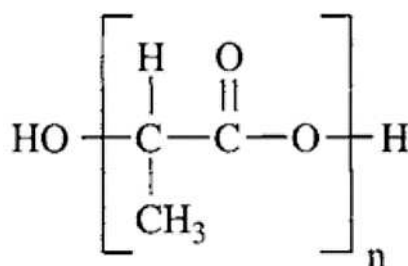
Bioplásticos são materiais oriundos de fontes biológicas, biodegradáveis que se decompõem em até dois anos (León, 2019). Podem ser produzidos pela ação de microrganismos através de reações enzimáticas envolvendo algas, fungos e bactérias. A maioria dos bioplásticos são oriundos não só de biomassa, que usam em sua síntese sacarídeos como celulose e amido (León, 2019), mas também, pelo emprego de processos químicos, com uso de monômeros biológicos, como policaprolactonas (PCL) e o ácido polilático (PLA) (Kang; Kim, 2023). Dessa forma, os bioplásticos incluem: polímeros à base de amido, Polihidroxialcanoatos (PHA) e policaprolactonas (PCL); álcool polivinílico (PVOH); poliamidas (PA); polímeros

parcialmente à base biológica Polietileno tereftalato (PET) e biopolíesteres derivados de celulose e amido, como o ácido polilático (PLA) (Bartolomei, 2016).

### 3.8.1 Ácido Polilático (PLA)

O ácido polilático (PLA), um biopolímero derivado de fontes renováveis, é obtido com reações à fermentação de todos os tipos de polímeros, desde glicídios e proteínas empregando diversos microrganismos. As vantagens do seu emprego, estão em ser compostável, biocompatível e absorvível pelo organismo humano (Campaña G. *et al.*, 2022; Duarte Carrillo; Farfán Torres; Pachón Urrego, 2022). A síntese do PLA é resultado de uma mistura racêmica dos estereoisômeros do ácido lático, que contém os dois homopolímeros PLLA e PDLA (L – ácido lático e D – ácido lático), sendo então, convertidos no copolímero D,L – lático, o PDLLA. O bioplástico à base de PLA comercializado é uma mistura com 5% de PLLA e 95% de PDLA, ou vice-versa, sendo seu monômero (Figura 8) formado pela união de grupos ésteres sem ramificações (Bartolomei, 2016; Serna C.; Rodríguez de S.; Albán A., 2011).

Figura 8 - Monômero do ácido polilático (PLA)



Fonte: Bartolomei (2016)

Dentre as vantagens do PLA está sua baixa toxicidade e o elevado índice de cristalinidade, gerando assim, biomateriais que possuem alta massa molecular, o que lhe confere não apenas uma excelente resistência a deformação plástica, mas também melhores propriedades mecânicas, como tração, flexão e dureza, além da elasticidade e transparência (Bartolomei, 2016; Campaña G. *et al.*, 2022; Duarte Carrillo; Farfán Torres; Pachón Urrego, 2022). No entanto, possuem algumas desvantagens que limitam sua aplicação em nível industrial, como baixa rigidez, baixa resistência e estabilidade térmica, tornando-se assim um bioplástico frágil (Duarte Carrillo; Farfán Torres; Pachón Urrego, 2022). Contudo, essas desvantagens podem ser superadas pela incorporação dos NWC, pois possuem baixa densidade, alta resistência mecânica e térmica além da grande disponibilidade e baixo custo (Bhiofade; Kannan, 2021; Kang; Kim, 2023; Nurazzi *et al.*, 2022).

### 3.9 Nanowhiskers de celulose como reforço para os bioplásticos

As boas propriedades físico-químicas dos NWC os tornam excelentes materiais para o uso como reforço para o PLA, levando assim, a geração de compósitos, ao verificar alterações positivas em suas propriedades e características. Diversos trabalhos estudaram a adição de NWC no PLA e verificaram o aumento de sua estabilidade térmica (Nurazzi *et al.*, 2022). Petersson, Kvien e Oksman, (2007) observaram que a adição dos nanowhiskers ao PLA, tornou o bioplástico mais estável termicamente no intervalo entre 25 °C a 210 °C, e que o ponto de fusão do PLA puro foi menor que nos compósitos sintetizados. Luiz De Paula; Mano; Pereira, (2011) verificaram a retardação da degradação hidrolítica do PLA, pois a alta cristalinidade dos nanowhiskers inibe a absorção da água.

Ao adicionar uma pequena fração de NWC, oriundos da hidrólise ácida da celulose micro cristalina, Khoo, Ismail e Chow (2016) constataram, através das curvas de DSC, a melhora na temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, grau de cristalinidade e decomposição térmica.

Bhiogade e Kannan, (2021), analisaram o tamanho das partículas da celulose microcristalina e nanocristalina nos biofilmes a base de PLA e também constataram aumento da estabilidade térmica dos compósitos. Através do estudo da cinética de cristalização isotérmica, Kang e Kim, (2023) verificaram alterações na temperatura de cristalização e fusão que ocorreram com o máximo de 105 °C nos compósitos, independentemente da quantidade de nanowhiskers de celulose adicionado.

### 3.10 Estudo cinético

A decomposição térmica de biomassas não é fixa e varia a depender da fonte e do tipo de biomassa (Carvalho *et al.*, 2020). O processo de degradação térmica de biomassas pode ser acompanhado através de métodos isotérmicos e não isotérmicos. As vantagens do método não isotérmico está em obter as informações cinéticas das equações de Arrhenius (energia de ativação,  $E_a$  e o fator pré-exponencial,  $A$ ) em apenas uma corrida experimental (Dhyani; Bhaskar, 2018), contudo necessita primeiramente de experimentos em temperaturas ou programas de aquecimento diferentes (Santos *et al.*, 2022). Em seguida, para a determinação matemática dos parâmetros cinéticos de Arrhenius são aplicados os métodos de estudo cinético como os de ajuste de modelo, métodos de taxa de aquecimento único, métodos de Isoconversão

e de métodos que não se enquadram nesta três ultimas, como por exemplo o Modelo de Energia de Ativação Distribuída (DAEM) (Dhyani; Bhaskar, 2018).

Os métodos de Isoconversão obtêm a energia de ativação sem assumir nenhum modelo, sendo então, ideais para biomassas, pois, ocorrem em diferentes etapas com mecanismos de reações complexos de decomposição térmica (Castro; das Virgens, 2019; Zhang, 2021). Dentre os métodos isoconvercionais encontra-se o de Friedman, Ozawa, Flynn e Wall, Kissinger e Chai e Chen, são modelos que supõe que o valor do fator de conversão ( $\alpha$ ) é uma função apenas da temperatura (Luo *et al.*, 2020).

### **3.10.1 Métodos isoconversionais**

Nos modelos isoconversionais a taxa de conversão é uma função exclusiva apenas da temperatura, no qual se obtém os valores da energia de ativação sem usar nenhum modelo de reação, contudo, o mecanismo de degradação térmica pode ser previsto a partir dos valores da energia de ativação (Dhyani; Bhaskar, 2018). Diferentes modelos isoconvercionais obtém parâmetros cinéticos com poucas variações, isto pois, cada método é baseado em uma aproximação diferente da integral da temperatura (Luo *et al.*, 2020).

#### **3.10.1.1 Método de Friedman**

O método de Friedman foi usado pela primeira vez para analisar a termodecomposição de plásticos, é o método mais simples, dentre os métodos não isotérmicos (Chen *et al.*, 2020). Pois, a partir de diferentes taxas de aquecimento, mensura a temperatura na qual está ocorrendo a conversão, determinando, assim, o seu valor, que vai de 0,1 a 0,9 com intervalos de 0,05 (Dhyani; Bhaskar, 2018). Este método é considerado o mais confiável dentre os modelos integrais, porque, nenhuma suposição é estabelecida, contudo parte de sua precisão pode ser perdida com erros existentes na linha de base ou quando o calor possui uma dependência com a taxa de aquecimento (Friedman, 1965).

#### **3.10.1.2 Método de Flynn Wall Ozawa**

O método isoconversiconal de Flynn Wall Ozawa (FWO) está entre os modelos mais usado para a determinação dos parâmetros cinéticos e considera que a decomposição térmica ocorre em apenas uma etapa (Zhang, 2021), possui uma precisão menor quando comparado ao método isoconversiconal de Friedman, esta imprecisão é relacionada ao modo que resolve a integral da temperatura, uma vez que, sua equação usa a aproximação da equação de Arrhenius

feita por Doyle (1962) a qual é considerada rudimentar (Dhyani; Bhaskar, 2018). Entretanto, com o modelo de FWO é possível conhecer a complexidade do mecanismo de degradação térmica, analisando o aumento da energia de ativação com o aumento da taxa de conversão. Conhecendo a ordem de reação e a energia de ativação pode-se determinar o fator pré-exponencial (Santos *et al.*, 2022).

### **3.10.2 Modelo da Energia de Ativação Distribuída (DAEM)**

O Modelo de Energia de Ativação Distribuída (DAEM) não é considerando um método isoconversicinal, apesar da obtenção dos parâmetros cinéticos empregando várias taxas de aquecimento (Dhyani; Bhaskar, 2018). Contudo, este modelo, assume que a termoconversão ocorre com um grande número reações paralelas e independentes, onde, cada reação contém mecanismos de primeira ordem com energia de ativação característicos (Zhao *et al.*, 2022). Assim, se pode determinar a energia de ativação da decomposição térmica de cada pseudo componente nas biomassas individualmente. Este modelo exhibe a energia de ativação em termos de uma distribuição contínua (Barros; Castro; Virgens, 2023).

#### 4 DESCRIÇÃO DAS ETAPAS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho, dividimos a parte experimental em duas seções para uma melhor compreensão do nosso trabalho, uma vez que, os nanowhiskers de celulose sintetizados na primeira parte continham outros componentes majoritários da composição da biomassa. Desse modo, na segunda parte, foram alteradas as concentrações da solução da base durante a síntese em busca de nanowhiskers com maior teor de celulose.

A primeira seção refere-se às investigações que tiveram início durante a iniciação científica, em que foram sintetizados NWC utilizando o hidróxido de sódio nas concentrações de 2% e 4% (v/v), seguindo a rota de síntese para estabilizar a celulose tipo I, proveniente da casca da do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl. Os NWC gerados foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Termogravimetria (TG/DTG/DTA). Realizamos um estudo cinético com o modelo de Friedman, FWO e a Energia de Ativação Distribuída (DAEM) na faixa de degradação térmica da celulose, obtendo os resultados cinéticos avaliados pelo método proposto por Criado e ampliado por Castro (2020), analisando as características hierárquicas por meio de ferramentas multivariadas como Análise dos Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA). Os nanowhiskers de celulose foram também estudados como suporte catalítico para prata, gerando os nanocatalisadores Ag/NP2 e Ag/NP4 avaliados na degradação do corante cristal de violeta na presença do borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>). Esses resultados, nos motivou a dar continuidade a pesquisa, visando a síntese de NWC com maior teor de celulose para posterior aplicação em novas áreas.

Na segunda parte, dados aos resultados alcançados na parte I, resolvemos investigar o emprego da base em concentrações 10/15/20% (v/v), gerando nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 que foram caracterizados pelas mesma técnicas que na parte I, acrescida Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Espectrofotometria no UV -VIS. Também foi realizado um estudo cinético empregando os métodos isoconvercionais. As amostras foram estudadas como reforço térmico para os bioplásticos a base do ácido polilático (PLA), avaliando a estabilidade térmica por TG/DTG/DTA e DSC. Os nanowhiskers de celulose, foram também empregados na adsorção do corante cristal de violeta, seguido da degradação do corante sobre a superfície do resíduo (nanowhiskers + corante), para geração de um nano catalisador de prata *in situ* na presença do NaBH<sub>4</sub>.

## **4.1 EXPERIMENTAL – PARTE I**

### **4.1.1 Equipamentos**

- Moinho de Facas (MARCONi model MA 680)
- Estufa com circulação de ar
- Placa de aquecimento com agitação
- Banho termostático
- Centrífuga
- Mesa Agitadora
- Termômetro

### **4.1.2 Reagentes**

- Hidróxido de Sódio P.A.; (Neon)
- Hipoclorito de Sódio 5-6 %; (Neon)
- Ácido Acético Glacial; (Neon)
- Ácido Clorídrico; (Synth)
- Ácido Sulfúrico; (Reatec)
- Borohidreto de Sódio; (Merck)
- Cristal de violeta; (Neon)
- Nitrato de Prata; (Sigma-Aldrich)
- Ácido Nítrico; (Reatec)
- Água Ultrapura (milli-Q);

### 4.1.3 Soluções empregadas

#### - Solução de Hidróxido de Sódio (2/4% (v/v))

Utilizando hidróxido de sódio de grau analítico P.A. (Neon), uma solução estoque de NaOH a 30% (v/v) foi preparada pesando a massa necessária em uma balança analítica, diluindo as lentilhas com água ultrapura gelada primeiramente em um béquer, depois de homogeneizada, foi transferida e avolumada em um balão volumétrico de 1L. Todo o procedimento foi realizado em banho de gelo. A partir dessa solução estoque, soluções de hidróxido de sódio com concentrações de, 2%, 4%, foram diluídas com água ultrapura gelada, em um balão volumétrico de 1 litro de solução e usando um banho de gelo.

#### -Solução de Hipoclorito de Sódio 2,5% (v/v)

A partir do reagente hipoclorito de sódio P.A. (Neon), uma diluição foi realizada para obter uma concentração de 2,5% (v/v), retirando a alíquota com uma proveta de 1000 mL, transferida para um balão volumétrico de 2 litros e volumado o balão com água ultrapura.

#### -Solução Tampão de Ácido Acético/Acetato de Sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>

Para preparar a solução tampão de CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa a 0,1 mol L<sup>-1</sup>, primeiro a massa de hidróxido de sódio P.A. foi pesada, diluída em um béquer e, em seguida, transferida para um balão volumétrico de 2 litros. A este balão, adicionado com uma pipeta graduada 20 mL o volume adequado de ácido acético para obter a concentração desejada, e o balão foi aferido com água ultrapura. Posteriormente, a solução foi transferida para um béquer e o pH foi ajustado para 4,74 com a ajuda de um pHmetro.

#### -Solução de Ácido Sulfúrico 30% (v/v)

A solução de ácido sulfúrico a 30% (v/v) foi obtida por meio da diluição de ácido sulfúrico P.A., retida a alíquota com auxílio de uma proveta 200 mL, transferida para um balão volumétrico de 500 mL e a aferido com água destilada. Esta solução foi preparada na capela e com o banho de gelo.

#### -Solução de Borohidreto de Sódio 0,05 g L<sup>-1</sup>

A massa de Borohidreto de Sódio P.A foi pesada em uma balança analítica para preparar uma solução de concentração de  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ . Essa substância, foi diluída em um béquer com água ultrapura gelada e, em seguida, transferida para um balão volumétrico de 100 mL.

- Solução de Cristal de Violeta  $100 \text{ mg L}^{-1}$

A massa de cristal de violeta P.A. foi pesada em uma balança analítica para preparar uma solução estoque com concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (m/v), que foi mantida no escuro. A partir dessa solução estoque, soluções foram preparadas com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em balões de 250 mL por meio da diluição com água ultrapura.

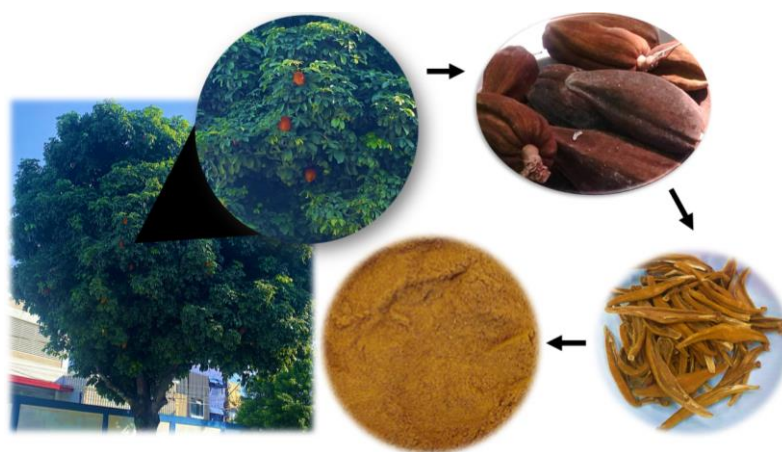
- Solução de Nitrato de Prata  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

A massa de nitrato de prata P.A. necessária para preparar uma solução de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foi pesada em uma balança analítica. Essa substância foi diluída com água ultrapura em um béquer e, em seguida, transferida para um balão de 100 mL. Por fim, a solução foi acidificada com ácido nítrico e armazenada em um refrigerador.

#### 4.1.4 Coleta e preparo da Casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl

O fruto foi coletado nas ruas da cidade de Camaçari, no estado da Bahia. As cascas dos frutos foram previamente separadas das sementes, lavadas com água corrente e seguida da lavagem com água ultrapura. Depois foram secas em estufa por 24 horas a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por fim, trituradas no moinho de facas e tamisada a 80 mesh, originando a amostra P, como descrito na Figura 9 (Santana *et al.*, 2016).

**Figura 9** - Processo de tratamento da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl, obtenção da amostra P



Fonte: Autora

## 4.1.5 Extração da celulose

### 4.1.5.1 Tratamento alcalino

Inicialmente as biomassas foram submetidas a um tratamento alcalino, avaliando a influência da concentração da solução de NaOH na síntese dos nanowhiskers de celulose. Dessa forma, as concentrações usadas constituíram em 2%, 4% (v/v) (Flauzino Neto *et al.*, 2013; Sayakulu; Soloi, 2022). Utilizando 10,00 g da biomassa da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl e 150 mL das soluções de NaOH nas concentrações mencionadas acima. A biomassa foi colocada em um balão de fundo chato junto a solução alcalina, em agitação constante, durante 4 horas a 90°C (Siqueira *et al.*, 2010), utilizando uma placa de aquecimento com agitação magnética, originando, assim, as amostras de códigos NP2, NP4, simbolizando os nanowhiskers de *Pachira aquatica* Aubl 2 e 4 respectivamente. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água ultrapura sucessivas vezes para retirada do licor negro, Figura 10, (no qual está presente majoritariamente a lignina) e secas em estufa a 40 °C, durante 24 horas.

**Figura 10** - Amostra NP4 após o tratamento alcalino



Fonte: Autora

### 4.1.5.2 Branqueamento

Nesta etapa do procedimento é solubilizada a hemicelulose e outros componentes minoritários presentes na biomassa, restando somente a celulose, podendo ser confirmada pelas técnicas de caracterizações. Para isso, após o tratamento alcalino as amostras foram primeiramente maceradas, colocadas em um balão de fundo redondo, adicionado à solução tampão de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$  0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH igual a 4,74 e a solução de hipoclorito

de sódio 2,5% (v/v), utilizando 50,0 mL de cada solução (Kian *et al.*, 2020; Terea *et al.*, 2023). Depois, foram aquecidas em uma manta térmica com a temperatura próxima de 80 °C, durante 30 minutos em refluxo, realizando o resfriamento com o auxílio de um banho termostático (Flauzino Neto *et al.*, 2013). Este procedimento foi feito quatro vezes, observando o total branqueamento das amostras. Por seguinte, as amostras foram secas em estufa a 40° C, durante 24 horas (Figura 11).

**Figura 11** - Celulose da amostra NP4 após o branqueamento, obtenção da celulose



Fonte: Autora

#### **4.1.5.3 Síntese dos nanowhiskers de celulose**

A celulose obtida na etapa anterior, foi macerada e tamisada a 80 mesh, e submetidas a hidrólise ácida. Para isto, a celulose foi adicionada em um erlenmeyer, sendo utilizada 15 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% (v/v) para cada grama de celulose (Pawcenis *et al.*, 2022). Em seguida, foi colocada em agitação constante, usando uma placa de aquecimento com agitação magnética, durante 100 minutos a 50 °C (Haafiz *et al.*, 2014). A seguir, foram adicionadas as amostras água ultrapura gelada e colocadas em banho de gelo, para que a hidrólise ácida fosse cessada. Posteriormente, foram lavadas sucessivas vezes com água ultrapura morna até atingir o pH da água ultrapura, em seguida foram centrifugadas e secas em estufa por 24 horas a 40 °C. Por fim, maceradas e tamisadas a 80 mesh (Figura 12).

**Figura 12** -- Nanowhiskers de celulose NP2



Fonte: Autora

#### **4.1.6 Síntese de nanocalisadores de prata Ag/NP2 e Ag/NP4**

Os nanowhiskers de celulose NP2 e NP4 foram impregnados por via húmida com solução de  $[AgNO_3] 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em proporção  $46 \mu\text{L/g}$  e, seguida secos em estufa a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas (Zainal Abidin *et al.*, 2017), obtendo assim os nanocatalisadores de prata, Ag/NP2 e Ag/NP4 .

#### **4.1.7 Técnicas de Caracterizações Convencionais**

##### **4.1.7.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier identifica as ligações químicas das espécies através de sua interação com a radiação na região do infravermelho, gerando assim, espectros específicos de cada tipo de ligações químicas dada as diferentes vibrações dos compostos. (Lazzari *et al.*, 2018). As análises foram realizadas em equipamento Spectrum100 FT-IR (PERKIN ELMER) de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e em um equipamento Two<sup>TM</sup> (PERKINELMER), no modo de radiação atenuada total (ATR), com um acúmulo de 16 varreduras.

##### **4.1.7.2 Espectroscopia RAMAN**

A Espectroscopia Raman é uma técnica que com base no espalhamento da luz gerada pela interação dos fótons com as vibrações das ligações químicas resulta em um espectro da interação desse sólido com a luz (Agarwal *et al.*, 2021). Desse modo, os espectros Raman foram obtidos empregando espectrômetro PerkinElmer® RamanEtation<sup>TM</sup> 400 com 100% de potência

a 250 mW e laser a 780 nm com duas exposições, de dois segundos e cinco segundos de em modo macroponto e o detector resfriado a  $-50^{\circ}\text{C}$ , obtendo os espectros entre  $200\text{ cm}^{-1}$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$ . O software Spectrum™, versão 6.3.5, foi utilizado para controlar a aquisição dos espectros.

#### 4.1.7.3 Difração de Raios - X (DRX)

A Difração de Raios – X permite identificar as disposições dos átomos em um sólido cristalino sinalizando o ordenamento de seus cristais ao interagir com as radiações, assim determinando a estrutura cristalina para cada tipo de sólido. (Yao; Weng; Catchmark, 2020). As análises foram realizadas em um equipamento (SHIMADZU XRD 7000), lâmpada de cobre, 40.0 KV, 30.0 mA, realizados na faixa de  $2^{\circ}$  entre  $10\text{-}80^{\circ}$ , com uma velocidade de  $2^{\circ}\text{min}^{-1}$ .

Através dessa técnica é possível estimar o índice de cristalinidade ( $I_c$ ) da celulose I por uma equação dada por Segal (1959), na equação 1.

$$I_c = \frac{[I_{002} - I_{am}]}{I_{002}} \times 100 \quad \text{Equação 01}$$

No qual:

$I_{002}$  corresponde a fase cristalina da celulose I e  $I_{am}$  corresponde a fase amorfa da celulose.

Tamanho médio dos cristalitos também podem ser estimados com base nos dados do DRX, utilizando a equação 2 de Scherrer, (Patterson, 1939):

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 02}$$

Onde L é o diâmetro médio das partículas,

K = 0,9 constante adimensional relacionada a forma do cristalito,

$\lambda$  o comprimento de onda dos raios – X,  $\lambda = 1,542$

$\beta$  a largura a meia altura do pico

$\theta$  o ângulo de Bragg em radianos.

#### 4.1.7.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que permite gerar uma imagem da superfície dos sólidos através de um feixe de eletros incidido sobre a amostra, ativando um campo elétrico que gera uma imagem do sólido (Bangaru *et al.*, 2022). Assim, as imagens eletrônicas de varredura foram coletadas no VEGA3 TESCAN (República Tcheca). As amostras foram preparadas as montando em stubs de carbono e as revestindo com uma camada

de ouro usando um revestidor por pulverização catódica. O MEV foi operado com uma tensão de aceleração de 5 kV e uma distância de trabalho de 10 mm. Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) foram adquiridas para revelar a morfologia das amostras.

#### 4.1.7.5 Termogravimetria (TG/DTG/DTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica que permite analisar a perda ou ganho de massa em função do aumento da temperatura. Com a primeira derivada é possível analisar a velocidade cinéticas das reações e a temperatura máxima de degradação térmica em um ponto específico, obtendo assim, as curvas da Termogravimetria Derivada (DTG). Pode-se observar a variação de temperatura entre a amostra e a referência que sinalizam as variações de temperatura endotérmicas e exotérmica pelas curvas da Termogravimetria Diferencial (DTA) (Zhao *et al.*, 2022). No estudo termogravimétrico das biomassas e dos nanowhiskers de celulose foi utilizado uma balança termo analítica, DTG 60 (SHIMADZU), numa faixa de temperatura de 25-1000 °C, gás nitrogênio com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>, na faixa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Para o estudo cinético foram empregadas as faixas de aquecimento de 5/10/15/20 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.1.8 Estudo cinético

Utilizando os resultados das curvas de TG a uma determinada taxa de aquecimento, é possível acompanhar a extensão da conversão por meio da análise da variação de massa, no qual obtêm-se o valor de  $\alpha$  (alfa) (Santos *et al.*, 2022).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad \text{Equação 03}$$

De modo que:

$\alpha$  simboliza a extensão da conversão  
 $m_0$ ,  $m_t$ , e  $m_f$  são a massa inicial, a massa total e a massa final, respectivamente.

A taxa de reação, é então expressa como taxa de conversão, em função da temperatura e da taxa da conversão, e assim:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) f(\alpha) \quad \text{Equação 04}$$

A contante de taxa K(T), pode ser expandida utilizando a equação de Arrhenius (Zhang, 2021) (equação 5)

$$K(T) = A e^{-Ea/RT} \quad \text{Equação 05}$$

Onde:

A é o fator pré exponencial de Arrhenius

Ea é a energia de ativação (em kJ mol<sup>-1</sup>)

R a contante universal dos gases (0,082 atm L mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T a temperatura envolvida no processo, e °C

Combinando a equação 4 com a 5, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-Ea/RT} f(\alpha) \quad \text{Equação 06}$$

Em que o termo  $f(\alpha)$  representa a dependência da taxa de conversão da própria taxa de conversão, podendo então ser usada como modelo (Vyazovkin, 2018).

Os cálculos cinéticos na forma integral do modelo de reação são encontrados a forma de  $g(\alpha)$  (Dhyani; Bhaskar, 2018; Minh Loy *et al.*, 2018).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{dt} = A \int_0^t e^{-Ea/RT} dt \quad \text{Equação 07}$$

#### 4.1.8.1 Deconvolução de Fraser Suzuki

A função de Fraser Suzuki pode ser definida como:

$$y = a_0 \exp \left\{ - \ln(2) \left[ \frac{\ln \left( 1 + 2a_3 \frac{x-a_1}{a_2} \right)^2}{a_3} \right] \right\} \quad \text{Equação 08}$$

Sendo  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , posição, metade da largura de banda, amplitude e curva de assimetria, respectivamente. A função de Fraser Suzuki quando a temperatura é adaptada para dados termogravimétricos derivados (DTG) torna-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = U_0 \exp \left\{ - \ln(2) \left[ \frac{\ln \left( 1 + 2q \frac{T-T_p}{w} \right)^2}{q} \right] \right\} \quad \text{Equação 09}$$

Onde  $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\max}$  é a altura máxima da curva DTG,  $T_p$  é a temperatura quando  $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\max}$ ,  $U_0$  é a altura do pico do DTG,  $q$  é o fator de assimetria e  $w$  é metade da largura de banda.

Para a aplicação da deconvolução do FS foi utilizado o software Fityk, (distribuído sob GNU General Public License) na versão 0.9.8) (Wojdyr, 2010), sendo aplicado à função LogNormal, definida como:

$$y = h \exp \left\{ - \ln(2) \left[ \frac{\ln \left( 1 + 2b \frac{x-c}{w} \right)^2}{c} \right] \right\} \quad \text{Equação 10}$$

Em que se estabelece a seguinte relação com Fraser Suzuki: a função  $h$  é igual ao parâmetro  $a_0$ ;  $c$  é equivalente ao parâmetro  $a_1$ ; o parâmetro  $w$   $a_2$ ; (b) o parâmetro  $a_3$ . Esses parâmetros possuem os mesmos nomes que a função de Fraser Suzuki apresentada na equação 8.

#### 4.1.8.2 Métodos de Isoconversão - Método de Friedman

O método isoconversional de Friedman aplicado na equação 11 obtém os dados cinéticos da através da resolução da diferencial desta equação (Dhyani; Bhaskar, 2018).

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln [f(\alpha) - A_\alpha] - \frac{Ea}{RT_{\alpha 0}} \quad \text{Equação 11}$$

Esta equação denota diferentes programas de temperatura em condições de TGA não isotérmicas.

Em quê:

$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)$  representa um conjunto de valores de conversão obtidos em diferentes taxas de aquecimento.

$T_{\alpha 0}$  é a temperatura e que a conversão ocorreu em diferentes taxas de aquecimento.

De modo que o fator pré-exponencial e a energia de ativação podem ser encontrados pela inclinação da reta e o coeficiente linear respectivamente, quando plotado o gráfico  $d\alpha/dt$  vs.  $1/T$ .

#### 4.1.8.3 Modelo de energia ativada distribuída (DAEM)

A abordagem DAEM considera reações irreversíveis e paralelas de primeira ordem, cada uma caracterizada por seu próprio fator de frequência (A) e energia de ativação. Este modelo exigindo pelo menos três conjuntos de dados experimentais, que podem ser obtidos em diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ) através da análise termogravimétrica (Brems *et al.*, 2011; Mortezaeikia; Tavakoli; Khodaparasti, 2021). Segundo este modelo o número de reações independentes é suficientemente grande para permitir uma distribuição gaussiana contínua da energia de ativação. Assim, foi elaborado um modelo Duplo-Gaussiano, conforme descrito na equação abaixo (Felix *et al.*, 2022; Wanjun; Cunxin; Donghua, 2005).

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{Ea}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{Ea}\right) + 0,6075 \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

$\beta$  é a taxa de aquecimento (em  $K \text{ min}^{-1}$ );

A é o fator pré-exponencial;

R é a constante universal dos gases;

Ea a energia de ativação (em  $\text{kJ mol}^{-1}$ );

T é a temperatura em K

Usando um gráfico de  $\ln\beta/T^2$  vs.  $1/T$  os parâmetros cinéticos podem ser obtidos.

#### 4.1.8.4 Método de Criado

O método de Criado (1989) foi aplicado para determinar com elevada precisão o mecanismo da reação polimérica no estado sólido. O método é definido por uma função:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha/dt}{\beta} \pi(x) T \quad \text{Equação 13}$$

Onde  $x = \frac{Ea}{RT}$  e  $\pi(x)$  são uma aproximação da integral de temperatura, que não pode ser expressa de forma simples. Neste estudo foi utilizada a aproximação Senum - Yang, que apresenta erros inferiores a 10-5% quando  $x > 20$  (Pérez-Maqueda; Criado, 2000).

A curva experimental  $Z(\alpha)$  é definida por Poletto *et al.*, (2012) como:

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \frac{Ea}{R} e^{\frac{Ea}{RT}} P(x) \quad \text{Equação 14}$$

Sendo  $P(x)$  a expressão do quarto racional de Senum – Yang (Pérez-Maqueda; Criado, 2000):

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}, \text{ onde } x = Ea/RT. \quad \text{Equação 15}$$

O gráfico mestre em função do fator de conversão ( $\alpha$ ) pode ser obtido de acordo com a seguinte equação:

$$Z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad \text{Equação 16}$$

Uma vez que  $f(\alpha)$  e  $g(\alpha)$  são diferentes modelos de reação no estado sólido.

Para aumentar a precisão na estimativa do mecanismo de degradação das amostras, as características selecionadas do método cinético mais adequado para a classificação, foram utilizadas nas equações 14 e 15.

Para aumentar a precisão na determinação do mecanismo de decomposição, o presente trabalho utiliza a modificação do método de Criado proposta por Castro *et al* (2020), que propõe a utilização da equação algébrica derivada do Teorema de Pitágoras, para medir a distância entre dois pontos em um plano cartesiano, uma vez que o eixo x é compartilhado pelas curvas experimentais e mestres.

#### **4.1.8.5 Análise de ferramentas multivariadas - Análise de componentes principais (PCA) e Análise de agrupamento hierárquico (HCA)**

Visando a transformação de um conjunto de dados em componentes principais foi aplicado a Análise de componentes principais (PCA) com os resultados do estudo cinético dos métodos de Friedman e DAEM com base nos valores da taxa de conversão ( $\alpha$ ), para isso, foi usado software Orange (versão 3.2) (Tscherne *et al.*, 2016), desse modo, é possível avaliar a influência da concentração base na síntese das amostras NP2 e NP4.

Ainda usando o mesmo software, os trigêmeos cinéticos foram agrupados em clusters, a fim de analisar a origem das amostras, sendo assim, foi aplicado a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA). Para métrica de distância do HCA, foi usada a distância euclidiana entre as linhas. Mas ainda, a média da distância entre todos os pares no estudo resulta da distância entre os elementos do clusters A e B, como determinado pelo método de agrupamento por ligação média, visualizando os clusters em dendrogramas (Granato *et al.*, 2018).

#### 4.1.9 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é o pH no qual a superfície da amostra contém carga elétrica líquida nula, uma vez que as cargas positivas e negativas são balanceadas. Desse modo, PCZ em pH ácido favorece a adsorção de adsorventes aniônicos e pH alcalinos favorece a adsorção de adsorventes catiônicos (Teixeira *et al.*, 2017). O pH ótimo para adsorção foi determinado como o mesmo do ponto de carga zero, seguindo o procedimento feito por Nascimento *et al* (2014) e Regalbuto and Robles (2004). Os experimentos foram realizados em seis (6) erlenmeyer de 125 mL adicionando a massa de 0,0200g das amostras em cada um deles adicionado, em seguida, 20 mL de uma solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com ajustes de pH com as soluções de NaOH de 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,01 mol L<sup>-1</sup> e as soluções de HCl de 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 0,01 mol L<sup>-1</sup> para obtenção de pH igual a 2,4,6,8,10,12. Todos os erlenmeyer homogeneizados em uma mesa agitadora na rotação de 120 rpm por 24 horas. Por fim, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo por gravidade e feita a leitura do pH final em um pHmetro. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Após leitura, foi plotado um gráfico da variação do pH<sub>inicial</sub> x pH<sub>final</sub> tendo como ordenada o pH<sub>inicial</sub> e na abscissa o pH<sub>final</sub>.

#### 4.1.10 Degradação Rápida do corante cristal de violeta com o uso dos nanocatalisadores Ag/NP2 e Ag/NP4

Para o teste catalítico foi utilizada uma cela de quartzo de dimensões: 45 x 12,5 x 12,5; caminho ótico de 10 mm e volume 3,5 mL. Usando a massa de 0,005g do catalisador as soluções de Cristal de Violeta (0,05g/L) e de NaBH<sub>4</sub> (0,05g/L) (Zainal Abidin *et al.*, 2017). Sendo avaliada a influência do boro hidreto de sódio na reação (o volume adicionado ao sistema variou de 0,5 mL a 1,5 mL) e a cinética da reação catalisada e não catalisada. As leituras espectrofotométricas foram realizadas em espectrofotômetro FEMTO 600s no comprimento de onda de 590 nm.

Para investigar ao mecanismo cinético as reações de degradação do corante com os nanocatalisadores Ag/NP2 e Ag/NP4 foram testadas a equações dos modelos cinéticos de ordem zero, primeira e segunda ordem, nas equações linearizadas 17, 18 e 19 respectivamente, avaliando o R<sup>2</sup> de cada modelo e avaliando qual melhor se ajustava (Atkins; Paula, 2008)

$$[A] = [A]_0 - kt \quad \text{Equação 17}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{Equação 18}$$

$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - kt \quad \text{Equação 19}$$

Em que  $v$  é a velocidade

$[A]_0$  e  $[A]_t$  é a concentração inicial do reagente no tempo zero e a concentração dos reagentes no tempo, ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

$K$  é a constante da velocidade específica da reação em  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ,  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ , para as reações de ordem zero, segunda e primeira ordem, respectivamente.

$$\text{Descoloração} = \frac{[ABS_0 - ABS_f]}{ABS_0} \times 100 \quad \text{Equação 20}$$

Onde:

$ABS_0$  corresponde a absorbância inicial

$ABS_f$  corresponde a absorbância final

## 4.2 EXPERIMENTAL – PARTE II

### 4.2.1 Soluções empregadas

#### -Solução de Hidróxido de Sódio P.A (10/ 15/ 20% (v/v))

A solução de Hidróxido de Sódio NaOH nas concentrações de 10, 15 e 20% (v/v) foram preparadas a partir da solução estoque de 30% (m/v).

#### -Solução de Borohidreto de Sódio 0,04 mol L<sup>-1</sup>

Uma massa definida estequiometricamente de borohidreto de Sódio P.A foi pesado em uma balança analítica para produzir uma solução de concentração de 0,04 mol L<sup>-1</sup>. A substância foi então diluída em água ultrapura gelada dentro de um béquer e posteriormente transferida para um balão volumétrico de 100 mL.

#### -Solução de Cristal de Violeta (10/20/30/40 e 50) mg L<sup>-1</sup>

O cristal de violeta P.A. foi pesado em uma balança analítica gerando a solução estoque numa concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>(m/v), a qual foi armazenada num frasco âmbar e na ausência da luz. Dessa solução-foram preparadas as soluções, nas concentrações (10/20/30/40 e 50) mg L<sup>-1</sup> em balões de 250 mL, através da diluição com água ultrapura.

#### - Solução de Nitrato de Prata 0,1 mol L<sup>-1</sup>

A quantidade de nitrato de prata P.A- AgNO<sub>3</sub> necessária para formular uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi cuidadosamente medida em uma balança analítica, foi então diluído em água ultrapura dentro de um béquer e transferido para um balão de 100 mL. Posteriormente, a solução foi acidificada com ácido nítrico e armazenada em um refrigerador.

#### - Solução de Ácido Nítrico 5% (v/v)

A solução de ácido nítrico HNO<sub>3</sub> a 5% (v/v) foi preparada a partir do ácido nítrico P.A. Foi realizada a diluição para alcançar a concentração desejada, garantindo o ajuste da pureza. Uma alíquota foi retirada com o auxílio de uma pipeta graduada e transferida para um balão volumétrico de 1 litro, completando o volume com água ultrapura.

## 4.2.2 Obtenção da Celulose e Síntese dos Nanowhiskers de Celulose

### 4.2.2.1 Tratamento alcalino

A partir de 10 g de casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl, foram submetidos a tratamento com 150 mL de solução de NaOH em concentrações de 10%, 15% e 20% (v/v) (Sayakulu; Soloi, 2022). A biomassa já pulverizada, foi transferida para um balão de fundo chato e em seguida adicionada 150 mL da solução alcalina, agitados constantemente durante por 4 horas a 90°C, com auxílio de uma placa de aquecimento com agitação magnética, gerando as amostras de código NP10A, NP15A e NP20A, equivalente as amostras após o tratamento alcalino do fruto da *Pachira aquatica* Aubl. Por fim, lavadas com água ultrapura sucessivas vezes para retirada do licor negro (na Figura 13) e secas em estufa a 40°C durante 24 horas (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024).

**Figura 13** - Amostra NP10A após o tratamento alcalino

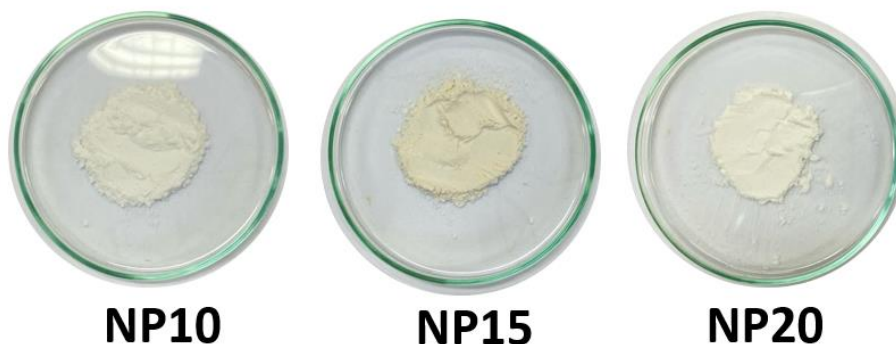


Fonte: Autora

### 4.2.2.2 Branqueamento e Hidrólise Ácida

O procedimento para a obtenção da celulose seguiu a etapa de branqueamento conforme o item 4.1.5.2 (Kian *et al.*, 2020; Terea *et al.*, 2023). gerando as amostras de código NP10B, NP15B e NP20B, após secas e tamisadas A hidrólise ácida da celulose seguiu o mesmo procedimento do item 4.1.5.3 (Pawcenis *et al.*, 2022) obtendo os nanowhiskers de celulose de códigos NP10, NP15 e NP20 (Figura 14).

**Figura 14** - Nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20



Fonte: Autora

### 4.2.3 Síntese dos compósitos bioplásticos/nanowhiskers

#### 4.2.3.1 Bioplástico modelo empregado

O bioplástico usado nos compósitos foi adquirido através de copos descartáveis de 200 mL fabricados a partir de resíduos agroindústrias, tendo como base o ácido polilático. Estes copos são utilizados para bebidas frias. Este copo foi lavado com água ultrapura, seco em ar ambiente, triturado e tamisado a 40 mesh e por fim, codificado como amostra (b), Figura 15.

**Figura 15** – Bioplástico a base de PLA, o copo de 200 mL após lavado, triturado e tamisado a 40 mesh



Fonte: autora

#### 4.2.3.2 Preparo Proporcionalidade empregada na geração dos compósitos (bioplásticos/nanowhiskers)

Para a avaliação da estabilidade térmica dos compósitos foram estudadas diferentes proporções de incrementos de nanowhiskers de celulose ao bioplástico.

Em uma balança analítica, foi pesada a massa de bioplástico (b) e adicionada a massa em recipientes separados de nanowhiskers de celulose NP10, NP15, NP20 numa relação entre o bioplástico e o nanowhiskers (m/m) de 10/20/30/40, e 50% gerando as simbologias das amostras bNP10, bNP15 e bNP20, na proporção já definidas, onde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , e  $\varepsilon$  significam as proporções entre eles, gerando assim os códigos bNP10( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\varepsilon$ ), bNP15( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\varepsilon$ ) e bNP20( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\varepsilon$ ) como de acordo com a Tabela 1.

**Tabela 1** - Compósitos bNP10( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\varepsilon$ ), bNP15( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\varepsilon$ ) e bNP20( $\alpha/\beta/\gamma/\delta/\varepsilon$ ) gerados entre a proporção m/m bioplásticos/nanowhiskers

Proporção de NWC (m/m)	Bioplásticos/nanowhiskers		
	NP10	NP15	NP20
10	bNP10- $\alpha$	bNP15- $\alpha$	bNP20- $\alpha$
20	bPN10- $\beta$	bPN15- $\beta$	bPN20- $\beta$
30	bNP10- $\gamma$	bNP15- $\gamma$	bNP20- $\gamma$
40	bNP10- $\delta$	bNP15- $\delta$	bNP20- $\delta$
50	bNP10- $\varepsilon$	bNP15- $\varepsilon$	bNP20- $\varepsilon$

Fonte: Autora

#### 4.2.4 Técnicas de Caracterizações convencionais

##### 4.2.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier foram realizadas em um equipamento Two<sup>TM</sup> (PERKINELMER), no modo de radiação atenuada total (ATR), de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com um acúmulo de 16 varreduras. Já os espectros das amostras referente a adsorção e ao teste da degradação catalítica do corante, foram feitas no modo KBr, na forma de pastilhas (pois só estava disponível esse acessório do equipamento) na universidade Federal da Bahia (UFBA) no equipamento Perkin Elmer Spectrum BX-II, de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com acumulação de 20 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e backgrounds coletados empregando KBr em graus espectroscópico.

##### 4.2.4.2 Difração de Raios - X (DRX)

As Difrações de raios-X foram realizadas nas mesmas condições de análises do item 3.1.7.3. No entanto, o cálculo para estimar o índice de cristalinidade da tipo celulose II foi realizado por Revol; Dietrich; Goring, (1987) na equação 21.

$$I_C = \frac{[(I_{110} - I_{15.0^\circ})]}{I_{110}} \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

No qual:

$I_{110}$  corresponde a fase cristalina da celulose II e  
 $I_{15.0^\circ}$  corresponde a fase amorfa da celulose II.

#### 4.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram coletadas no VEGA3 TESCAN (República Tcheca). As amostras foram preparadas com deposição direta de ouro. O MEV foi operado com uma tensão de aceleração de 15 kV e uma distância de trabalho de 15 mm. O detector de elétrons secundários (SE) foi adquirido para revelar a morfologia das amostras.

#### 4.2.4.4 Termogravimetria (TG/DTG/DTA)

A termogravimétrica TG/DTG e DTA utilizou o mesmo equipamento e condições de análises do item 3.1.7.5 para os nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20. Contudo para o acompanhamento da degradação térmica dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20 foi utilizada a atmosfera de oxidante, de ar sintético para simular o processo de degradação térmica em condições reais, mas mantendo os demais parâmetros da análise.

O estudo cinético foi realizado nas mesmas condições avaliadas na parte I, entretanto nesta parte II, foi analisado a reação de degradação térmica empregando mais um modelo cinético para obtenção dos resultados das equações de Arrhenius, o Modelo de Flynn Wall Ozawa, melhor detalhado na próxima subseção.

#### 4.2.4.5 Modelo de Flynn Wall Ozawa

O método de Flynn Wall Ozawa é derivado da aproximação de Doyle para a equação de Arrhenius (DOYLE, 1962), a qual pode ser escrita em sua forma logarítmica (equação 23). Os dados cinéticos podem ser determinados através da inclinação da reta e coeficiente linear, respectivamente, quando se plota um gráfico de  $\ln\beta$  vs.  $1/T$  (Barros; Castro; Virgens, 2023; Felix *et al.*, 2022).

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A E_a}{g(\infty) R}\right) - 5,331 - \left(1,052 \cdot \frac{E_a}{R T}\right) \quad \text{Equação 23}$$

Onde

$\beta$  – taxa de aquecimento (em  $K \text{ min}^{-1}$ );

A – Fator pré-exponencial;

R – Constante universal dos gases;

$E_a$  – energia de ativação (em  $\text{kJ mol}^{-1}$ );

T – Temperatura em K

#### 4.2.4.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Calorimetria Diferencial de Varredura fornece informações térmicas e o comportamento dos materiais quando submetidos a uma variação de temperatura a uma taxa constante, permitindo calcular o calor, e prever qual o tipo de reação química que está ocorrendo (Kang; Kim, 2023). A DSC foi obtida em um analisador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/DSC 3+ no qual, 5 mg da amostra é colocada num cadinho de óxido de alumínio e aquecida de 20 a 1000 °C com uma taxa de aquecimento que varia de 10°C/min. O ar é fornecido como oxidante a 50 mL min<sup>-1</sup>. Esta análise foi realizada pelo Departamento de Engenharia Energética da Universidade de *Zhejiang*, na China.

#### 4.2.4.7 Espectrofotometria de Reflectância Difusa UV-Vis

A espectrofotometria de reflectância difusa UV-Vis é usada para análise de materiais coloridos e que apresentem uma alta absorção de luz. Em que, a luz é direcionada para amostra e em seguida é transmitida através da amostra sem interação. Por fim, a luz difusa é medida, sendo esta, aquela que sofre múltiplas repetições e espalhamentos. Desse modo, se obtêm informações referente a absorção e espalhamento da luz em um amplo comprimento de onda, determinando a concentração da espécie química em análise (Bian; Lu; Van Kollenburg, 2020). Assim, a absorbância dos resíduos sólidos após a avaliação da adsorção do corante cristal de violeta após a reação de degradação, foi realizada em um espectrofotômetro com reflectância difusa UV-2450 (Shimadzu) no intervalo de comprimento de onda de 200 nm a 800 nm.

### 4.2.5 Parâmetros otimizados para a adsorção

Nos ensaios de adsorção dos corantes cristal de violeta foi realizado com o intuito de comparar a eficiência da adsorção dos nanowhiskers de celulose e as biomassas de origem, para isto os parâmetros de adsorção foram determinados previamente.

#### 4.2.5.1 Massa utilizada

Foi estabelecida a massa ótima de 0,0600 g nos experimentos de adsorção, seguindo a massa determinado por Zainal Abidin et al (2017), no intuito de analisar a maior adsorção que possa ocorrer e posteriormente analisando a degradação do corante da superfície dos adsorventes.

#### 4.2.5.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 foram realizados como descrito no tópico 3.1.9.

#### 4.2.5.3 Tempo ótimo

Na determinação do tempo ótimo foi pesado num erlenmeyer a massa definida ótima de 0,0600 g e o pH de acordo com os determinados no ponto de carga zero, 20 mL da solução de cristal de violeta na concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados numa mesa agitadora na rotação de 120 rpm e analisando a adsorção nos tempos 10, 20, 30, 40 e 50 minutos. Em cada um dos tempos definidos, as amostras foram transferidas para tubos falcons de 50 mL e centrifugadas por 5 min. Após cada intervalo de tempo foram realizadas suas leituras num espectrofotômetro no comprimento de onda de 590 nm (Nascimento *et al.*, 2020). Uma curva analítica foi estabelecida tendo como referência a solução de cristal de violeta. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, com um branco em cada tempo. A porcentagem de descoloração foi determinada fazendo uso da equação 20.

#### 4.2.6 Avaliação da adsorção com os nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20

Foram aferidos 0,0600 g de NWC em um erlenmeyer, ao qual foram adicionados 20 mL da solução corante em concentrações de 10, 20, 30, 40 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , no tempo ótimo e no pH do ponto de carga zero determinados nos experimentos e agitados a 120 rpm em uma mesa agitadora. Em seguida, as amostras foram transferidas para tubos de ensaio de 50 mL, centrifugadas e submetidas à leitura no espectrofotômetro (Ali *et al.*, 2022). Os resíduos provenientes da adsorção (biossorvente + corantes) foram submetidos a reação de degradação rápida para testes de deterioração do corante (Zainal Abidin *et al.*, 2017). Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata e o branco que continha apenas a amostra e o solvente. Testes semelhantes foram realizados com a biomassa para fins de comparação. A porcentagem de remoção do corante por meio da adsorção foi calculada utilizando a equação 20.

#### 4.2.7 Após a adsorção dos nanowhiskers NP10, NP15 e NP20

Neste experimento utilizou-se de uma reação química semelhante à desenvolvida por Zainal Abidin *et al.* (2017). A degradação rápida dos corantes foi realizada logo após os experimentos de adsorção. O resíduo (biossorvente + corante adsorvido) foi adicionado a um erlenmeyer de 250 mL e na sequência os reagentes: 3 mL da solução de  $\text{NaBH}_4$   $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ; - 20  $\mu\text{L}$  da solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , agitados a 120 rpm em uma mesa agitadora até total

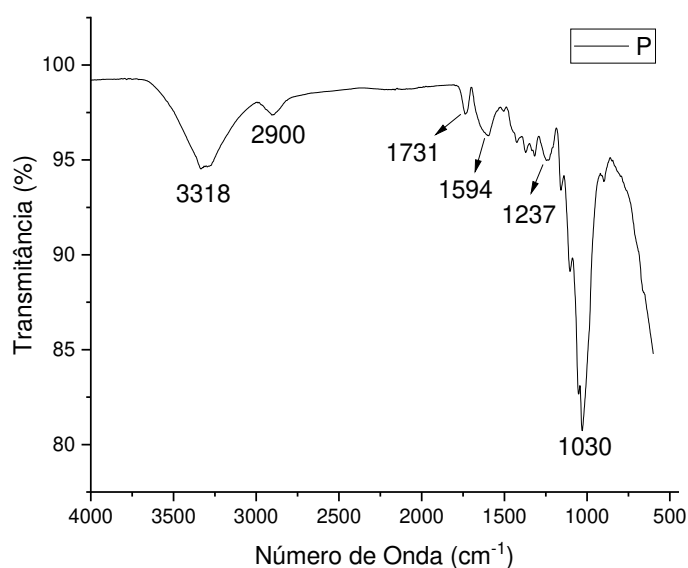
descoloração do resíduo, que durou cerca de 30 minutos. Depois, os resíduos foram filtrados e lavados com 20 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  5% (v/v). Os resíduos foram lidos no espectrofotômetro de reflectância difusa antes da reação de degradação e após a degradação dos biossorventes, tendo como o branco a absorbância dos nanowhiskers de celulose. Desse modo, é possível calcular o percentual de descoloração usando a equação 20.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE I

### 5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro da biomassa (Figura 16) revela bandas características dos compostos lignocelulósicos. A banda em  $3318\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento das ligações O-H (Carvalho; Virgens, 2018), presentes na celulose, hemicelulose e lignina. A banda em torno de  $2900\text{ cm}^{-1}$  indica a deformação axial assimétrica da ligação C-H. E a banda em  $1594\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento da ligação C-O, presentes em cetonas, ésteres, aldeídos e ácidos carboxílicos na hemicelulose e lignina. Em  $1237\text{ cm}^{-1}$  e  $1249\text{ cm}^{-1}$  há as bandas correlacionadas à presença da ligação C-N, também referente à lignina (Santana *et al.*, 2016). Por fim, a banda em  $1030\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento da ligação C-O da celulose e hemicelulose (Correia *et al.*, 2022).

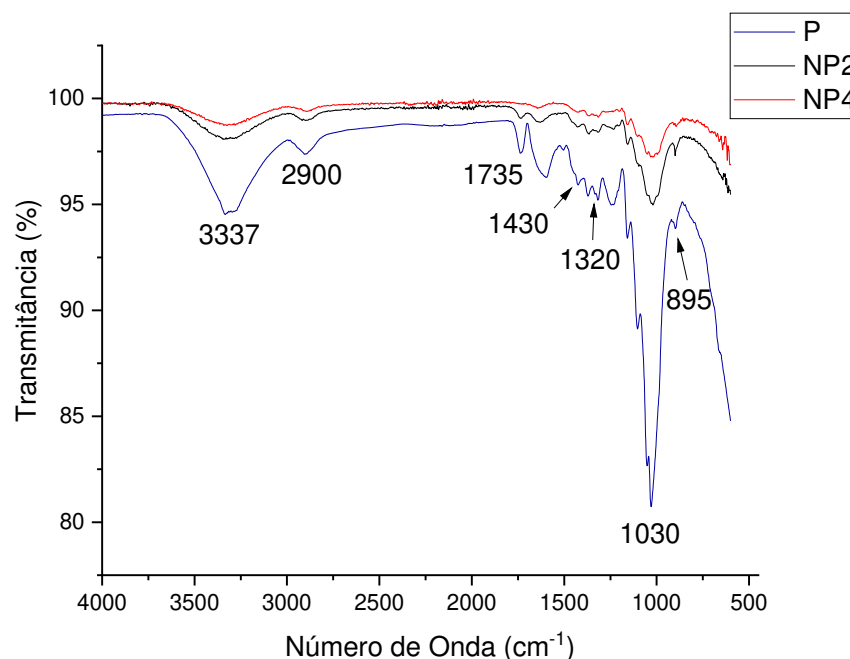
**Figura 16** - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do fruto da *Pachira aquatica* pura (P)



Fonte: Autora

Observando os espectros dos nanowhiskers de celulose (Figura 17) nota-se a influência da solução do hidróxido de sódio nas concentrações de 2 e 4% (v/v) na distribuição dos componentes da biomassa. Pois, nos espectros dos nanowhiskers de celulose, NP2 e NP4, há a diminuição da intensidade das bandas vibracionais em comparação ao da biomassa pura a medida em que aumenta a concentração da base. Assim, com base nos espectros, pode-se inferir que as bandas vibracionais em  $2900$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  estão associada a grupos hidróxidos de hemicelulose e celulose (Reddy; Rhim, 2018).

**Figura 17** - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do fruto da *Pachira aquatica* pura (P) e dos nanowhiskers de celulose tratados nas concentrações 2 e 4 % as amostras NP2 e NP4, respectivamente.



Fonte: Autora

Conforme visto na Figura 17 a amostra NP2 apresenta redução da transmitância ao longo de todo espectro, associado à combinação de alcalinização parcial e grupos hidróxidos da celulose e hemicelulose (Carvalho; Virgens, 2018). A redução da transmitância na amostra NP4 está associada as rupturas de ligações OH, causadas pelo aumento da concentração de hidróxido de sódio durante o tratamento alcalino, utilizado para remoção parcial da lignina e mercerização das fibras de celulose (Lengowski, Elaine Cristina *et al.*, 2013).

A banda em  $1735\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à hemicelulose (grupos éster urônico ou acetil que se estendem em sua superfície) (Kian *et al.*, 2019), pectina e ceras que aparece nas três amostras, revelando que a remoção química através da solubilização dos grupos álcalis da biomassa não foi eficaz empregando a concentração da solução de NaOH até 4 % (v/v). Assim, em  $1430\text{ cm}^{-1}$  se observa a banda vibrações do anel aromático da lignina, esta banda é também reduzida no nanowhiskers de celulose NP4, demonstrando que uma maior quantidade de lignina foi parcialmente removida, porém não foi eficiente para remover toda a lignina presente na biomassa como pode ser evidenciado nas técnicas de caracterização seguintes.

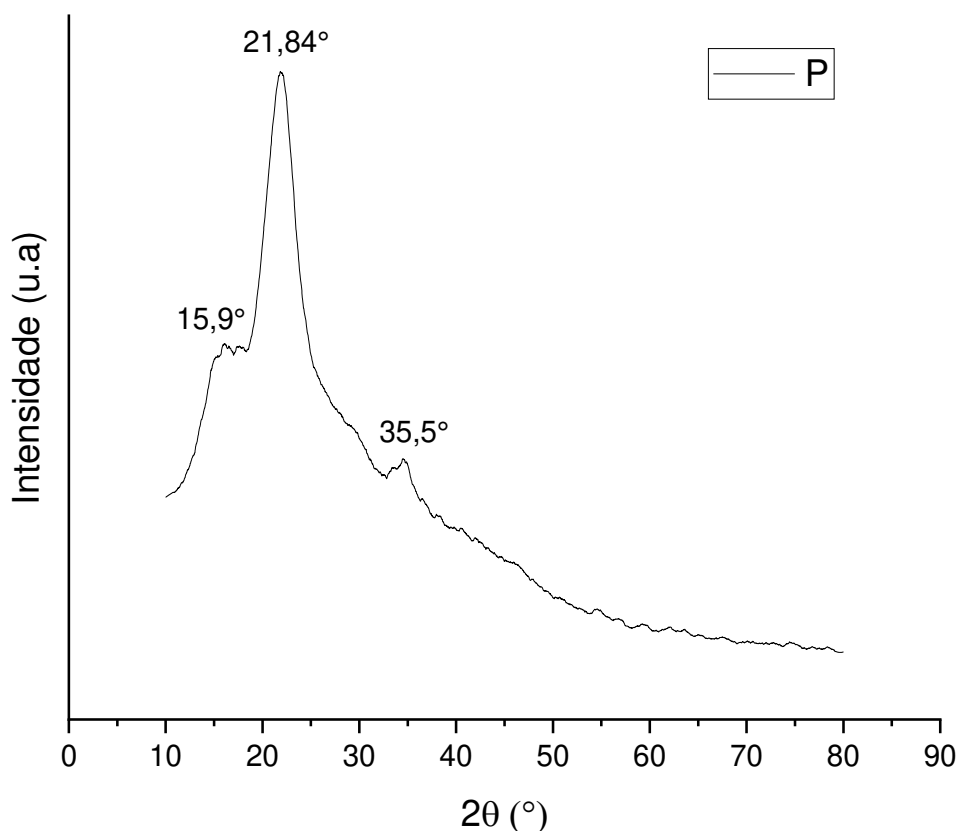
Entre  $1200 - 950\text{ cm}^{-1}$  observa-se que a presença da base conduz a um rearranjo molecular referente aos movimentos de ligação C-O, C-O-C e C-C-O das ligações glicosídicas e em  $895\text{ cm}^{-1}$  C-H refere-se ao anel de glicose da celulose (Melo *et al.*, 2018). Entre  $1030\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> e  $1045\text{ cm}^{-1}$  pequenas bandas estão associados a ligações lignina e hemicelulose/celulose (Motta Neves *et al.*, 2020). Segundo a literatura, esses resultados estão em concordância com os dos nanowhiskers de celulose sintetizados de diferentes biomassas (Borsoi *et al.*, 2016; Jagadeesan *et al.*, 2023; Nepomuceno *et al.*, 2017).

## 5.2 Difração de Raios – X (DRX)

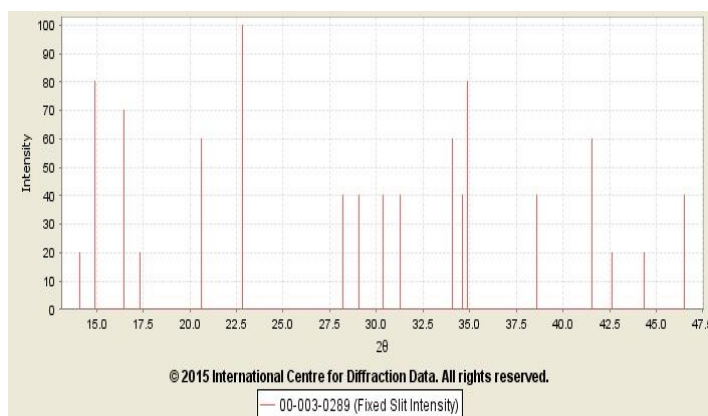
O DRX da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl (amostra P, Figura 18) evidenciam picos característicos celulose tipo I em  $2\theta$  igual a  $15,9^\circ$  e  $21,84^\circ$  confirmados pela ficha cristalográfica (Figura 19) (Terea *et al.*, 2023). É perceptível a presença de compostos não cristalino, na biomassa com base na presença de halos amorfos, que podem ser atribuídos a lignina e a hemicelulose que dilatam os halos dos picos (Jędrzejczak *et al.*, 2021), assim corroborando com o espectros de FTIR.

**Figura 18** - Difração de Raios – X da casca do fruto *Pachira aquatica* Aubl pura, amostra P



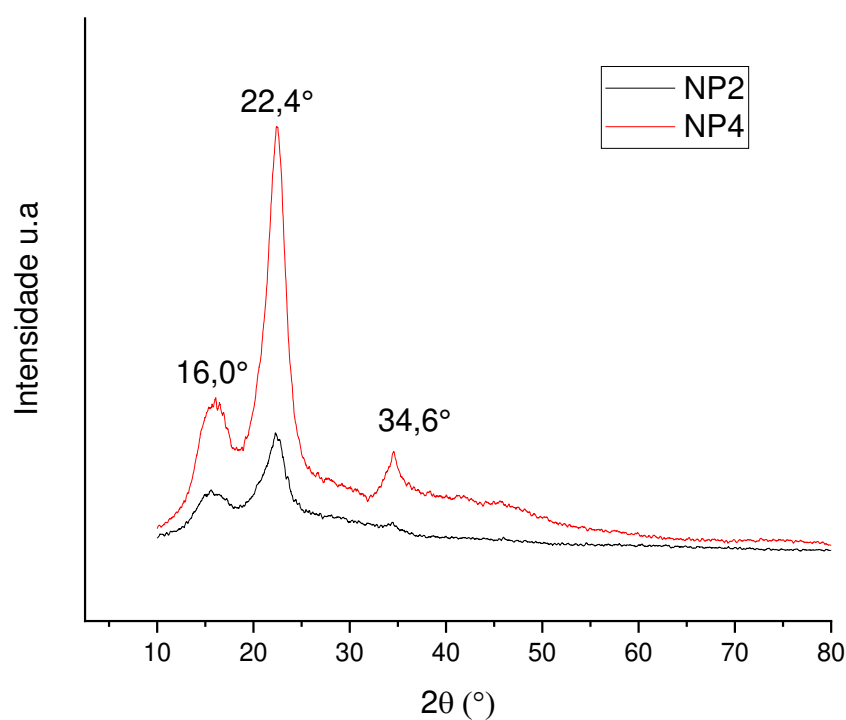
Fonte: Autora

Os difratogramas (Figura 19) evidenciam a cristalinidade dos nanowhiskers da casca do fruto *Pachira aquatica* Aubl, em que o pico a  $16^\circ$  é referente à fração de celulose amorfa e o pico característico da celulose cristalina I em  $22,4^\circ$ .

**Figura 19** - Ficha cristalográfica da celulose tipo I

Fonte: Base de Fichas Cristalográficas

Como resultado das etapas de branqueamento e hidrólise ácida, as amostras apresentaram picos de cristalinidade mais intensos (Rosa et al., 2010), em comparação com a biomassa sem nenhum tratamento prévio (M. S. Carvalho & Virgens, 2018).

**Figura 20** - Difração de raios – X dos nanowhiskers de celulose I, das amostras NP2, NP4

Fonte: Autora

Esses valores indicam que, ao aumentar a concentração de hidróxido de sódio, há um aumento no grau de cristalinidade, já que o tratamento alcalino promove a conversão da celulose nativa em conformações mais cristalinas (Castro; das Virgens, 2019) pela a remoção

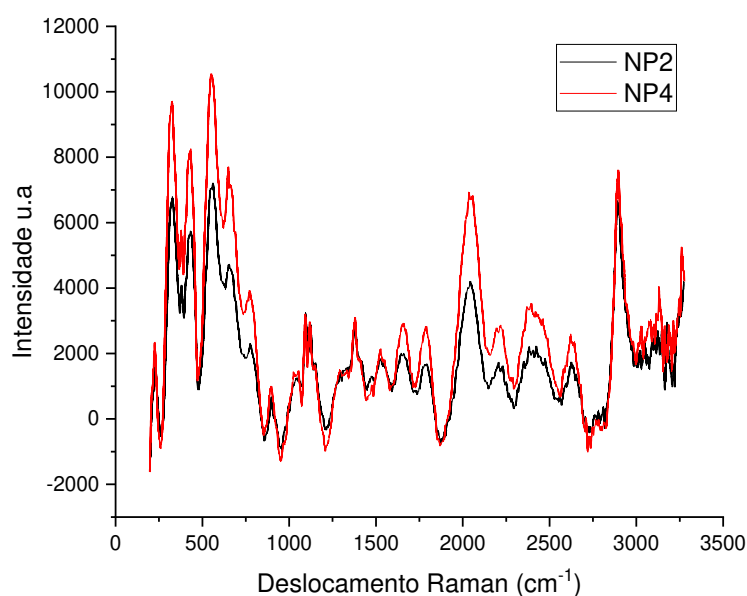
de componentes com baixo grau de cristalinidade, como lignina e hemicelulose (Poletto *et al.*, 2012; Sebestyén *et al.*, 2011).

O tamanho do cristalito, calculado segundo a equação de Scherrer, foi de 1,89 nm para a amostra NP2 e 1,91 nm para a amostra NP4. Isso pode evidenciar que, apesar da diferença no índice de cristalinidade entre as amostras, não há diferença significativa no tamanho do cristalito. É relevante notar que o índice de cristalinidade avalia e compara a região não cristalina da amostra (amorfa), incluindo hemicelulose, pectina, lignina e celulose em conformação não cristalina, com a região que apresenta difração de raios X de alta intensidade, geralmente associada à celulose na sua fase mais cristalina.

### 5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman (Figura 21) revelam intensidades características de celulose I cristalina em ambas as amostras. No entanto, conforme observado no FTIR, as amostras não consistem apenas de celulose, como nos espectros Raman obtidos por Chávez-Guerrero *et al.*, (2019) dos nanowhiskers de celulose sintetizados através de hidrólise enzimática da celulose que contém espectros limpos, exibindo somente as bandas equivalentes a celulose. Ainda de acordo com a Figura 21 a banda em  $1120\text{ cm}^{-1}$  está relacionada às vibrações das ligações  $\beta$  glicosídicas (1-4) e do anel piranose da celulose (Jähn *et al.*, 2002). Em  $1481\text{ cm}^{-1}$ , as intensidades correspondem às curvaturas fora do plano do grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  da celulose (Wiley; Atalla, 1987).

**Figura 21** - Espectros Raman dos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4



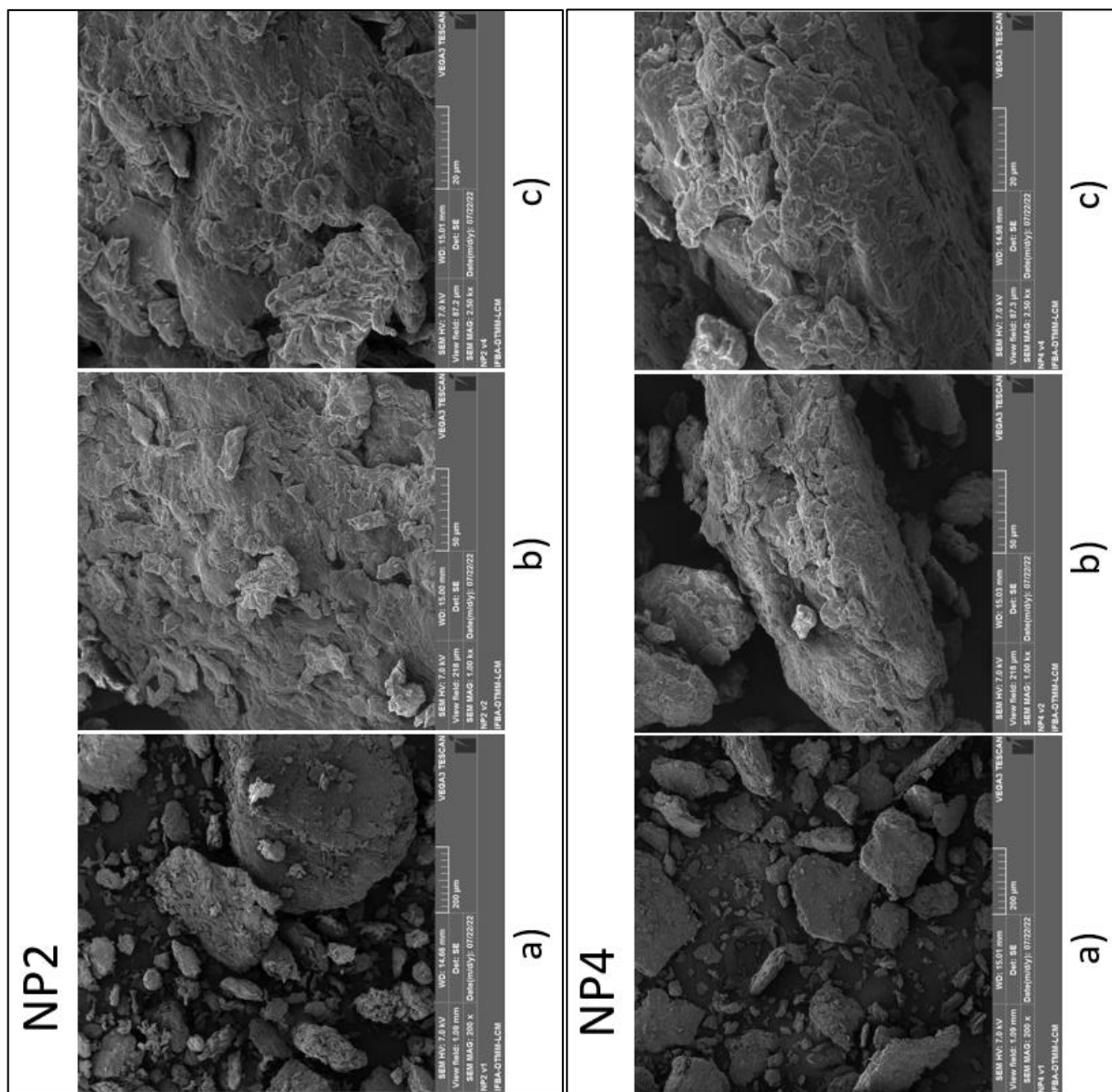
Na faixa de 550-750  $\text{cm}^{-1}$ , predominam curvas fora do plano referentes aos grupos CCC, COC, OCO, CCO e OH, indicando as ligações da celulose cristalina (Schenzel; Fischer; Brendler, 2005). As bandas em aproximadamente 355, 577, 900 e 1265  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à celulose I (Agarwal *et al.*, 2021). Na amostra NP4, essas bandas apresentam maior intensidade, corroborando os resultados de DRX e FTIR a respeito da conversão parcial da celulose e a remoção de componentes amorfos da biomassa. Em geral, a diferença de intensidade entre essas duas amostras também pode estar relacionada ao fato de que a NP2 possui uma maior quantidade de celulose amorfa e outros componentes amorfos em sua composição.

#### **5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O MEV dos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4, na apresentam uma superfície com muitas irregularidades, sendo possível perceber a porosidade e rugosidade, assim sinalizando que podem ser empregados como suportes de catalisadores ou reforços poliméricos. Estas características são diferentes das observadas em outros trabalhos (Kian *et al.*, 2019; Nepomuceno *et al.*, 2017; Rosa *et al.*, 2010), demonstrando assim, a influência da matriz de diferentes biomassas no comportamento morfológico dos nanowhiskers de celulose.

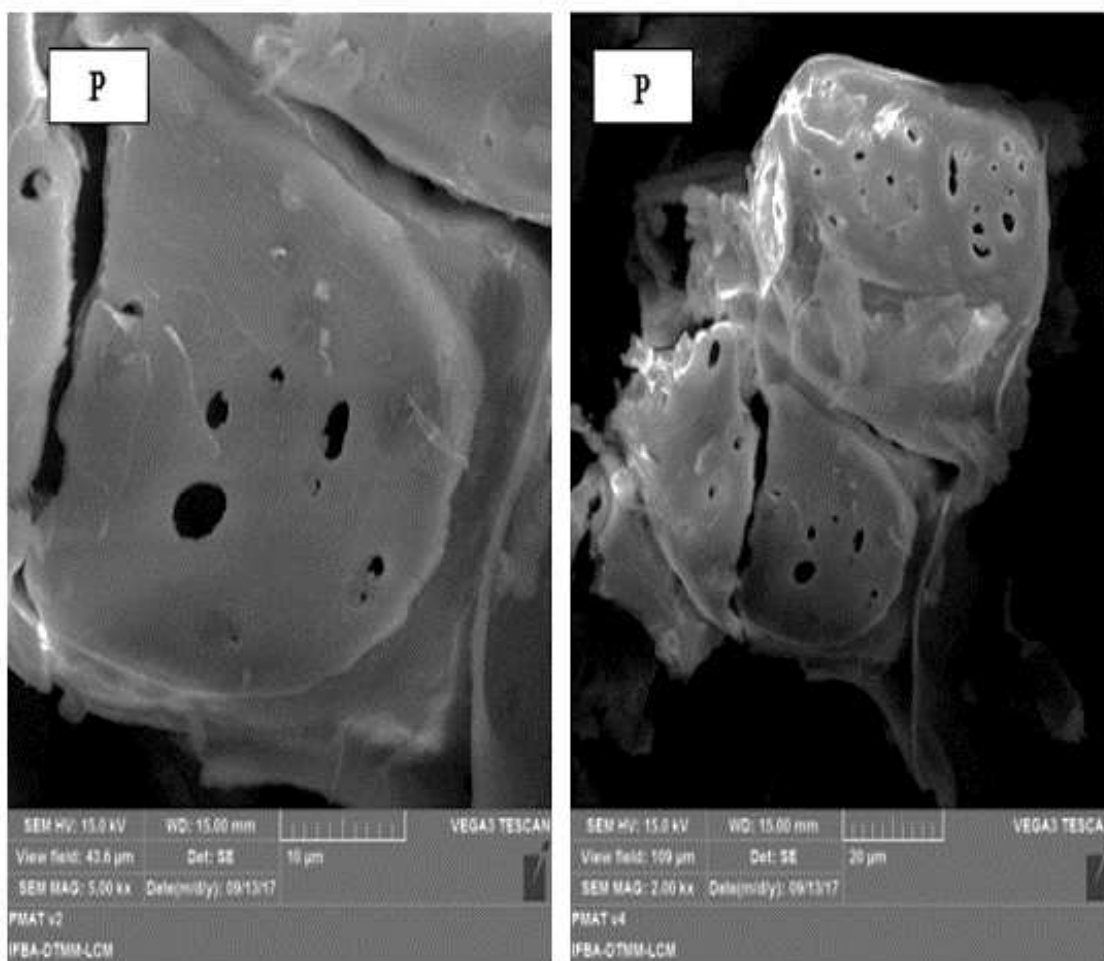
Desse modo, a casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl, conforme descrito por Carvalho, (2018), revelaram uma morfologia distinta, quando comparados ao nanowhiskers de celulose (Figura 23), uma vez que, destaca-se uma superfície, da amostra P, um aspecto rígido, cuja textura se apresenta lisa e uniforme. A organização do sólido confere à estrutura uma aparência mais homogênea e regular.

**Figura 22** - Microscopia Eletrônica de Varredura amostras NP2 e NP4 com aproximação de: a) 200  $\mu\text{m}$ , b) 50  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$



Fonte: Autora

**Figura 23** - Microscopia da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl, na amplitude de 10 e 20  $\mu\text{m}$

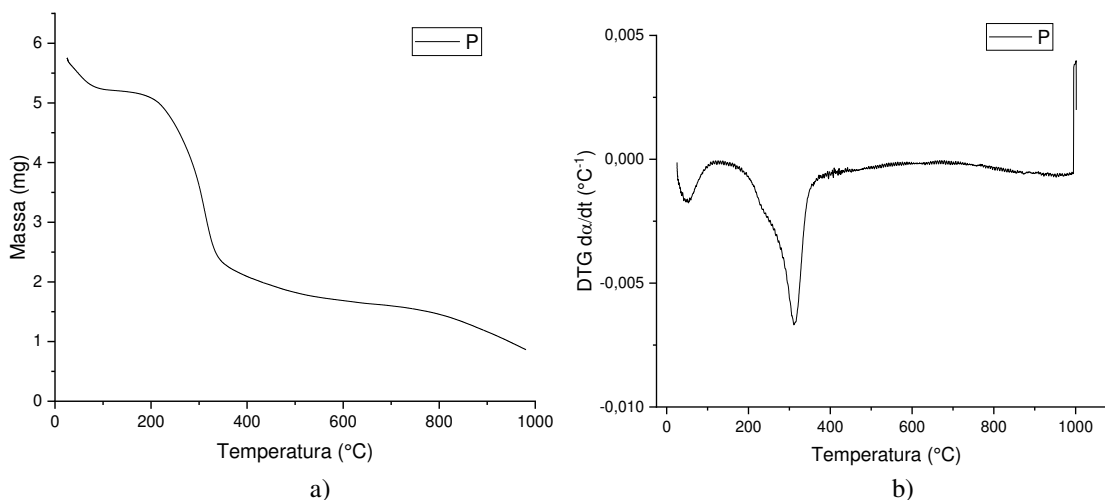


Fonte: Carvalho, (2018)

### 5.5 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas da casca do fruto da *Pachira Aquatica* Aubl enunciam três principais eventos de perda de massa (Figura 24a). Geralmente a primeira reação de decomposição térmica é relacionada a evolução de compostos voláteis e água, que ocorre entre 25°C a 125 °C. O segundo evento de perda de massa é relacionado a decomposição térmica da pectina, hemicelulose e início da decomposição térmica da celulose, ocorrendo no intervalo de temperatura de 125°C a 485 °C. O último evento de perda de massa está associado ao término da decomposição térmica da celulose e a degeneração térmica da lignina, que ocorre entre 485°C a aproximadamente 600 °C (Carvalho; Virgens, 2018; Correia *et al.*, 2022).

**Figura 24** – Termogravimetria a) TG, amostra P b) DTG, amostra P



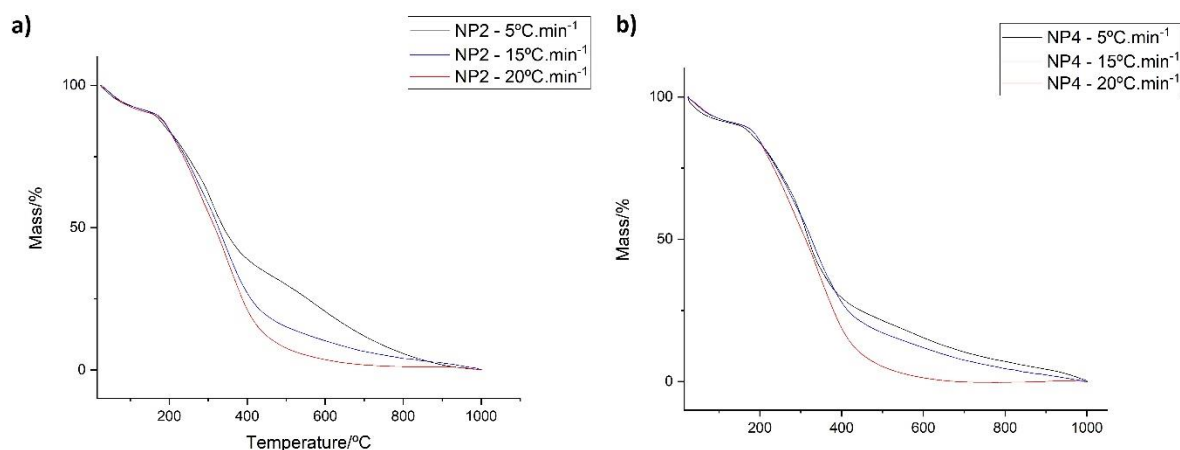
Fonte: Autora

Em geral, a decomposição térmica da celulose ocorre a partir da clivagem da macromolécula para produção de unidades de glicose. Os resultados apresentados concordam com os obtidos por Rosa *et al.*, (2010) associando o ombro no DTG Figura 24b entre 300 e 400°C com a presença de lignina, principalmente em amostras não efetivamente branqueadas, evidenciando também neste caso, a necessidade de modificações na rota de síntese, visando a produção de nanowhiskers com maior teor de celulose (Rosa *et al.*, 2010).

Comparando a decomposição térmica dos nanowhiskers de celulose com a casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl, há um deslocamento dá para uma região de temperatura mais baixa. Isto está associado à hidrólise ácida, a que a celulose é submetida para a produção de nanowhiskers, favorecendo a incorporação de grupos sulfato na superfície do material, reduzindo a estabilidade térmica (Castro; das Virgens, 2019; Mariano; Cercená; Soldi, 2016). O mesmo também pode ser observado com outras biomassas impregnadas com ácido sulfúrico (Castro; da Silva; Virgens, 2020).

Os perfis das curvas de TG demonstram um deslocamento da região de perda de massa máxima (em temperaturas mais elevadas), na Figura 25 em NP2 e NP4, o que pode atribuído à histerese, que gera um gradiente crescente de temperatura dentro da amostra (Zhao *et al.*, 2022). Esses resultados corroboram com as observações de Virgens e Castro (2021) que analisaram a decomposição térmica da biomassa de *Syzygium malaccense* sob diferentes taxas de aquecimento (Cheng *et al.*, 2015).

**Figura 25** - TG dos nanowhiskers de celulose nas taxas de aquecimento 5, 15, 20, °C min<sup>-1</sup> a) amostra NP2 b) amostra NP4



Fonte: autora

Um leve desvio na curva termogravimétrica da amostra NP4, com uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, pode ser atribuído às interações entre grupos -OH na superfície da amostra, que são intensificadas pelo tratamento alcalino, e aos gases liberados durante o processo térmico. Esses fenômenos não são mais observados com o aumento da taxa de aquecimento. É relevante destacar que a amostra NP4, conforme os dados apresentados pelo DRX, possui uma maior cristalinidade, apresenta uma maior quantidade de grupos hidróxidos na sua superfície em comparação a amostra NP2. Este fato é também corroborado pelo espectro Raman que evidencia uma maior intensidade o nanowhiskers de celulose NP4, já que, exibe um maior teor de celulose I.

A análise dos dados apresentados na Tabela 2 revela que o principal evento de decomposição térmica está associado à celulose (fração amorfa e fração cristalina), o que é consistente com os resultados obtidos por DRX e FTIR. No entanto, também são observadas etapas de decomposição paralelas e ou simultâneas à decomposição dos nanowhiskers celulose, que podem estar relacionadas às etapas de deslignificação, hidrólise ácida e branqueamento (Rosa *et al.*, 2010).

**Tabela 2** - Distribuição percentual em cada etapa para as amostras NP2 e NP4

Amostra	Etapa I	Etapa II	Etapa III
NP2	3.4%	63.7%	8.7%
NP4	5.9%	64.9%	8.3%

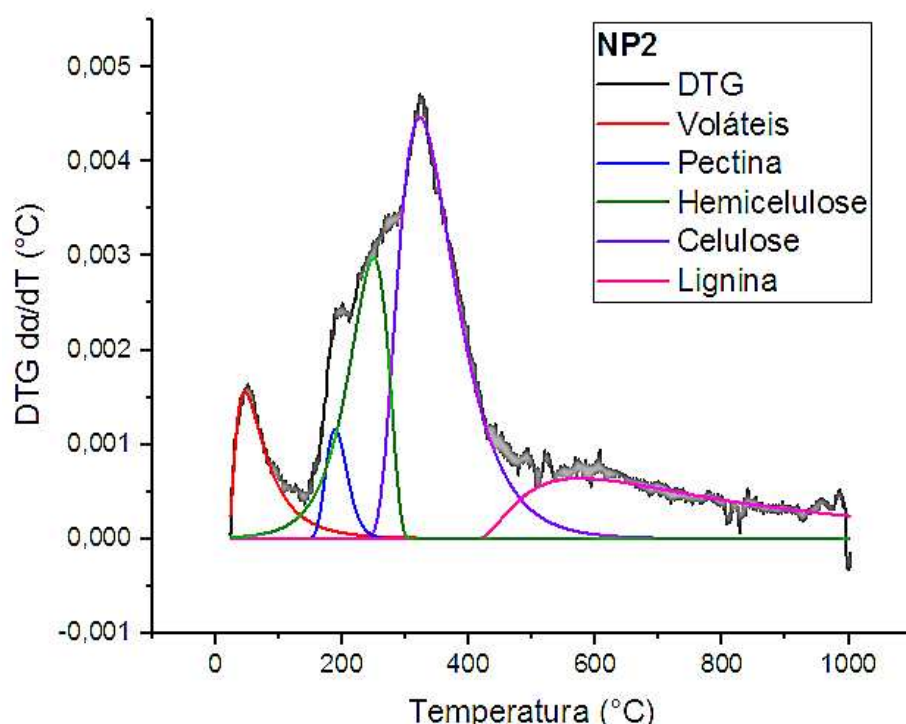
Fonte: Autora

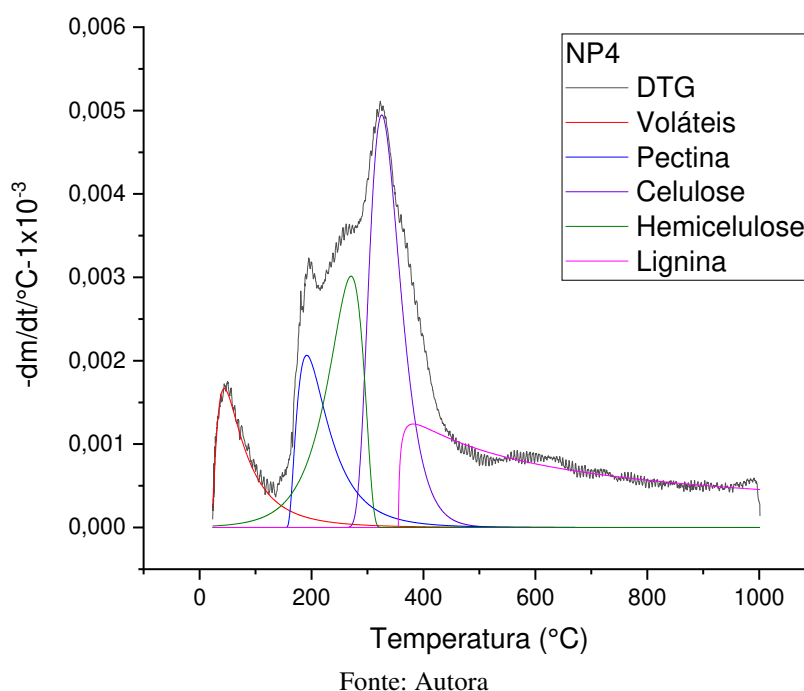
Portanto, para uma avaliação mais precisa do comportamento térmico dos nanowhiskers de celulose, a deconvolução de Fraser Suzuki foi empregada para identificar a decomposição térmica dos nanowhiskers celulose, removendo as reações dos resíduos dos outros componentes lignocelulósicos da biomassa de origem.

### 5.6 Deconvolução de Frases -Suzuki

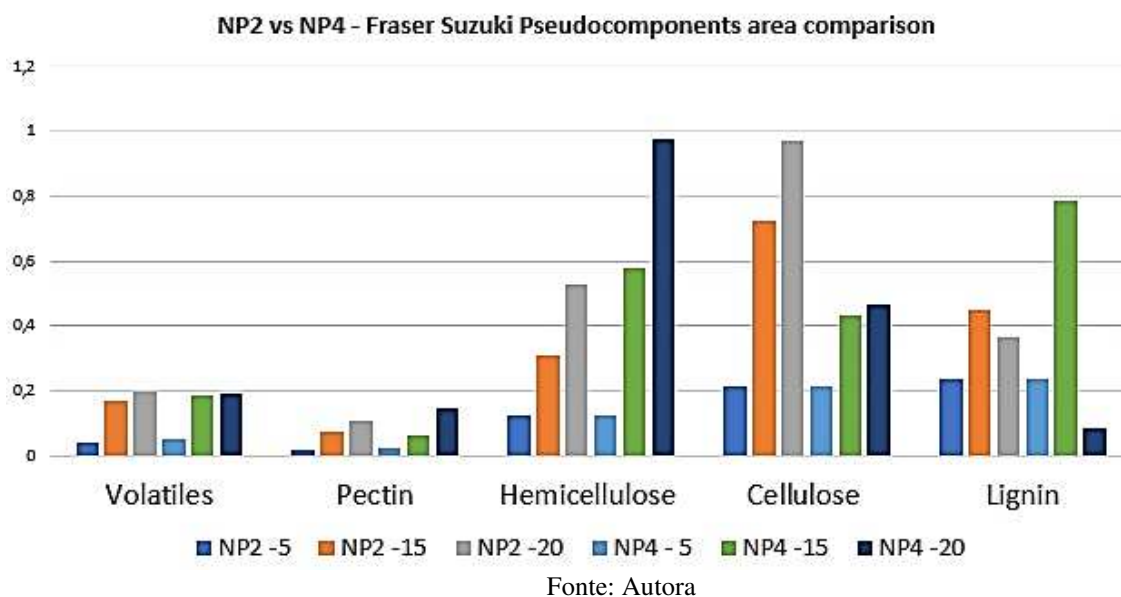
Observa-se a ocorrência de reações paralelas e simultâneas durante toda a faixa de decomposição das amostras NP2 e NP4 ao analisar as curvas de DTG desagregadas pela função de Frases-Suzuki (Figura 26). Assim, identificando a presença da hemicelulose e pectina (Carvalho *et al.*, 2020), que estão se decompondo termicamente junto à água e aos compostos voláteis, nos nanowhiskers de celulose. Mas ainda, é notável a existência, embora discreta, de lignina nas amostras. Esse padrão de comportamento é típico de biomassas devido à sua composição química altamente complexa (Cheng *et al.*, 2015; Hu *et al.*, 2016).

**Figura 26** - DTG e deconvolução de Fraser Suzuki dos pseudocomponentes dos nanowhiskers de celulose a) amostra NP2 b) amostra NP4





**Figura 27** - Comparação entre a área dos pseudocomponentes de deconvolução de Fraser Suzuki em diferentes taxas de aquecimento



Pela análise da Figura 27, pode-se inferir que a amostra NP4 apresenta nanowhiskers de celulose com maior estabilidade térmica, pois a área do pico de deconvolução correspondente é menor, o que indica menor taxa de decomposição térmica (Rosa *et al.*, 2010). O aumento anômalo na área de decomposição térmica da lignina para ambas taxa de aquecimento é igual a  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pode ser atribuído ao aumento dos graus de liberdade para este pseudocomponente. Pode-se assim, admitir que a hemicelulose foi parcialmente removida durante as etapas alcalinas e de branqueamento e hidrólise, no qual a celulose está passando

pelo processo de mercerização e reorganização cristalina, para a geração dos nanowhiskers de celulose. A ausência de um dos componentes líquidos permite que a lignina sofra mais facilmente o craqueamento térmico e interaja com os gases de termoconversão no sistema de reação. Este fenômeno não é tão bem observado a uma taxa de aquecimento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  porque a cinética das reações de termocraqueamento é inversamente proporcional ao aumento da temperatura, como será mostrado na seção de discussão sobre cinética.

Essas inferências só foram possíveis devido à deconvolução de Fraser Suzuki, e estão de acordo com trabalhos previamente relatados na literatura (Castro; das Virgens, 2019; Motaung; Anandjiwala, 2015; Sebestyén *et al.*, 2011). O aumento da cristalinidade do material, conforme relatado anteriormente na análise de DRX, também favorece o aumento da estabilidade térmica (De Carvalho Benini *et al.*, 2017; Lengowski, E. C; *et al.*, 2013; Poletto *et al.*, 2012), uma vez que a estrutura cristalina requer uma quantidade maior de energia para ser craqueada termicamente. Nesse sentido, a melhor estabilidade térmica da celulose (fração amorfa e cristalina) na amostra NP4 também pode estar associada às diferenças no teor de umidade em ambas as amostras. Conforme mostrado na Tabela 2, o primeiro estágio de decomposição térmica, associado à evolução de água, umidade e compostos voláteis para a amostra NP4 é maior, se comparado com a amostra NP2. A presença de umidade favorece um fenômeno denominado hornificação, descrito como um processo irreversível ou parcialmente irreversível no qual a umidade interage com os grupos -OH dos nanowhiskers de celulose, afetando também sua estabilidade térmica (Borsoi *et al.*, 2016).

## 5.7 Estudo cinético

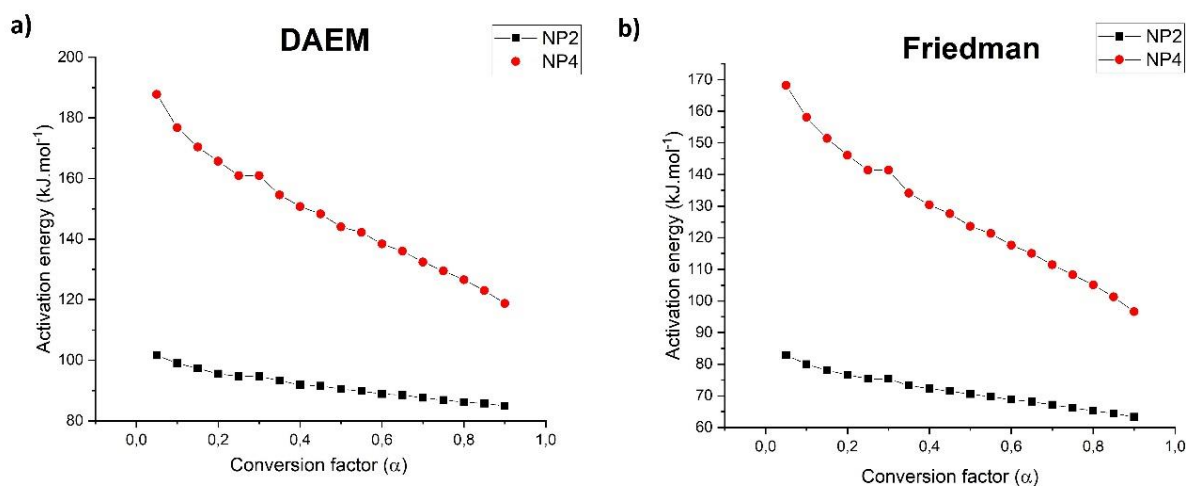
A energia de ativação diminui com o aumento da temperatura a medida em todos os valores do fator de conversão (figura 28), sendo assim atribuído, a diminuição gradual dos reagentes e as interações destes com os gases gerados da termodecomposição. Os resultados da energia de ativação estão na mesma faixa obtida por Osman *et al.*, (2022) ao avaliarem a celulose microcristalina (MCC).

Os modelos cinéticos (Friedman e DAEM) mostram que a energia de ativação no nanowhiskers NP4 é maior que para o nanowhiskers NP2 podendo ser atribuído a dois fatores:

1. A amostra NP4 possui maior organização de seus cristais, dado ao maior índice de cristalinidade requerendo mais energia para degrada-los (Zhao *et al.*, 2019).

2. A hidrólise ácida catalisa a degradação térmica dos nanowhiskers de celulose promovendo reações de desidratação e desestabilização de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e também a sulfatação parcial da superfície da amostra (Castro; da Silva; Virgens, 2020).

**Figura 28** - Cinética de decomposição térmica sob condições não isotérmicas para curvas de celulose NP2 e NP4 de acordo com análise DAEM e Friedman

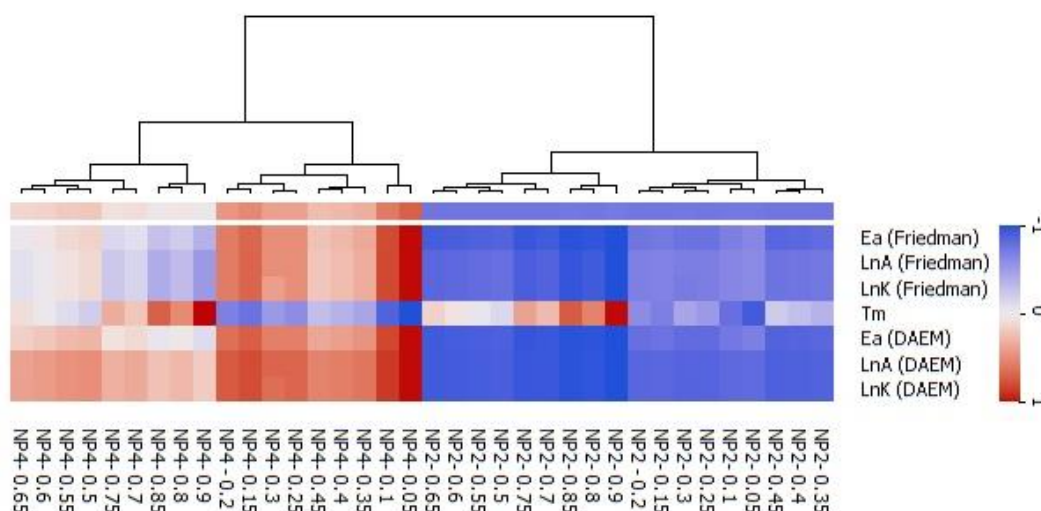


Fonte: Autora

Como a principal diferença entre as duas amostras foi a concentração do tratamento alcalino, pode-se inferir que a amostra NP4, que foi tratada com NaOH a 4%, sofreu neutralização parcial dos grupos ácidos. Em contrapartida, a baixa concentração alcalina utilizada na amostra NP2 não neutralizou eficientemente estes grupos ácidos, resultando em menor estabilidade térmica para esta amostra. A neutralização explica a diferença na quantidade de água e voláteis nos dois nanowhiskers de celulose, em virtude NP4 tem o primeiro estágio de decomposição mais significativo do que a amostra NP2.

Com os valores trigêmeos cinéticos normalizados dos métodos Friedman e DAEM, foi criado um mapa de calor, conforme mostrado na Figura 29. Barros, Castro e Virgens, (2023) para avaliar e comparar dados cinéticos dos nanowhiskers de celulose, com a normalização dos dados e o gradiente de cores associado aos valores baixos e altos destes dados. (Barros; Castro; Virgens, 2023). Pode-se observar que a amostra NP2 possui menor energia de ativação, fator pré-exponencial ( $\ln A$ ) e taxa de velocidade de reação ( $\ln K$ ) do que a amostra NP4 para ambos os métodos, indicando que as duas amostras são termocineticamente distintas.

**Figura 29** - Análise de mapa de calor de trigêmeos cinéticos (lnA, Ea e lnK para NP2 e NP4)



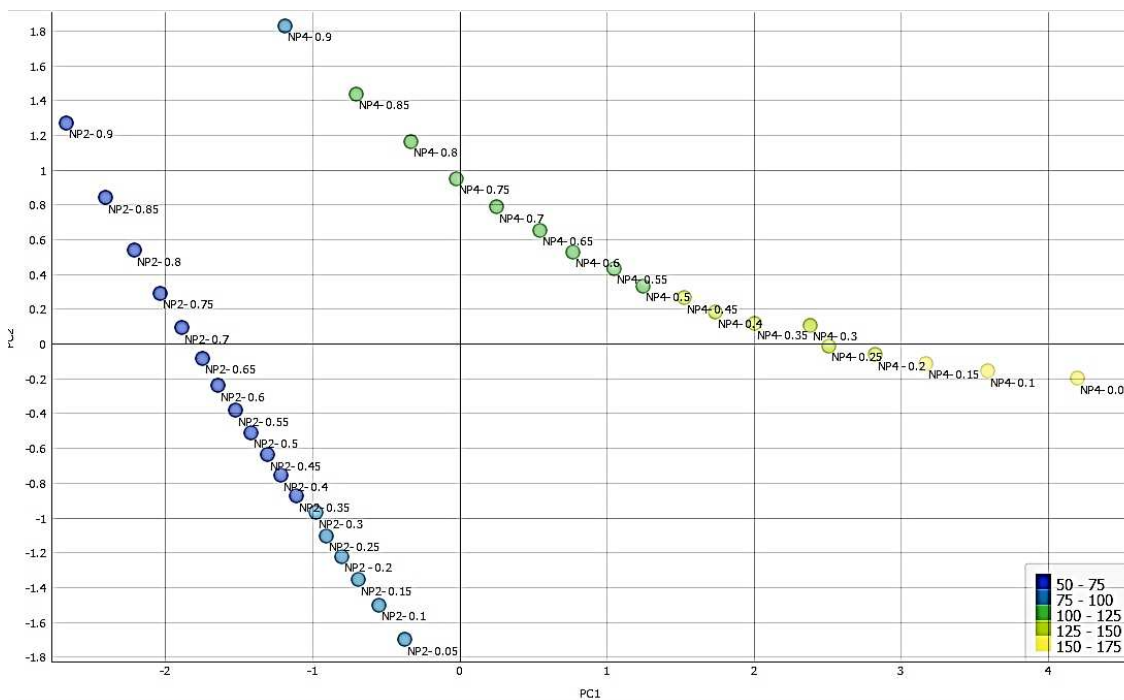
Fonte: Autora

A PCA e HCA são métodos adequados para modelar o comportamento termocinético dos nanowhiskers de celulose. Assim, permitindo a análise significativa dos dados sem a perda de informações, já que conseguem identificar tendências e reduzir a dimensão dos dados (Azevedo *et al.*, 2019; Castro; da Silva; Virgens, 2020; Xin *et al.*, 2019).

Portanto, PC1 explica 86,38% dos dados, enquanto PC2 explica 13,14% (Figura 30) demonstrando que os nanowhiskers de celulose NP2 e NP4 são termicamente distintos em qualquer da fração de conversão ( $\alpha$ ). Visto que os dados dos nanowhiskers de celulose NP4 estão localizados predominantemente no terceiro e quarto quadrante do gráfico, enquanto os dados dos nanowhiskers de celulose NP2 exclusivamente no primeiro e terceiro quadrantes.

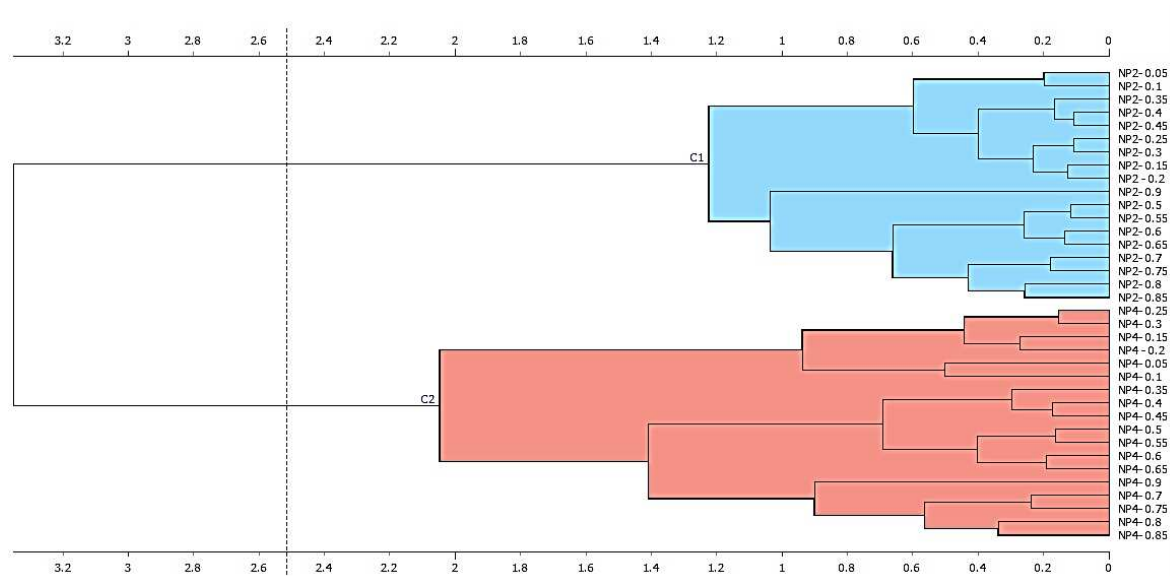
Conforme mostrado na Figura 31 e discutido na análise de componentes principais, as duas amostras são termocineticamente distintas, sendo agrupadas em dois *clusters* distintos: C1 para a amostra NP2 e C2 para a amostra NP4. É importante notar que dentro de cada *cluster* existem subcluster que estão relacionados a cada fração de conversão ( $\alpha$ ) e seu respectivo mecanismo de termoconversão, que será discutido na próxima subseção.

**Figura 30** - Gráfico de análise de componentes principais (PC1 x PC2) das amostras NP2 e NP4 com base em dados cinéticos



Fonte: Autora

**Figura 31** - Resultados da análise hierárquica de agrupamento das amostras NP2 e NP4

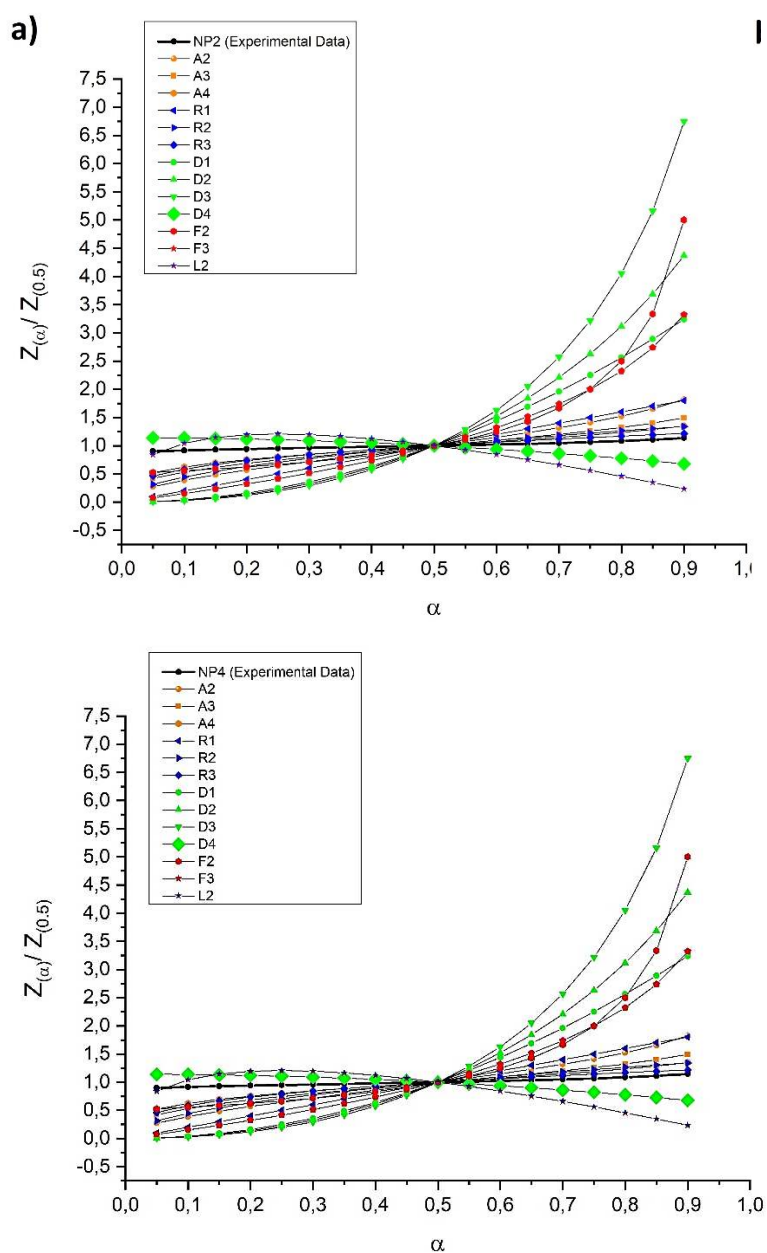


Fonte: Autora

## 5.8 Avaliação do mecanismo de termoconversão usando o método Master plot

Conforme visto na Figura 28 o mecanismo de termoconversão para o NP2 e NP4 está na faixa de  $\alpha = 0,05$  a  $0,9$ , que abrange o processo de degradação térmica do nanowhiskers celulose no estado sólido em atmosfera de nitrogênio.

**Figura 32** - Curvas mestras e dados experimentais obtidos pelo método Criado para: a) NP2 e b) NP4



As linhas em preto representam a curva experimental para cada amostra, onde cada ponto concebe um valor de  $\alpha$  diferente (Figura 32). A sobreposição entre os dados experimentais e as curvas teóricas determina o mecanismo de termoconversão, conforme método proposto por Criado, Málek e Ortega (1989). Para melhorar a precisão deste método, foi aplicada a metodologia proposta por Castro, da Silva e Virgens (2020). Nesta metodologia a distância mínima entre dados teóricos e dados experimentais é calculada utilizando o teorema de Pitágoras para distância entre dois pontos em um plano cartesiano.

As distâncias mínimas entre cada ponto da amostra experimental e da amostra do mecanismo teórico estão resumidas nas Tabela 3 e Tabela 4. Apesar das diferenças termocinéticas entre as amostras NP2 e NP4, de acordo com a análise da Figura 28, Tabela 3 e Tabela 4 não há diferença nos mecanismos de termoconversão. As siglas em cada coluna representam diferentes mecanismos de degradação térmica que ocorrem durante toda decomposição térmica das amostras. As linhas contêm as diferenças entre os valores experimentais e teóricos em cada fator de conversão ( $\alpha$ ) obtidos pelo método modificado por Castro, da Silva e Virgens (2020). Os valores com a menor diferença em cada fator de conversão dos mecanismos cinéticos entre os dados reais e teóricos estão destacados nas Tabelas. Assim, podemos inferir que o mecanismo de degradação dos nanowhiskers de celulose pode ser dividido em quatro etapas:

I- Estágio inicial ( $\alpha = 0,05-0,1$ ): O mecanismo dominante é L2, cisão aleatória (Sánchez-Jiménez *et al.*, 2010). Esse mecanismo também é observado em polímeros naturais como a celulose e em plásticos como o poli(tereftalato de butileno) (PBT), o polietileno (PE) e o poli(tetra fluoroetileno) (PTFE). A cisão aleatória envolve a clivagem aleatória de ligações monoméricas em uma cadeia polimérica da fração amorfa da celulose, presente nos nanowhiskers de celulose, produzindo pequenos fragmentos que evaporam à medida que seu tamanho diminui (Das; Tiwari, 2017; Khawam; Flanagan, 2006).

II- Estágio de difusão desaceleratória ( $\alpha = 0,15-0,2$ ): Observa-se o mecanismo Ginstling-Brounshtein (D4). Este modelo descreve a diminuição da taxa de reação com o progresso da reação, que está associada à difusão dos reagentes (Khawam; Flanagan, 2006). A evolução dos voláteis durante a degradação dos nanowhiskers de celulose está relacionada com modelos de difusão, uma vez que estes processos são controlados pelo escape difusivo de gases. No entanto, a presença de uma barreira porosa e de interações gás-sólido retarda a taxa de reação.

III- Estágio de nucleação e crescimento ( $\alpha = 0,25-0,3$ ): O modelo A4 é dominante. O modelo Avrami-Erofeyev A4 é um modelo de nucleação e crescimento que assume que novas fases de produto se formam em pontos reativos específicos (locais de nucleação) na rede reagente (Khawam; Flanagan, 2006).

IV- Estágio de reação controlado por limite de fase ( $\alpha = 0,35-0,9$ ): O modelo R3 é observado. Este modelo descreve uma reação controlada por limite de fase (contração de volume). O mecanismo R3 assume que a nucleação ocorre rapidamente na superfície do sólido, e a taxa de degradação é controlada pela superfície de interação resultante com o núcleo sólido (Das; Tiwari, 2017; Khawam; Flanagan, 2006).

Uma avaliação cuidadosa da Figura 31 revela padrões no agrupamento hierárquico dos dados cinéticos e nos mecanismos propostos observados na análise do gráfico mestre. Para ambas as amostras,  $\alpha = 0,5$  e  $0,1$  formam um subcluster com o mesmo mecanismo de termoconversão. Também observado para o mecanismo II com  $\alpha = 0,15$  e  $0,2$ , e para o mecanismo III com  $\alpha$  entre  $0,25$  e  $0,3$ . Para o mecanismo IV,  $\alpha = 0,3$  e  $0,9$  formam cinco pequenos subcluster que se unem para formar um cluster maior.

Tabela 3 - Distâncias entre modelos teóricos de plotagem mestre e curvas experimentais para amostra NP2

$\alpha$	A2	A3	A4	R1	R2	R3	D1	D2	D3	D4	F1	F2	F3	L2
<b>0,25</b>	0,630	0,482	0,381	0,802	0,586	0,438	0,454	0,894	0,895	0,239	0,828	0,376	0,625	0,064
<b>0,3</b>	0,529	0,385	0,294	0,718	0,471	0,334	0,545	0,885	0,890	0,219	0,766	0,363	0,610	0,126
<b>0,35</b>	0,447	0,314	0,235	0,631	0,383	0,261	0,579	0,854	0,866	0,199	0,696	0,343	0,585	0,215
<b>0,4</b>	0,374	0,256	0,189	0,542	0,309	0,205	0,577	0,802	0,821	0,178	0,620	0,317	0,551	0,252
<b>0,45</b>	0,307	0,206	0,149	0,452	0,245	0,158	0,544	0,729	0,755	0,155	0,537	0,285	0,507	0,255
<b>0,5</b>	0,244	0,160	0,114	0,361	0,187	0,118	0,483	0,633	0,666	0,130	0,447	0,247	0,451	0,235
<b>0,55</b>	0,182	0,117	0,083	0,271	0,134	0,083	0,398	0,514	0,550	0,102	0,349	0,201	0,379	0,196
<b>0,6</b>	0,122	0,077	0,054	0,180	0,086	0,052	0,288	0,371	0,404	0,071	0,243	0,147	0,286	0,142
<b>0,65</b>	0,061	0,038	0,026	0,090	0,041	0,024	0,155	0,200	0,223	0,038	0,127	0,080	0,163	0,077
<b>0,7</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>0,75</b>	0,063	0,038	0,026	0,090	0,039	0,022	0,178	0,232	0,273	0,040	0,142	0,101	0,224	0,085
<b>0,8</b>	0,128	0,076	0,050	0,178	0,074	0,041	0,377	0,500	0,606	0,085	0,300	0,228	0,541	0,179
<b>0,85</b>	0,197	0,114	0,075	0,266	0,106	0,057	0,599	0,808	1,014	0,133	0,481	0,395	1,007	0,280
<b>0,9</b>	0,270	0,154	0,100	0,352	0,135	0,071	0,841	1,160	1,520	0,185	0,689	0,619	1,730	0,388

Fonte: autora

**Tabela 4** - Distâncias entre modelos teóricos de plotagem mestre e curvas experimentais para amostra NP4

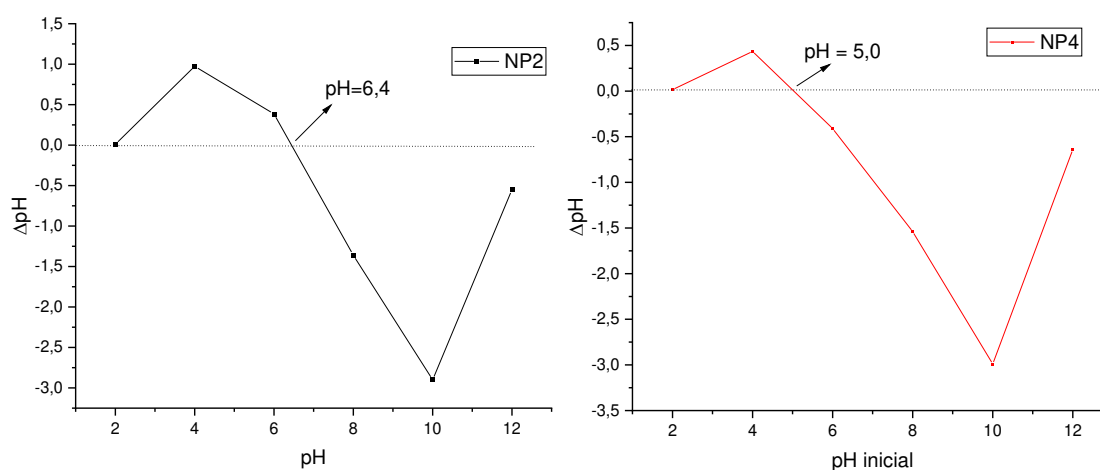
	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>D1</b>	<b>D2</b>	<b>D3</b>	<b>D4</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>L2</b>
<b>0,25</b>	0,628	0,480	0,378	0,800	0,583	0,435	0,454	0,891	0,893	0,242	0,826	0,373	0,623	0,061
<b>0,3</b>	0,526	0,382	0,292	0,716	0,469	0,331	0,545	0,882	0,888	0,221	0,764	0,361	0,607	0,128
<b>0,35</b>	0,444	0,312	0,233	0,629	0,381	0,259	0,579	0,851	0,863	0,201	0,694	0,340	0,583	0,217
<b>0,4</b>	0,372	0,254	0,186	0,540	0,307	0,203	0,577	0,800	0,819	0,180	0,618	0,315	0,549	0,254
<b>0,45</b>	0,306	0,204	0,147	0,450	0,243	0,156	0,544	0,727	0,753	0,157	0,535	0,283	0,505	0,257
<b>0,5</b>	0,243	0,159	0,113	0,360	0,185	0,117	0,483	0,632	0,665	0,131	0,445	0,246	0,450	0,236
<b>0,55</b>	0,181	0,116	0,081	0,269	0,133	0,081	0,398	0,513	0,549	0,103	0,348	0,200	0,378	0,197
<b>0,6</b>	0,121	0,076	0,053	0,179	0,085	0,051	0,288	0,370	0,404	0,072	0,243	0,146	0,285	0,143
<b>0,65</b>	0,061	0,038	0,026	0,089	0,041	0,024	0,155	0,200	0,222	0,038	0,127	0,080	0,163	0,077
<b>0,7</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>0,75</b>	0,062	0,037	0,025	0,089	0,038	0,021	0,178	0,232	0,272	0,041	0,141	0,100	0,224	0,086
<b>0,8</b>	0,127	0,074	0,049	0,177	0,072	0,040	0,377	0,499	0,605	0,086	0,299	0,227	0,539	0,180
<b>0,85</b>	0,195	0,112	0,073	0,264	0,104	0,055	0,599	0,806	1,013	0,135	0,479	0,393	1,005	0,282
<b>0,9</b>	0,267	0,151	0,097	0,349	0,132	0,068	0,841	1,157	1,517	0,188	0,686	0,616	1,727	0,391

Fonte: Autora

### 5.9 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) determinado para a casca do fruto da *Pachira aquatica* Abul é de pH 6,8, conforme Santana *et al.*, (2016) e Carvalho, (2018). Já o ponto de carga zero dos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4 foram nos pH de 6,4 e 5,0 respectivamente (Figura 33). Dessa maneira, sinalizando que os nanowhiskers de celulose NP4 possuem uma superfície mais catiônica, este fato pode ser atrelado, a maior sulfatização em sua estrutura, uma vez, que, possui uma menor quantidade de outros componentes da biomassa, sendo então favorecido durante o processo de hidrólise quando comparado com os nanowhiskers de celulose NP2.

**Figura 33** - Ponto de carga zero dos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4



Fonte: autora

### 5.10 Testes de degradação rápida com o corante cristal de violeta

Os testes cinéticos revelaram que as reações seguem o modelo de pseudo segunda ordem, conforme indicado pelo valor do coeficiente de determinação das reações químicas (ver Tabela 5). Ambos os catalisadores demonstraram eficácia na rápida degradação catalítica do cristal de violeta em comparação com a reação sem catalisador, como evidenciado pela porcentagem de descoloração do corante em seus respectivos intervalos de tempo (ver Figura 34).

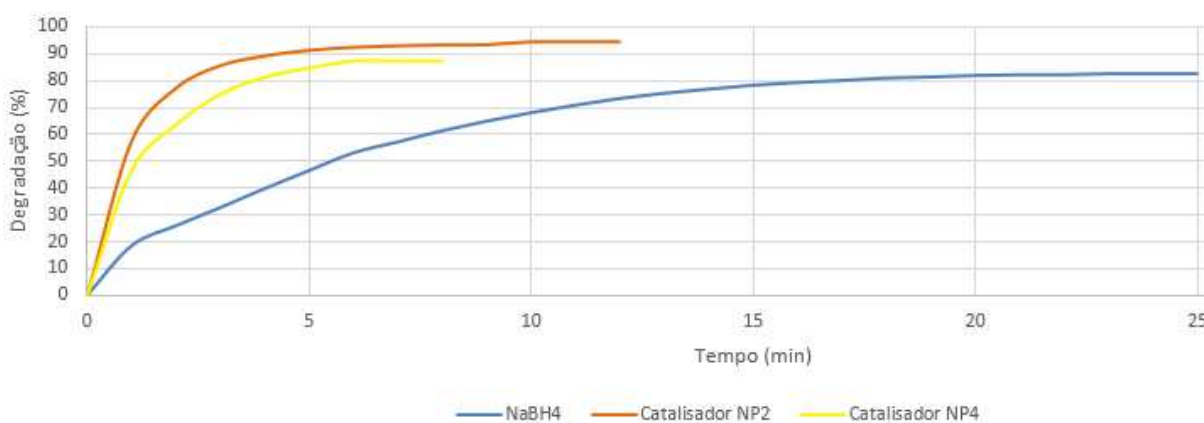
A grande importância de se utilizar os nanowhiskers de celulose como suporte para a prata, está em obter nanopartículas mais finas e melhor distribuídas, já que a prata sem uso de um suporte, tende a se aglomerar comprometendo a superfície de contato para as reações químicas (Suchomel *et al.*, 2013).

**Tabela 5** - Degradação rápida do corante cristal de violeta com os nanocatalisadores Ag/NP2 e Ag/NP4

Amostras	V(NaBH <sub>4</sub> ) mL	Degradação (%)	Tempo	k (mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
NaBH <sub>4</sub>		67,12	50	0,0307	0,9851
Ag/NP2	0,5	81,37	29	0,1045	0,9812
Ag/NP4		78,97	23	0,0930	0,9514
NaBH <sub>4</sub>		84,5	38	0,1154	0,9916
Ag/NP2	1,0	79,17	19	0,161	0,9734
Ag/NP4		90,56	12	0,5925	0,9605
NaBH <sub>4</sub>		82,61	25	0,1761	0,9756
Ag/NP2	1,5	94,58	12	1,2510	0,9525
Ag/NP4		87,38	7	0,7925	0,9581

Fonte: autora

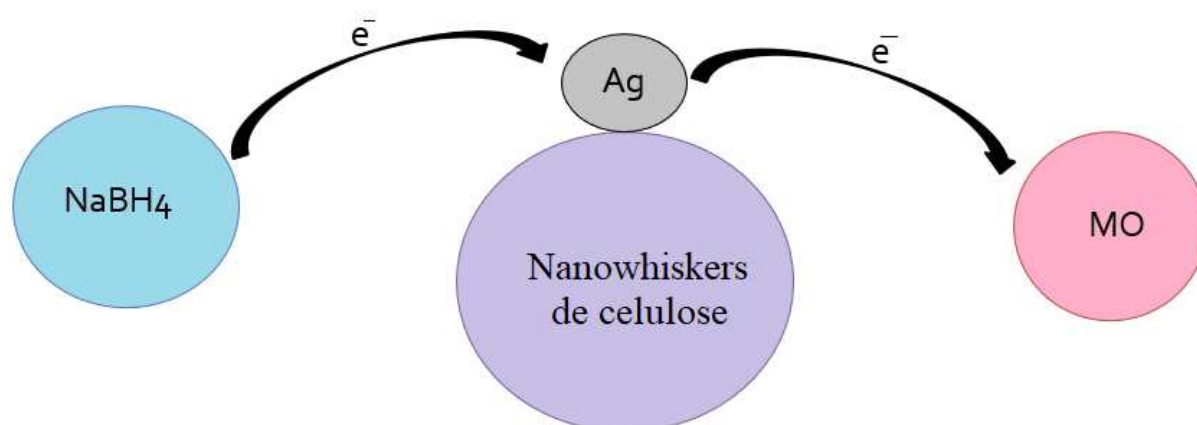
É notável que ao diminuir o volume da solução de NaBH<sub>4</sub>, haja também a diminuição nos tempos de degradação do corante, isto porque, há uma menor quantidade de elétrons disponíveis para iniciar a reação, diminuindo o tempo de indução (Tabela 5). Em razão de forma uma fina película de óxido de prata devido a oxidação da prata com o oxigênio presente no ar atmosférico. Dessa forma, quanto maior o volume de NaBH<sub>4</sub>, menor o tempo de indução e maior a taxa de reação, pois uma maior quantidade de elétrons promove a reação simultânea da prata e o seu óxido juntos, degradando a molécula do corante (Pradhan; Pal; Pal, 2002; Zainal Abidin *et al.*, 2017).

**Figura 34** - Degradação catalítica de Cristal de Violeta 1,0 mL (0,005g/L), empregando NaBH<sub>4</sub> (0,05g/L)

Fonte: autora

Observa-se que a velocidade específica para as reações catalisadas é de ordem até oito vezes maior, sendo que essa velocidade varia em função da quantidade da solução de NaBH<sub>4</sub> adicionada ao sistema reacional. Dado que o NaBH<sub>4</sub> atua fornecedor de elétrons para a prata que por sua vez retransmite os elétrons, que os libera novamente atacando o grupo cromóforo da molécula orgânica (MO) (Zainal Abidin *et al.*, 2017). Como demonstrado na Figura 35.

**Figura 35** - Sistema proposto da degradação catalítica de Cristal de Violeta



Fonte: Autora, modificado de Zainal Abidin *et al.*, (2017)

## 5.11 CONCLUSÃO PARCIAL DA PARTE I

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos durante os anos de pesquisa de iniciação científica e no mestrado.

- ✓ As caracterizações de FTIR e termogravimetria TG/DTG sinalizaram que os nanowhiskers de celulose gerados nas concentrações de NaOH de 2% e 4% não foram suficientes para remover todos os outros componentes majoritários da biomassa. Contudo a diferença na concentração do hidróxido de sódio na síntese gerou NWC com propriedades físico-químicas diferentes.
- ✓ As técnicas de caracterização empregadas demonstram que a celulose é o componente em maior concentração nas amostras. Ao aumentar a concentração de hidróxido de sódio de 2% para 4%, há um aumento no grau de cristalinidade, uma vez que o tratamento alcalino promove a conversão da celulose nativa em conformações mais cristalinas. Contudo os componentes majoritários permanecem na amostra como evidenciado pelo FTIR.
- ✓ O estudo cinético empregado revela a grande estabilidade térmica dos nanowhiskers de celulose. Os resultados cinéticos das energias envolvidas durante a degradação térmica, demonstram que os nanowhiskers de celulose apesar de possuírem mecanismo de degradação térmica semelhantes, possuem a grupos hierárquicos distintos, devido a diferença da concentração da base na sua síntese.
- ✓ As aplicações empregadas mostram-se eficientes para os nanowhiskers empregados
- ✓ Os nanowhiskers de celulose gerados comprovam a importância de sua síntese com base nas boas características, propriedades físico-químicas e nos excelentes resultados das aplicações empregadas. Entretanto, o tratamento com a concentração do hidróxido de sódio até 4% não foi suficiente para gerar NWC sem a presença dos compostos amorfos da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl e levou apenas a estabilização da celulose tipo I. Portanto, surge a necessidade de investigar a síntese de nanowhiskers de celulose utilizando concentrações mais elevadas de NaOH, visando a obtenção de nanowhiskers de celulose da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl com maior teor de celulose, mais cristalinos e a conversão do polimorfo da celulose tipo II, além de avaliar seu potencial em novas aplicações.

Os resultados obtidos na parte I, foram apresentados:

- ✓ Nas (XXII, XXIII, XXIV e XXV) Jornada de Iniciação Científica da Universidade do Estado da Bahia, nos anos de 2018, 2019, 2020 e 2021;
- ✓ No XII Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste (XII ENCAT), em Belém – PA, 2018;
- ✓ XX Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat) em São Paulo – SP, 2019;
- ✓ I Encontro Regional de Catálise – Sul (ERCAT – Sul), remoto – 2020;
- ✓ XII Congresso de Análise Térmica e Calorimetria e V Congresso Pan Americano de Análise Térmica e Calorimetria. (CBRATEC) – remoto 2021.

### **DESTAQUE**

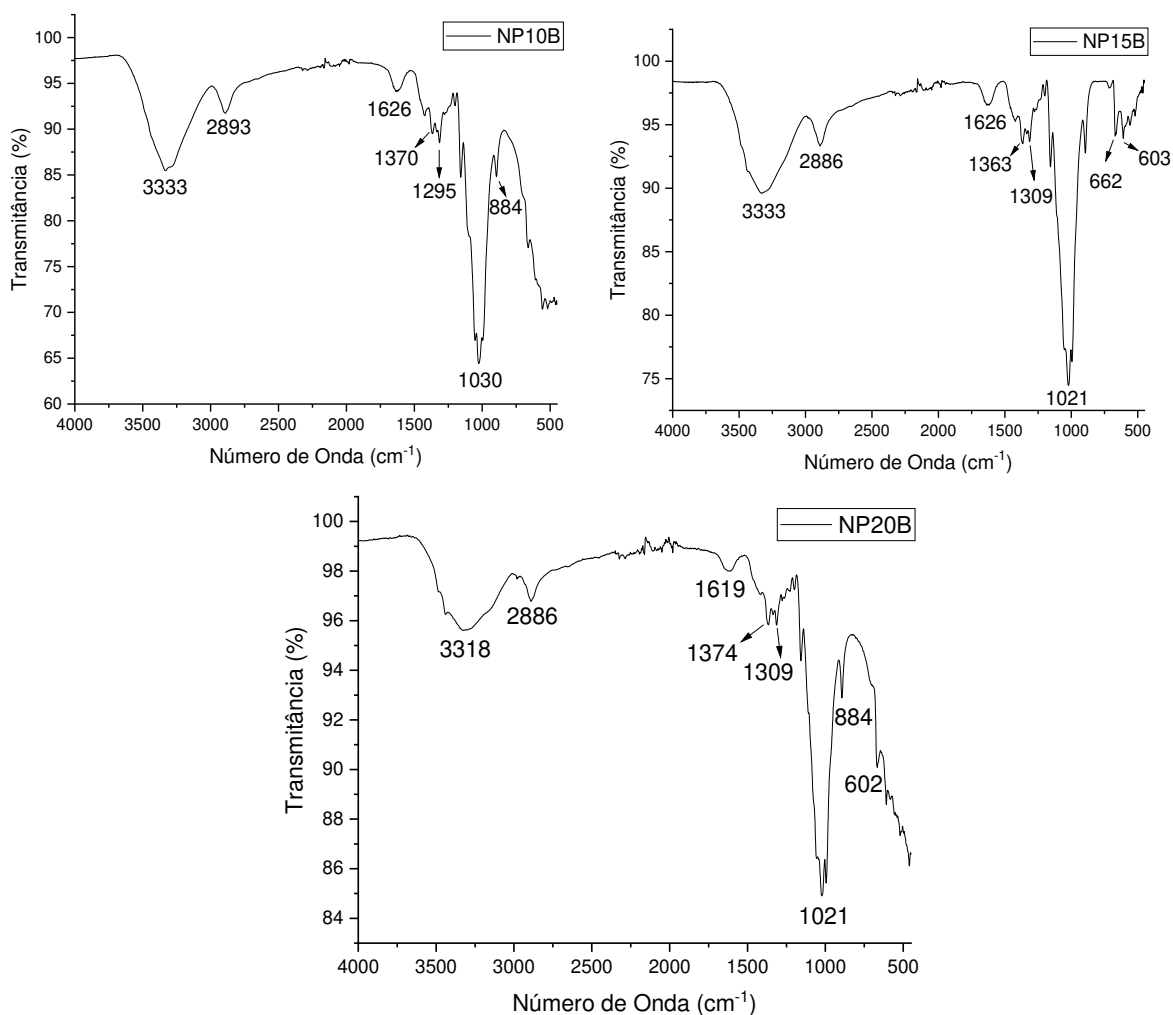
Em decorrência dos resultados obtidos na Parte I dessa dissertação passamos a investigar a geração de nanowhiskers de celulose oriundos da casca do fruto *Pachira aquatica* pela adição de três concentrações de hidróxido de sódio (10, 15 e 20 % (v/v)), caracterizando e avaliando os seus desempenhos no emprego como reforço térmico para bioplásticos a base de PLA, na adsorção e degradação rápida do corante cristal de violeta, e as energias envolvidas durante a degradação térmica, através do estudo cinético.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE II

### 6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Figura 36) apresentaram espectros característicos da celulose, nas três amostras. A Tabela 6 descreve as bandas e os grupos funcionais presentes nos monômeros de celulose.

**Figura 36** - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR após a etapa de branqueamento, obtenção da celulose, gerando as amostras NP10B, NP15B e NP20B



Fonte: autora

**Tabela 6** - Resultados dos espectros de FTIR após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B

	Amostras			Grupo Funcional	Referências
	NP10B	NP15B	NP10B		
Número de Ondas	3333	3333	3318	Estiramento OH (ligações de hidrogênio intramolecular)	(Karim; Afrin, 2017)
	2886	2886	2896	Estiramento C-H	
	1626	1626	1629	Absorção de H <sub>2</sub> O	(Raza <i>et al.</i> , 2024)
	1376	1363	1374	Flexões C-H	(Karim; Afrin, 2017)
	1295	1309	1309		(Song <i>et al.</i> , 2021)
	1030	1021	1021	Vibrações C-O	
	884	884	884	Alongamento antissimétrico fora o plano do anel	(Marchessault; Sundararajan, 1983) (Raza <i>et al.</i> , 2024)
	602	602	602	O-H Flexões fora do plano	(Song <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: autora

**Tabela 7**- Resultados dos espectros de FTIR dos nanowhiskers de celulose, NP10, NP15 e NP20

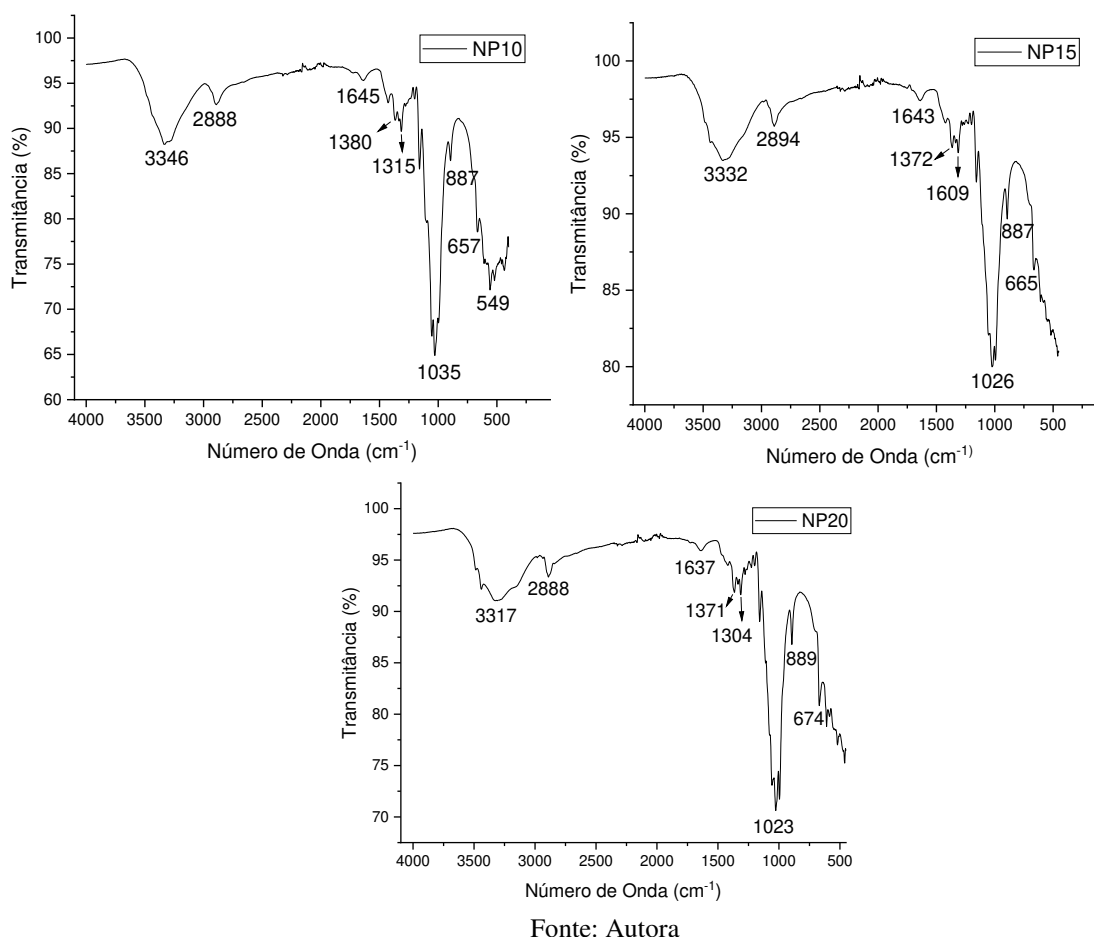
	Amostras			Grupo Funcional	Referências
	NP10	NP15	NP20		
Número de Ondas (cm <sup>-1</sup> )	3346	3332	3317	Estiramento OH (ligações de hidrogênio intramolecular da celulose)	(Xing <i>et al.</i> , 2018) (Etale <i>et al.</i> , 2024)
	2888	2894	2888	Estiramento C-H	
	1645	1643	1637	Vibrações do modo de flexão de H <sub>2</sub> O na celulose	(Rashid; Dutta, 2020)
	1380	1372	1371	Ligações de Hidrogênio da celulose	(Etale <i>et al.</i> , 2024) (Abbasi <i>et al.</i> , 2024)
	1304	1309	1309	Movimentos da H-C-H da celulose	(Fan <i>et al.</i> , 2022)
	1035	1026	1023	Estiramento da C-O-C do anel de piranose da celulose	(Etale <i>et al.</i> , 2024)
	887	887	889	Alongamento antissimétrico fora o plano do anel de glicose da celulose	(Abbasi <i>et al.</i> , 2024) (Fan <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: autora

Os espectros de FTIR apresentam, na Figura 37, bandas características dos NWC, os quais são semelhantes aos da celulose (Figura 36). Contudo, não permitem distinguir qual tipo de celulose há nas amostras, os dados referentes as bandas de vibrações dos grupos funcionais são detalhadas na Tabela 7. Assim, são observadas às bandas relacionadas ao estiramento O-H da celulose, nas três amostras; estiramento CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> da celulose em todas as amostras; a

presença de água em  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; em  $1030\text{ cm}^{-1}$  tem-se a deformação angular da ligação C-O. E por fim, em  $895\text{ cm}^{-1}$  se tem indicativo da ligação C-H do anel de glicose da celulose.

**Figura 37** - FTIR dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20



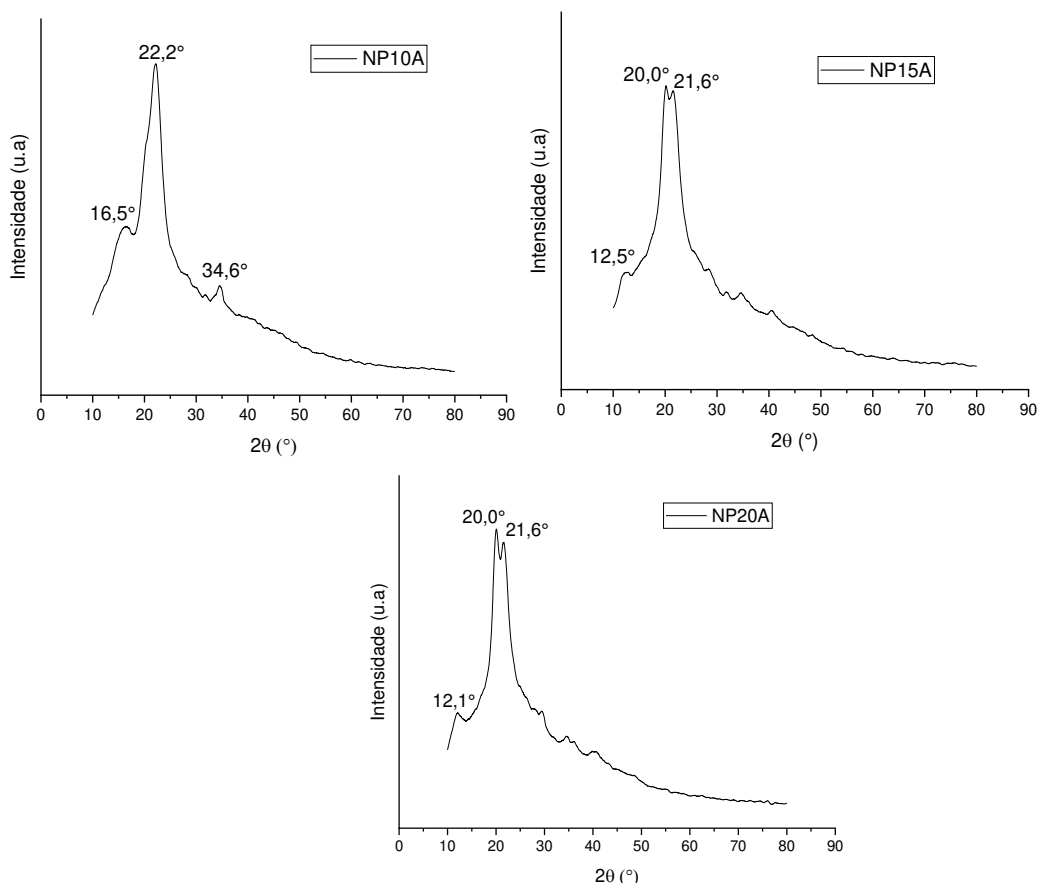
A ausência de bandas pertencentes a outros componentes das amostras (hemicelulose e lignina) indica que o tratamento com as concentrações de 10, 15 e 20% da base foi eficaz para a obtenção de NWC da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl (NP10, NP15 e NP20) contendo apenas celulose em comparação com os nanowhiskers de celulose obtidos com o tratamento da base em 2 e 4% (NP2 e NP4, Figura 17).

## 6.2 Difração de Raios – X (DRX)

O tratamento alcalino em diferentes concentrações de solução de NaOH aplicado à biomassa da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl resulta em notável estreitamento do pico em  $2\theta$  próximo a  $15^\circ$  plano (101) e  $22,5^\circ$  plano (002) característico da celulose tipo I. Adicionalmente, a variação nas concentrações da base gera um mecanismo de melhor ordenamento estrutural com surgimento de novas intensidades cristalinas de acordo com a rede,

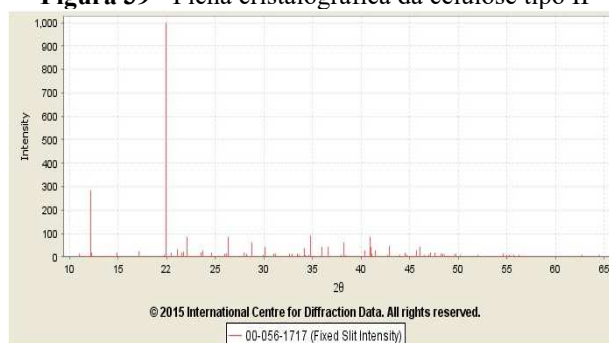
isso foi notado nas amostras NP15A e NP20A, na Figura 38, (Ouajai; Shanks, 2005). Esses picos correspondem à celulose do tipo II, identificados em aproximadamente  $2\theta$  de  $12^\circ$  plano [101] e  $20^\circ, 21^\circ$  plano (021),  $[10\bar{1}]$ , respectivamente, além do plano (002) cuja confirmação pode ser obtida por meio da ficha cristalográfica específica para a celulose II (Figura 39) (Xing *et al.*, 2018).

**Figura 38** - DRX das amostras após o tratamento alcalino NP10A, NP15A e NP20A



Fonte: autora

**Figura 39** - Ficha cristalográfica da celulose tipo II

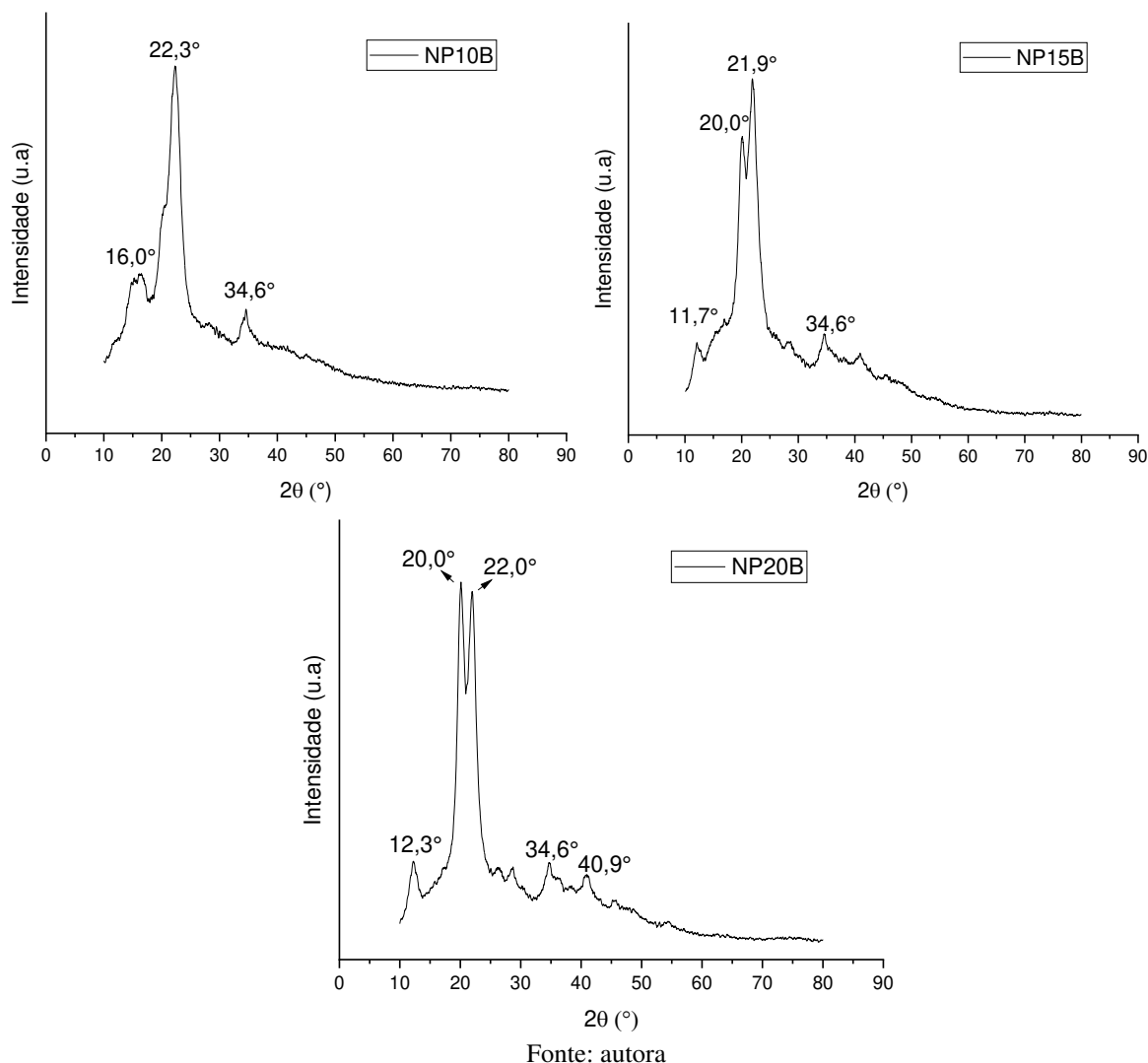


Fonte: base de fichas cristalográficas

O aumento na concentração da solução de NaOH de 15% para 20% resulta em picos mais intensos e definidos. Este fenômeno ocorre devido à maior solubilização de hemicelulose

e lignina, compostos amorfos que previamente contribuíam para o alargamento dos halos nos espectros de difração das biomassas, indicando, assim, que os objetivos propostos da parte 2 foram alcançados. Dessa forma, a amostra NP20 apresenta uma menor quantidade de hemicelulose e lignina residual em comparação com a NP15, sinalizando uma maior eficácia na remoção desses componentes pela elevação da concentração de NaOH.

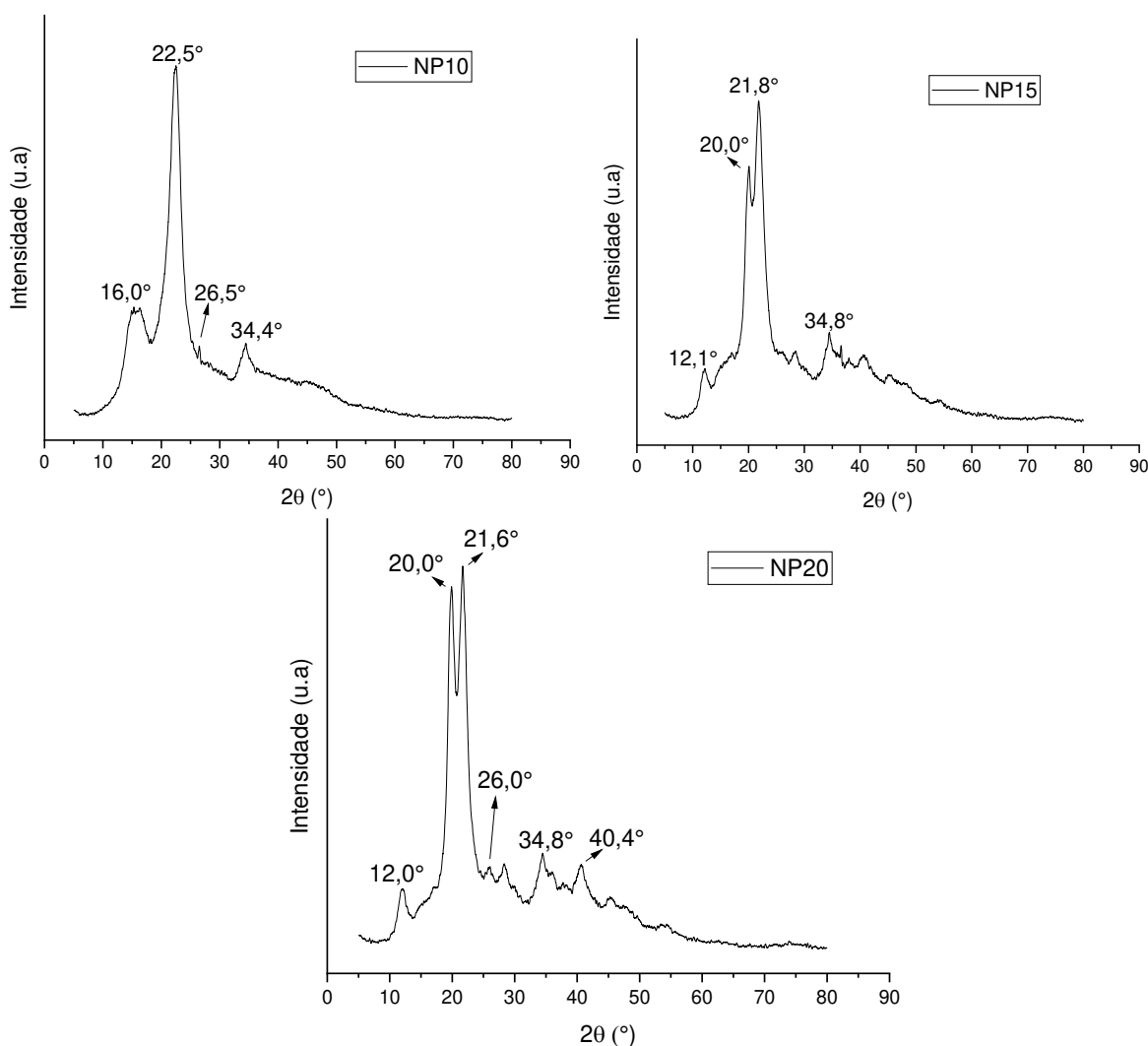
**Figura 40** - DRX das amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B



Após o branqueamento se obtém a celulose (Terea *et al.*, 2023), com isso é evidenciado um novo estreitamento e definição geral dos picos, pois a lignina e hemicelulose residual foram removidas das amostras, sendo estas as responsáveis por causar pequenas distorções e alargamentos nos picos de difração. Essas distorções eram consequência das propriedades amorfas destes componentes (Fan *et al.*, 2022; Motta Neves *et al.*, 2020). A etapa de branqueamento, confirma o comportamento dos espectros anteriores, indicando que

concentrações de base superiores a 10% promovem a conversão da celulose tipo I para a celulose tipo II, conforme os picos nas fichas cristalográficas (Figura 19 e Figura 39).

**Figura 41** - DRX dos nanowhiskers de celulose, amostras NP10, NP15 e NP20



Fonte: Autora

Mediante a hidrólise ácida, os nanowhiskers de celulose I (NP10) e II (NP15 e NP20) derivados da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl são sintetizados (Figura 41). A reação com ácido sulfúrico -  $H_2SO_4$ , promove a quebra das ligações glicosídicas, favorecendo a reorganização espacial dos cristais de celulose (Pawcenis *et al.*, 2022). Este rearranjo resulta na conversão da celulose amorfa para a celulose cristalina (Rashid; Dutta, 2020), evidenciada pelo notável aumento da cristalinidade das amostras após a hidrólise. Sendo então, corroborado, pelos novos estreitamentos e definições dos picos nos espectros, em comparação aos espectros

após o tratamento alcalino e branqueamento, nesta reação halos amorfos são convertidos em halos cristalinos.

Com base nos resultados de DRX e empregando a equação de Segal et al. (1959) e Revol, Dietrich e Goring, (1987) é possível estimar o índice de cristalinidade das amostras, obtendo valores de 71,90%, 73,23% e 81,09% para as amostras NP10, NP15 e NP20, respectivamente. Os tamanhos médios de cristalitos para os nanowhiskers de celulose da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl, nas amostras NP10, NP15 e NP20, são calculados aproximadamente como 3,54, 4,96 e 4,46 nm, respectivamente, utilizando a equação de Scherer (Patterson, 1939).

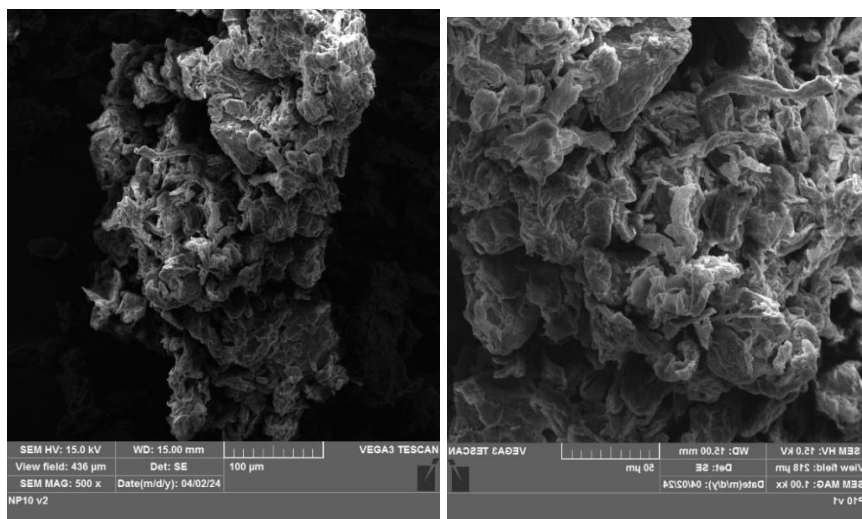
Os difratogramas evidenciam que o tratamento com a concentração da solução de NaOH até 10%, conduz à geração de nanowhiskers de celulose do tipo I (amostra NP10) como os obtidos nas amostras NP2 e NP4 (Figura 20). No entanto, a concentração da base em um tratamento alcalino mais elevado, gera nanowhiskers de celulose I mais cristalinos e apresentando em sua composição apenas a celulose (amostra NP10, Figura 41). Mas ainda, que concentrações superiores a 10% além de obter nanowhiskers de celulose que não contêm outros componentes amorfos casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl, se tem a síntese de nanowhiskers de celulose do tipo II nas amostras NP15 e NP20 e não os nanowhiskers de celulose tipo I, como nas amostras NP2, NP4 e NP10.

### 6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os nanowhiskers de celulose do tipo I e II, na Figura 42, possuem uma a superfície fibrosa, irregular, não uniforme e com várias aglomerações, também uma grande quantidade de pequenas partículas e individuais, característicos de materiais quimicamente tratados semelhantes aos nanowhiskers obtidos por Onkarappa *et al.*, (2020) e Kane, Mishra e Dutta, (2016), pois a hidrólise ácida quebra as regiões amorfas das ligações  $\beta$  1,4 – glicosídica da celulose (Melikoğlu; Bilek; Cesur, 2019). Além disso é perceptível nas amostras algumas estruturas parecidas com bastões como as encontradas por Hu *et al.*, (2021). No entanto, alguns destes bastões aparentam estarem achatados, o que pode ser atribuído ao processo de mercerização para diminuir a granulometria dos nanowhiskers de celulose gerados.

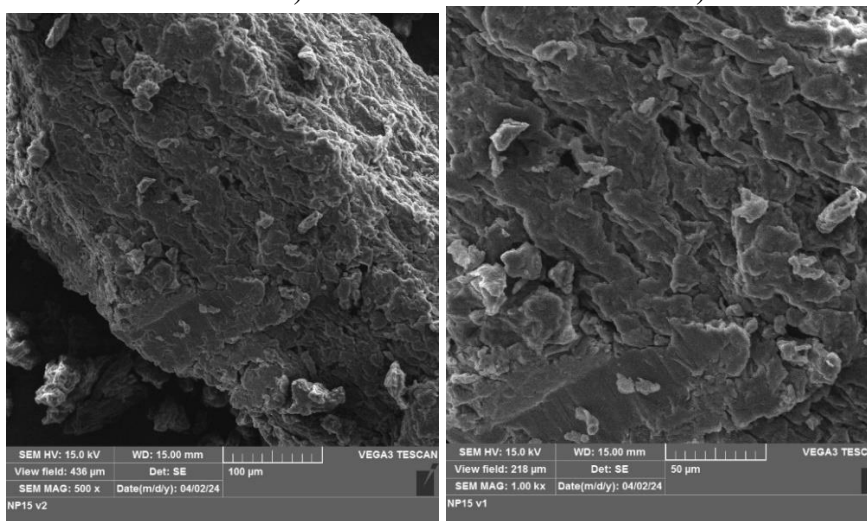
Percebe-se que a morfologia das amostras NP10, NP15 e NP20 são correlatas às observadas nas amostras NP2 e NP4.

**Figura 42** - MEV dos nanowhiskers de celulose com aproximações. a) NP10, 100  $\mu\text{m}$  b) NP10, 50  $\mu\text{m}$  c) NP15, 100  $\mu\text{m}$  d) NP15, 50  $\mu\text{m}$  e) NP20, 100  $\mu\text{m}$  f) NP20, 50  $\mu\text{m}$



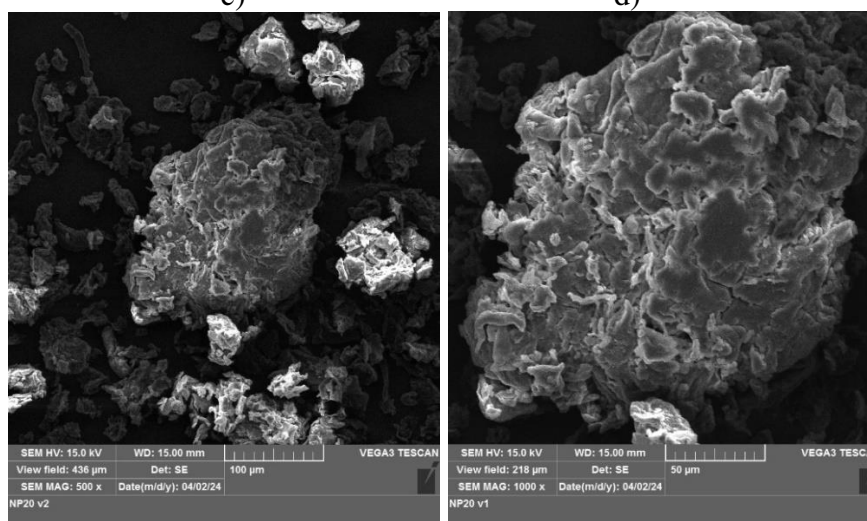
a)

b)



c)

d)



e)

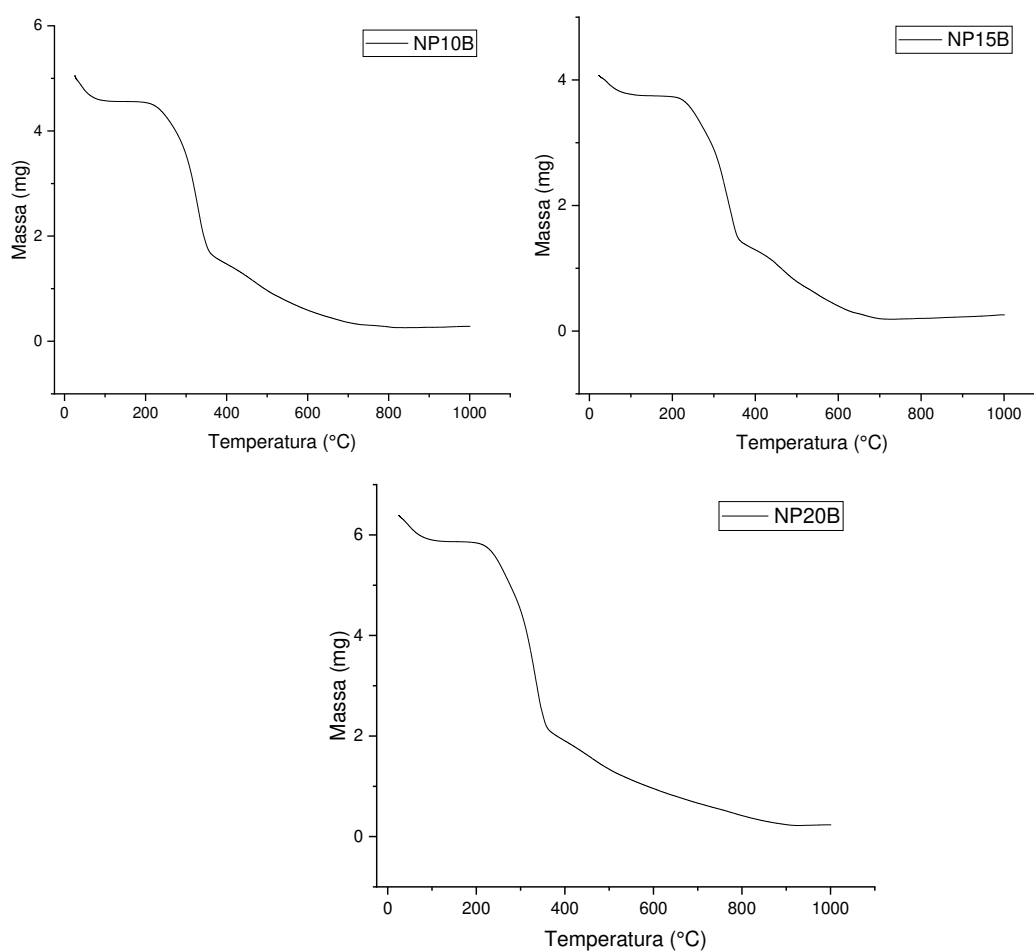
f)

Fonte: autora

## 6.4 Termogravimetria (TG/DTG/DTA)

Ao analisar curvas de TG e DTG percebe-se três principais eventos de perda de massa (Figura 43). O primeiro evento geralmente é atribuído à evaporação de água de compostos voláteis entre 25°C e 125°C (Chen *et al.*, 2020). Depois, no segundo evento de perda de massa, ocorrem as reações de despolimerização da celulose, que começam com quebras das ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 entre os monômeros e cobrem a faixa entre 125°C a 384°C (Yuan *et al.*, 2023). Na última reação, há formação de radicais livres e a perda de água (384°C a 512°C). (Raza *et al.*, 2024). A segunda e a terceira reações, podem ser melhor observadas nas curvas de DTG e apresentam degradação térmica apenas referente a celulose, mas ainda mostram com clareza a decomposição de menor cinética no terceiro evento quando comparada ao segundo, com valores temperaturas máximas de e 460°C e 330°C, respectivamente, nas amostras NP15 e NP20.

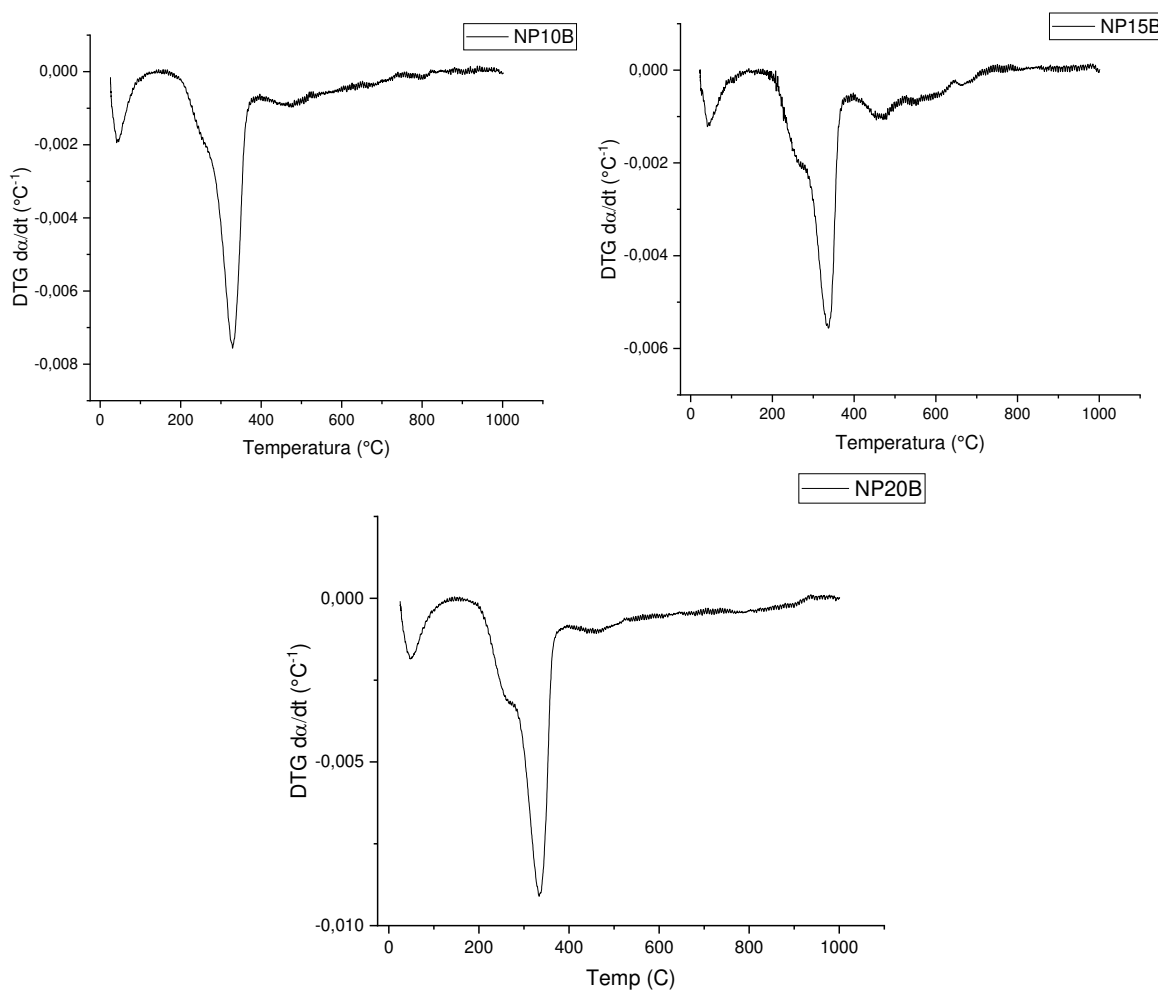
**Figura 43** -TG das amostras, após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B



Fonte: autora

Devido ao fato de que as curvas de degradação térmica da celulose não apresentam resíduos de decomposição térmica dos outros componentes principais da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl, como pectina, hemicelulose e lignina, é notável que a síntese foi eficaz na obtenção da celulose, uma vez, que é apenas visualizado os picos de máximo de temperatura na faixa de degradação térmica da celulose e dos voláteis nas curvas de DTG (Figura 44).

**Figura 44** - DTG amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B



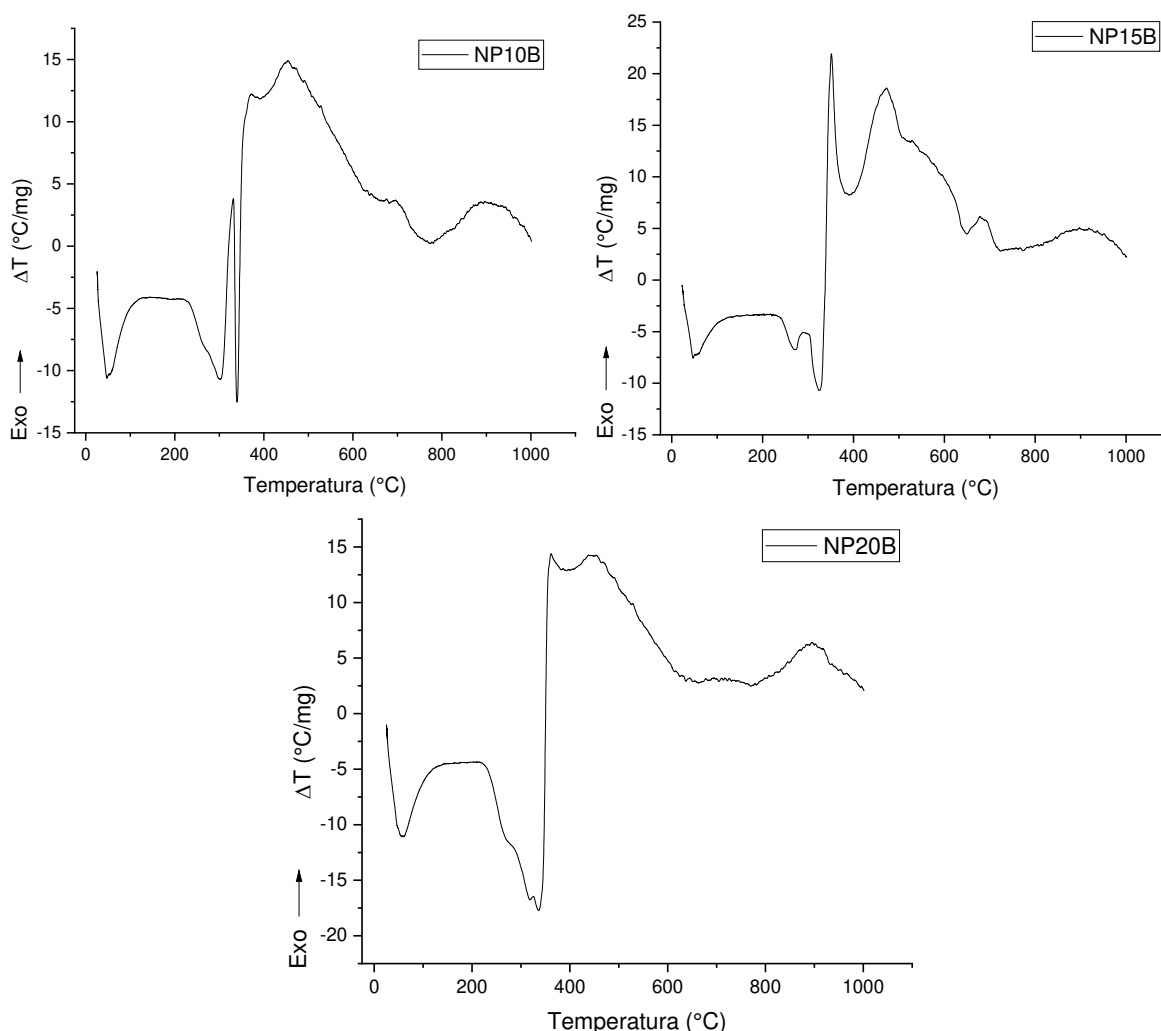
Fonte: autora

As variações de temperatura que estão acontecendo com a degradação celulose, constam na Figura 45. Assim observa-se picos endotérmicos correspondente aos dois primeiros eventos de perda de massa, os quais necessitam de absorção de calor para que ocorra a evaporação da água e o início da decomposição da celulose. Posteriormente, a reação de termoconversão da celulose libera calor resultando em um evento exotérmico.

Devido a celulose tipo II ter uma menor estabilidade térmica do que a celulose I, a amostra NP20B apresenta uma maior variação de temperatura do que as amostras NP10B (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024; Chíchato, 2021). Essas diferenças podem ser atribuídas ao

número menor de grupos -OH incorporados na celulose NP15B, pois foi tratada com uma menor concentração da base celulose (Flauzino Neto *et al.*, 2013).

**Figura 45** - DTA amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B



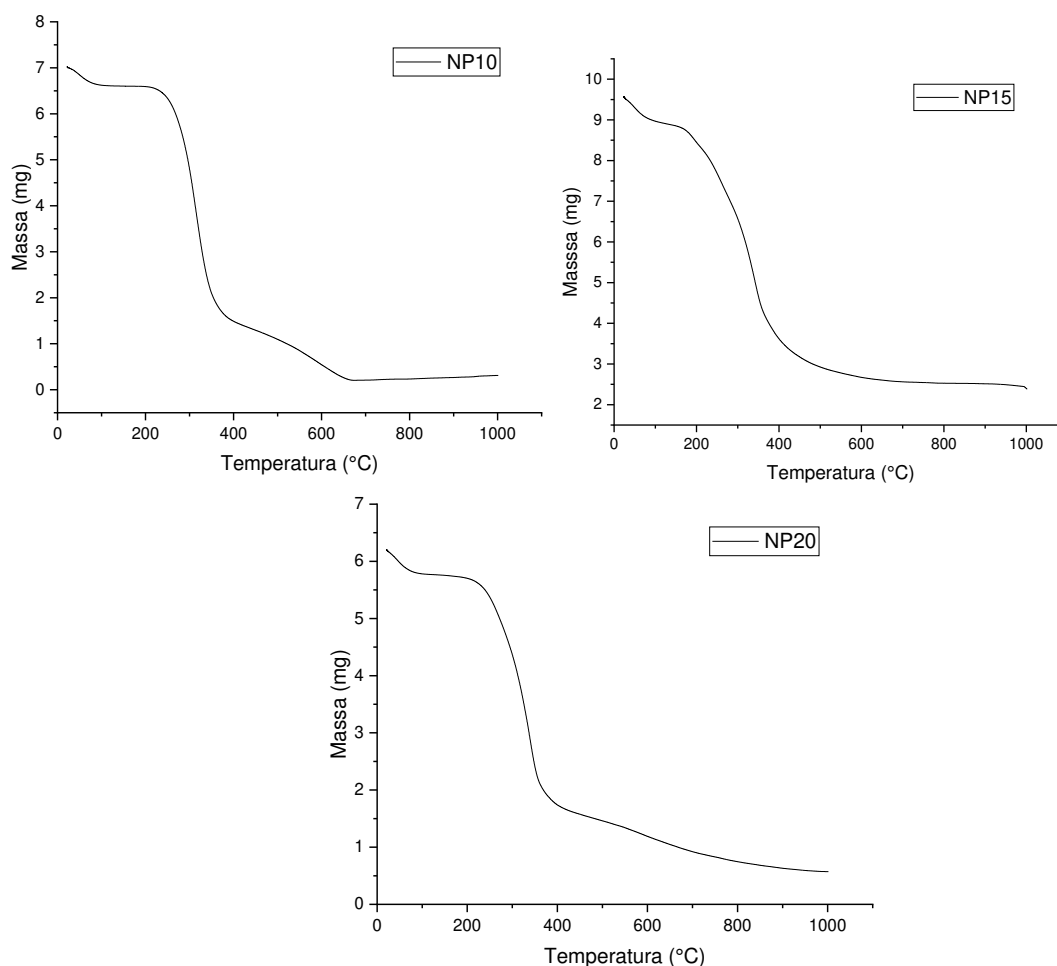
Fonte: Autora

Nas curvas de TG se observa três principais eventos de perda de massa, associados à sua degradação térmica (Figura 46). O primeiro de 25°C a 125°C relativo a evaporação de voláteis e água (Nepomuceno *et al.*, 2017). E os demais eventos de perda de massa ocorrem em duas etapas, vistas com maior clareza nas curvas de DTG. No segundo evento de degradação térmica dos nanowhiskers tem-se as reações de despolimerização da celulose decorrente das quebras das ligações glicosídicas B-1,4 entre seus monômeros e também a decomposição dos grupos sulfatos, os quais possuem baixa resistência térmica, que vão de 200 °C a 384 °C (Fan *et al.*, 2022; Goswami *et al.*, 2024). Na terceira etapa, ocorre a formação de radicais livres e a perda de água, que vai de 384°C a 512 °C (Zhao *et al.*, 2019). Observando as curvas de DTG,

percebe-se que a reação que ocorre na segunda etapa tem uma cinética mais rápida que a reação que ocorre na terceira etapa, com pico de perda massa próximos a 330 °C e 460 °C.

Existem semelhanças nas etapas de degradação térmica dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 quando comparados os nanowhiskers de celulose NP2 e NP4. No entanto, não é perceptível a decomposição térmica da lignina nas amostras NP10, NP15 e NP20. Corroborando assim, espectros de FTIR (conforme mostrado na Figura 37) e pelos halos cristalinos do DRX (conforme ilustrado na Figura 41), a obtenção de nanowhiskers de celulose da casca do fruto *Pachira aquatica* Aubl com alto teor de celulose. Isso pois, se tem apenas a degradação térmica da fração amorfa da celulose e dos nanowhiskers de celulose, como indicado na Figura 47 e Figura 47.

**Figura 46** - TG nanowhiskers de celulose, NP10, NP15 e NP20

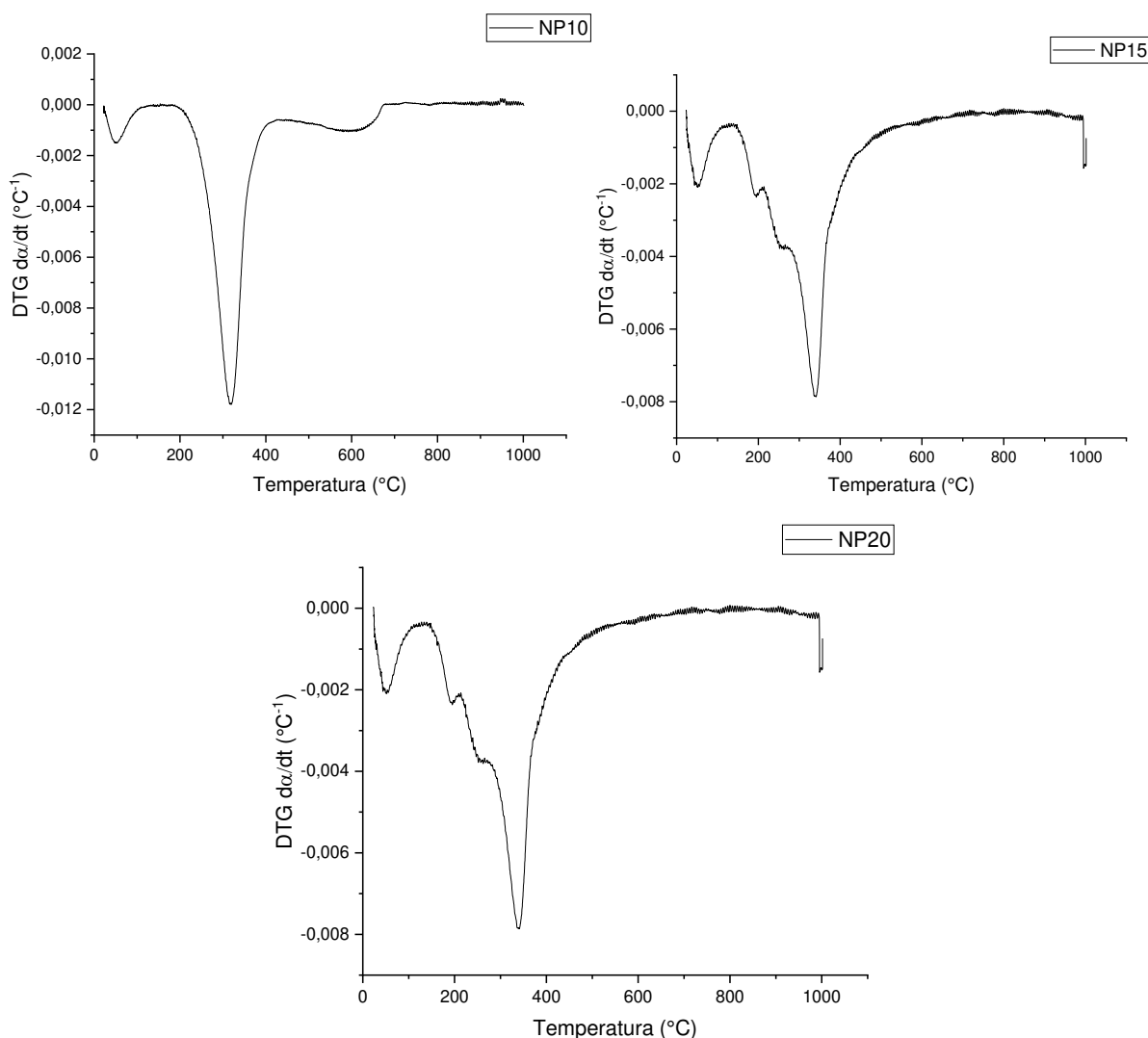


Fonte: autora

Ao analisar as curvas de DTG se observa que o processo de degradação térmica da dos nanowhiskers de celulose e da fração amorfa da celulose (e grupos sulfatos) se dá em um evento

único nas amostras NP15 e NP20, enquanto os nanowhiskers de celulose NP10 ocorre em um evento de perda de massa posterior. Essas discrepâncias estão associadas aos tipos de celulose. A celulose I nos nanowhiskers NP10 possui resistência térmica elevada devido à melhora organização do empacotamento de seus cristais, uma vez que suas moléculas são bidimensionais. Entretanto a celulose II, nos nanowhiskers NP15 e NP20 tem estrutura tridimensional, sendo assim, mais suscetíveis à degradação térmica (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024; Chíchato, 2021)

**Figura 47** - DTG dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20



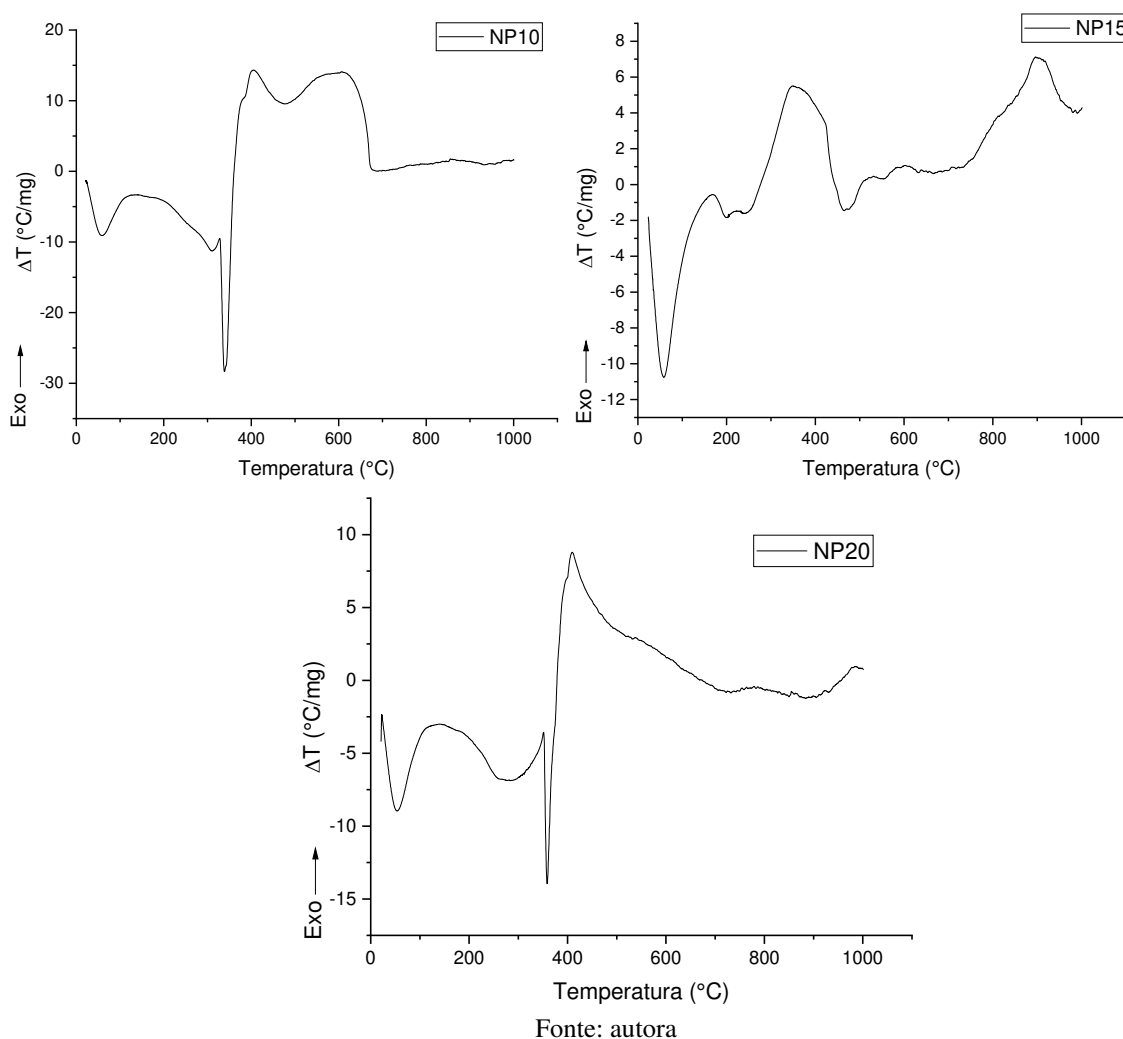
Fonte: autora

Os eventos de térmicos com a celulose (NP10B, NP15B e NP20B) correm em etapas semelhantes aos dos nanowhiskers de celulose (NP10, NP15 e NP20), contudo, com reações

termocinéticas mais lentas, pois, há uma menor área do pico do DTG para aos nanowhiskers de celulose do que para a celulose, assim, demonstrando que o processo de hidrólise ácida, organiza os cristais de celulose, conferindo uma maior estabilidade térmica (Goswami *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2019).

A termodecomposição dos nanowhiskers de celulose obtidos com tratamento alcalinos de 10, 15 e 20% da concentração da solução de hidróxido de sódio, não demonstram perda de massa que possam ser associadas aos outros componentes da biomassa como foi identificado com os nanowhiskers de celulose na parte I, NP2 e NP4, corroborando com os FTIR e o DRX ao identificarem nas amostras NP10, NP15 e NP20 a presença apenas da celulose.

**Figura 48** - DTA dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20



A termogravimetria diferencial (DTA), na Figura 48, registra as variações de temperatura durante o processo de decomposição térmica da celulose amorfa e cristalina dos nanowhiskers de celulose. O primeiro evento endotérmico, com um pico em aproximadamente

60 °C, está atribuído a voláteis e água (Trilokesh; Uppuluri, 2019). O segundo evento está associado à absorção de calor para a degradação térmica da celulose amorfa e grupos sulfatos (Nepomuceno *et al.*, 2017), com picos em 310 °C para a amostra NP10 e em 240 °C e 275 °C para NP15 e NP20, respectivamente. O terceiro evento endotérmico está relacionado à degradação da celulose cristalina, ocorrendo em aproximadamente 350 °C nas três amostras, seguido de um pico exotérmico associado à desvolatilização da celulose (Kian *et al.*, 2019) .

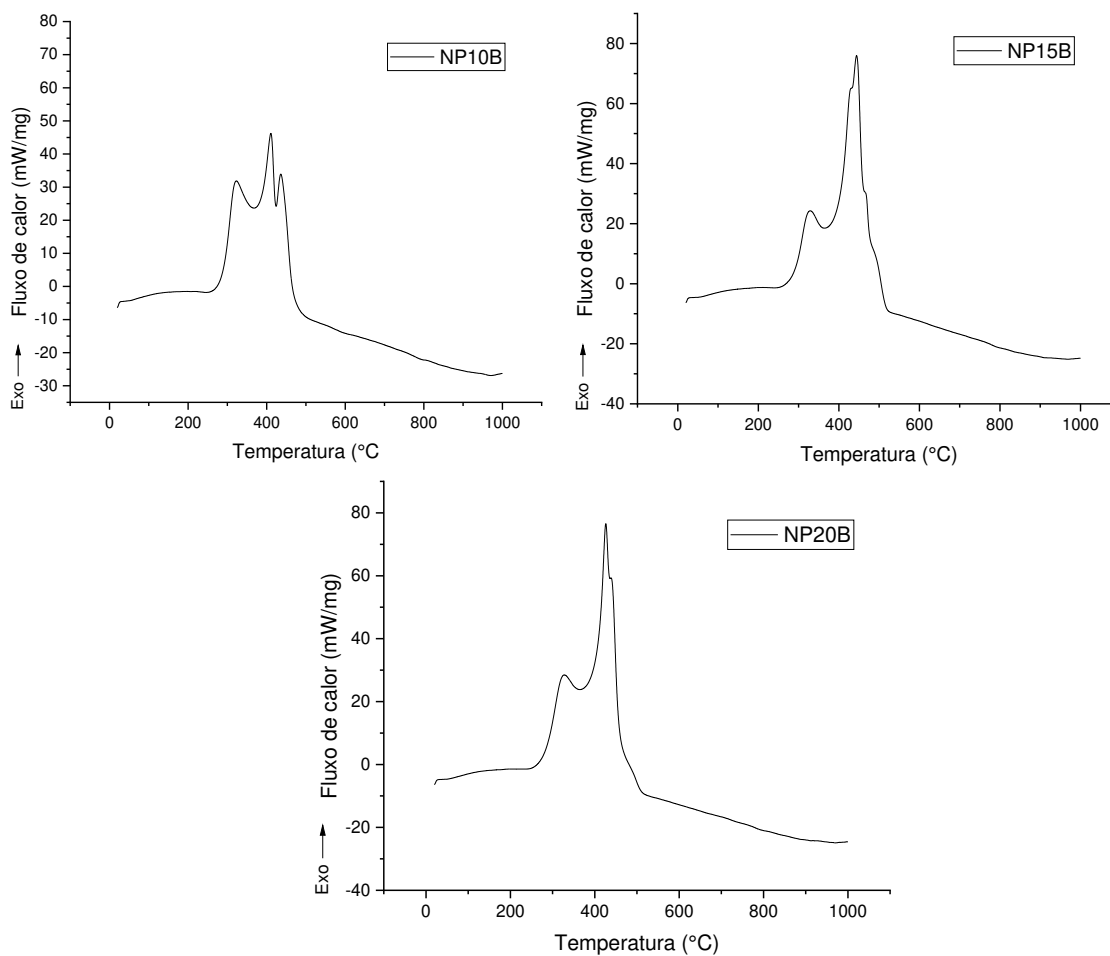
O maior grau de cristalinidade dos nanowhiskers de celulose NP20 confere maior estabilidade térmica em comparação com os nanowhiskers de celulose NP15, que, por sua vez, possuem menor estabilidade térmica do que os nanowhiskers de celulose NP10. Mais ainda, todos os nanowhiskers de celulose, enunciam maior estabilidade térmica que a celulose (NP10B, NP15B e NP20B), já que, é perceptível pelas curvas de DSC uma maior quantidade de calor para início de sua degradação térmica (próxima subseção).

### **6.5 Calorimetria Diferencial Exploratória**

As curvas obtidas através da DSC indicam que tanto a celulose tipo I (NP10B) quanto a celulose tipo II (NP15B e NP20B) apresentam resistência ao aumento de temperatura, evidenciado por pequenas variações no fluxo de calor até aproximadamente 264 °C nas três amostras (Figura 49) nas amostras após o branqueamento. Após essa temperatura, tem-se os picos de oxidação da celulose, iniciando assim o processo de combustão, que começa com a clivagem da ligação glicosídica, sendo identificado pelo pico exotérmico nas curvas (Ciolacu; Ciolacu; Popa, 2011).

Observou-se que a amostra NP10B exibe maior resistência à combustão, evidenciada pela menor variação de calor durante a queima em comparação com as amostras NP15B e NP20B. Essa disparidade está correlacionada com as características intrínsecas de cada tipo de celulose. A celulose tipo I, devido à sua configuração espacial bidimensional, com a celulose tipo II, que possui configuração espacial tridimensional (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024; Chíchato, 2021), tornando-a mais suscetível à degradação térmica. Tais resultados estão em concordância com os eventos observados nas curvas nas análises de DTA, que demonstram maior variação de temperatura para a celulose da amostra NP20.

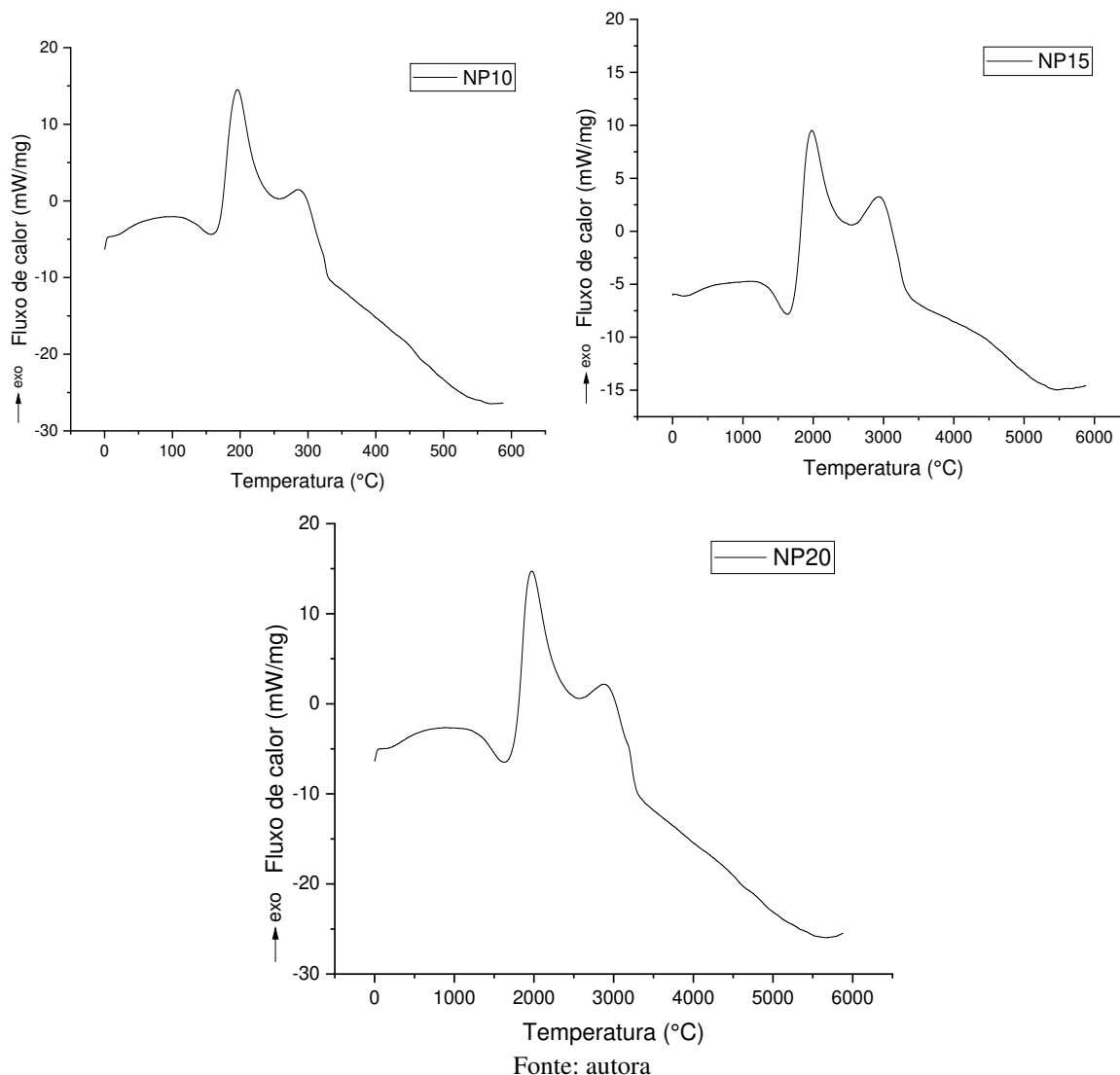
**Figura 49** - DSC amostras após o branqueamento, celulose NP10B, NP15B e NP20B



Fonte: Autora

Após a realização da hidrólise ácida na celulose, é evidenciado nas curvas de DSC das amostras NP10, NP15 e NP20 um pico endotérmico (Figura 50), observado em torno de 150 °C. Este fenômeno está associado à conversão da celulose amorfa em cristalina, pois é preciso fornecer calor para que haja a quebra das ligações de hidrogênio e interações de Van Der Waals, e da organização do retículo cristalino (Pedersoli, 2000). A redução deste pico está correlacionada com a diminuição da cristalinidade e dos tamanhos médios dos cristalitos. Portanto, os resultados apresentados nas curvas de DCS, corroboram não só com os dados do DRX, ao indicar a maior estabilidade térmica para a celulose cristalina, mas ainda, que a estabilidade térmica aumenta com o aumento do grau de cristalinidade e com a DTA ao evidenciarem um pico endotérmico anterior à combustão dos nanowhiskers de celulose. (Mwaikambo; Ansell, 2002).

**Figura 50** - DSC dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20



A associação do pico endotérmico em 150 °C com a conversão da celulose amorfa em cristalina demonstra alterações significativas nas propriedades térmicas após o processo de hidrólise ácida. Estes resultados, sinalizam as modificações na estrutura química da celulose. Posteriormente, são observados dois picos exotérmicos, que são associados à oxidação dos nanowhiskers de celulose durante sua combustão (Danghyan *et al.*, 2020; Kapdi; Bhavsar; Rudakiya, 2023). Contudo, esta mesma reação com a celulose amorfa tem uma maior liberação de calor em comparação com a celulose cristalina, pois tem um pico com maior área, isto ocorre devido à necessidade de fornecer uma quantidade maior calor para quebrar os retículos cristalinos da celulose, resultando em uma liberação menor de calor no fim desta reação em comparação com a celulose amorfa (Ciolacu; Ciolacu; Popa, 2011)

## 6.6 Estudo cinético dos nanowhiskers de celulose

Os parâmetros cinéticos derivados pelo método de DAEM (Modelo de Energia de Ativação Diferencial), FWO (Flynn-Wall-Ozawa) e Friedman para os nanowhiskers de celulose foram resumidos na Tabela 8 e apresentados graficamente na Figura 51.

Observa-se que o principal evento de decomposição térmica está associado ao início da etapa de desvolatilização da fração amorfa da celulose e dos nanowhiskers de celulose, como também evidenciado pelo DTG (Figura 48), que ajusta-se ao estudo na conversão de 0,25 nos modelos de DAEM e FWO, com temperaturas de 286,95°C, 281,67°C nas amostras NP10 e NP20 respectivamente e no modelo de Friedman na conversão 0,30 nas temperaturas de 295,23°C, 297,06°C e 294,11°C, nos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20, respectivamente.

Entretanto, a amostra NP15, se ajusta ao estudo a partir na conversão 0,3 em todos os modelos cinéticos (DAEM, FWO e Friedman) e fim da conversão em 0,8 nos modelos de DAEM e FWO e de 0,85 no modelo de Friedman, indicando que esta amostra se adequa em todos os modelos cinéticos de degradação térmica em uma ampla faixa de valor de conversão, desse modo, o seu mecanismo de decomposição pode ser melhor estudado quando comparado aos nanowhiskers de celulose NP10 e NP20.

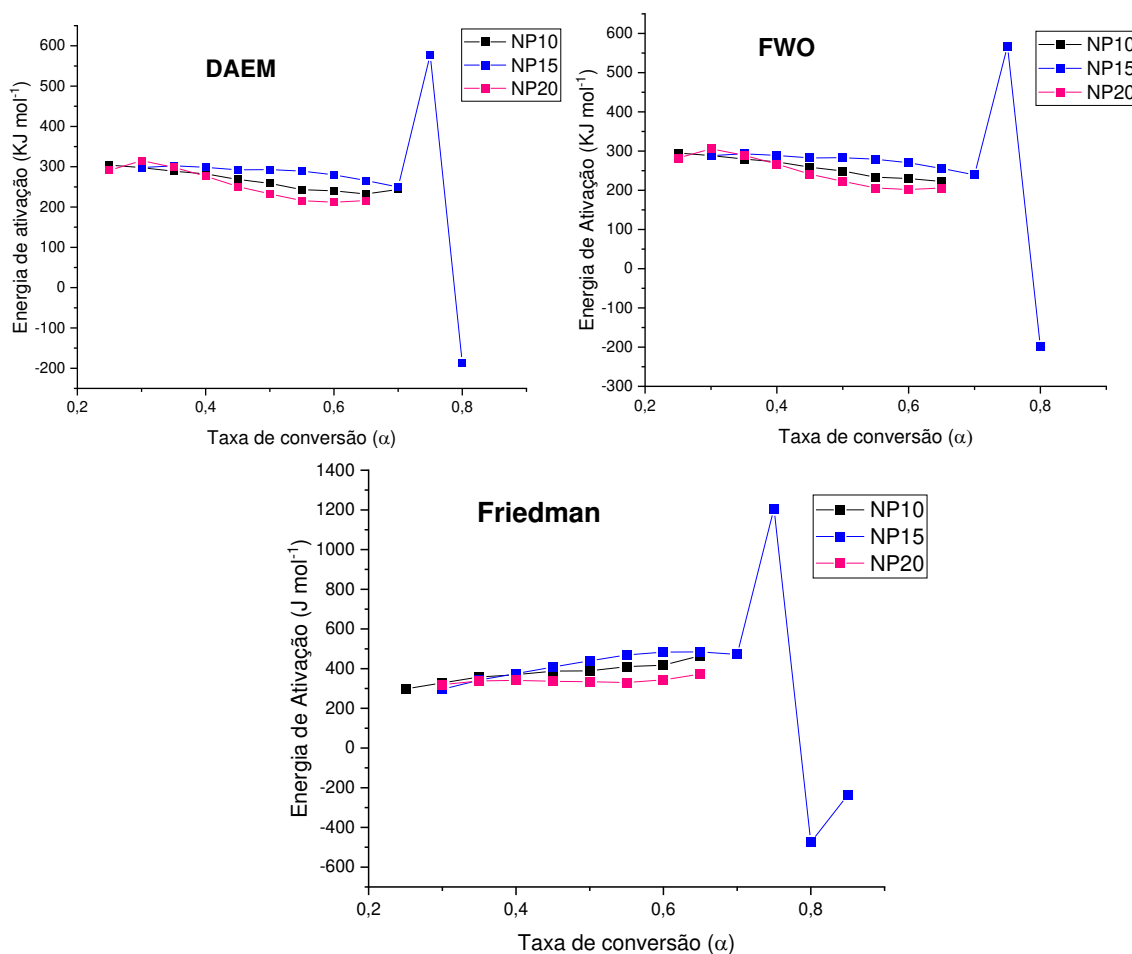
As energias de ativação mais elevadas no modelo de DAEM são observadas no fator de conversão de 0,25 nas amostras NP10 e NP20, enquanto na amostra NP15 a maior energia de ativação está na conversão 0,75. Já no modelo de FWO, as energias de ativação mais altas estão na conversão de 0,25 para a amostra NP10, na conversão 0,75 na amostra NP15 e na conversão 0,3 para a amostra NP20. Essa variação é esperada devido à presença de frações distintas de celulose amorfa e cristalina nas amostras, as quais demandam quantidades diferentes de energia para início e término da etapa de degradação térmica

**Tabela 8** - Resultados da energia de ativação nos fatores de conversão que se ajustaram aos modelos cinéticos de DAEM, FWO e Friedman dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20

<b>Método DAEM</b>						
$\alpha$	NP10		NP15		NP20	
	E <sub>a</sub> (KJ)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (KJ)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (KJ)	R <sup>2</sup>
<b>0,25</b>	304,043274	0,91057064	-	-	290,95307	0,9073512
<b>0,30</b>	297,853148	0,95464596	297,6984566	0,927740475	315,22262	0,9410335
<b>0,35</b>	289,004361	0,98942045	302,4399001	0,95730537	298,56674	0,9738681
<b>0,40</b>	282,161584	0,99916673	298,4887559	0,978310352	276,63635	0,9947021
<b>0,45</b>	268,404106	0,99867480	292,1982298	0,984850664	250,99622	0,9931732
<b>0,50</b>	258,937382	0,99501093	292,8349739	0,98950688	232,70472	0,9952440
<b>0,55</b>	243,041017	0,98852664	289,171142	0,989717322	215,88381	0,9977286
<b>0,60</b>	240,141523	0,98680138	279,9807587	0,990269792	212,00049	0,9995125
<b>0,65</b>	232,367066	0,97929300	265,7487603	0,998298073	216,01111	0,9918040
<b>0,70</b>	243,858479	0,94577686	249,6560783	0,997292463	251,63018	0,7979949
<b>0,75</b>	-	-	578,2739961	0,970487759	-	-
<b>0,80</b>			-187,625993	0,920105138		
<b>Método de FWO</b>						
$\alpha$	NP10		NP15		NP20	
	E <sub>a</sub> (KJ)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (KJ)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (KJ)	R <sup>2</sup>
<b>0,25</b>	294,910431	0,9054149	-	-	281,87874	0,9017769
<b>0,30</b>	288,579368	0,9518095	288,3597288	0,923252886	305,96032	0,9375745
<b>0,35</b>	279,600690	0,9887088	292,994899	0,954567086	289,11577	0,9721506
<b>0,40</b>	272,647932	0,9991139	288,9449647	0,976841737	267,01918	0,9943119
<b>0,45</b>	258,787942	0,9985717	282,5556678	0,983779766	241,22757	0,9925887
<b>0,50</b>	249,220876	0,9945987	283,1034241	0,988753815	222,81291	0,9947974
<b>0,55</b>	233,225483	0,9875226	279,3407577	0,988964492	205,87726	0,9974869
<b>0,60</b>	230,232483	0,9856280	270,0455419	0,989524786	201,88856	0,9994502
<b>0,65</b>	222,359014	0,9773996	255,6885821	0,998147994	205,78049	0,9909445
<b>0,70</b>	233,724327	0,9411757	239,4354581	0,997033522	241,21926	0,7838409
<b>0,75</b>	-	-	567,9463917	0,969408859	-	-
<b>0,80</b>	-	-	-198,891266	0,928043595	-	-
<b>Método Friedman</b>						
$\alpha$	NP10		NP15		NP20	
	E <sub>a</sub> (K)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (K)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (K)	R <sup>2</sup>
<b>0,30</b>	298,0007	0,9501654	295,9581213	0,900279092	319,5457	0,9301895
<b>0,35</b>	328,6948	0,9887980	342,5551027	0,939100439	337,8729	0,9699191
<b>0,40</b>	357,5703	0,9994157	375,2166801	0,96550139	341,1777	0,9936596
<b>0,45</b>	369,4879	0,9978756	408,0917792	0,976568401	336,0802	0,9926477
<b>0,50</b>	387,7152	0,9911936	439,6351336	0,981181784	333,8197	0,9944619
<b>0,55</b>	389,1062	0,9822686	468,811435	0,980888351	330,2116	0,9969558
<b>0,60</b>	410,2305	0,9800010	483,5037303	0,983000946	343,1978	0,9987562
<b>0,65</b>	417,8452	0,9701941	484,2062631	0,995219694	372,6790	0,9868841
<b>0,70</b>	465,1064	0,9280804	471,6941056	0,993574895	458,4670	0,7412736
<b>0,75</b>	-	-	1206,792559	0,970197087	-	-
<b>0,80</b>	-	-	-474,603265	0,949657413	-	-
<b>0,85</b>	-	-	-236,979186	0,921479232	-	-

Fonte: autora

**Figura 51** - Gráfico da Ea (obtida pelos métodos de DAEM, FWO e Friedman) em função do aumento da conversão das amostras NP10, NP15 e NP20



Fonte: Autora

Os modelos cinéticos indicam uma diminuição da energia de ativação com o aumento da temperatura, sinalizando a elevação da velocidade cinética das reações, com exceção da amostra NP15, que exterioriza uma elevação da energia de ativação, com aumento da temperatura na conversão 0,75. Tal fato, pode ser associado ao processo de desvolatilização dos nanowhiskers de celulose, que libera uma maior quantidade de compostos gasosos, aumentando o grau de entropia, levando a posterior energia de ativação ser negativa na conversão 0,80, sinalizando que há diminuição da velocidade cinética com o aumento da temperatura.

As diminuições da energia de ativação com o aumento da temperatura nos modelos de DAEM e FWO está relacionado a necessidade da maior energia para a quebra das ligações glicosídicas na celulose e para o rompimento dos retículos cristalinos presentes nos nanowhiskers de celulose I e II. Este perfil de variação de energia de ativação é semelhante ao

apresentado no modelo cinético nos modelos de DAEM e Friedman nos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4, na parte I.

Por outro lado, o método de Friedman demonstra um aumento da energia de ativação com a temperatura nos nanowhiskers de celulose NP10 e NP15, além de variações da energia de ativação na amostra NP20. Assim, apresentando um perfil inverso do já visto nos nanowhiskers de celulose NP2 e NP4. Apontando que o tratamento alcalino gerou amostras termicamente distintas e com mecanismo de degradação diferentes no modelo de Friedman.

A menor estabilidade térmica dos nanowhiskers de celulose II, representados pela amostra NP20, é confirmada pelo início da decomposição térmica na conversão 0,25 término do ajuste aos métodos no fator de conversão de 0,65, enquanto a amostra NP10, nanowhiskers de celulose I, atinge o fim na conversão de 0,70.

## **6.7 Aplicações dos nanowhiskers de celulose gerados**

### **6.7.1 Reforço de Bioplásticos (b) com os nanowhiskers de celulose**

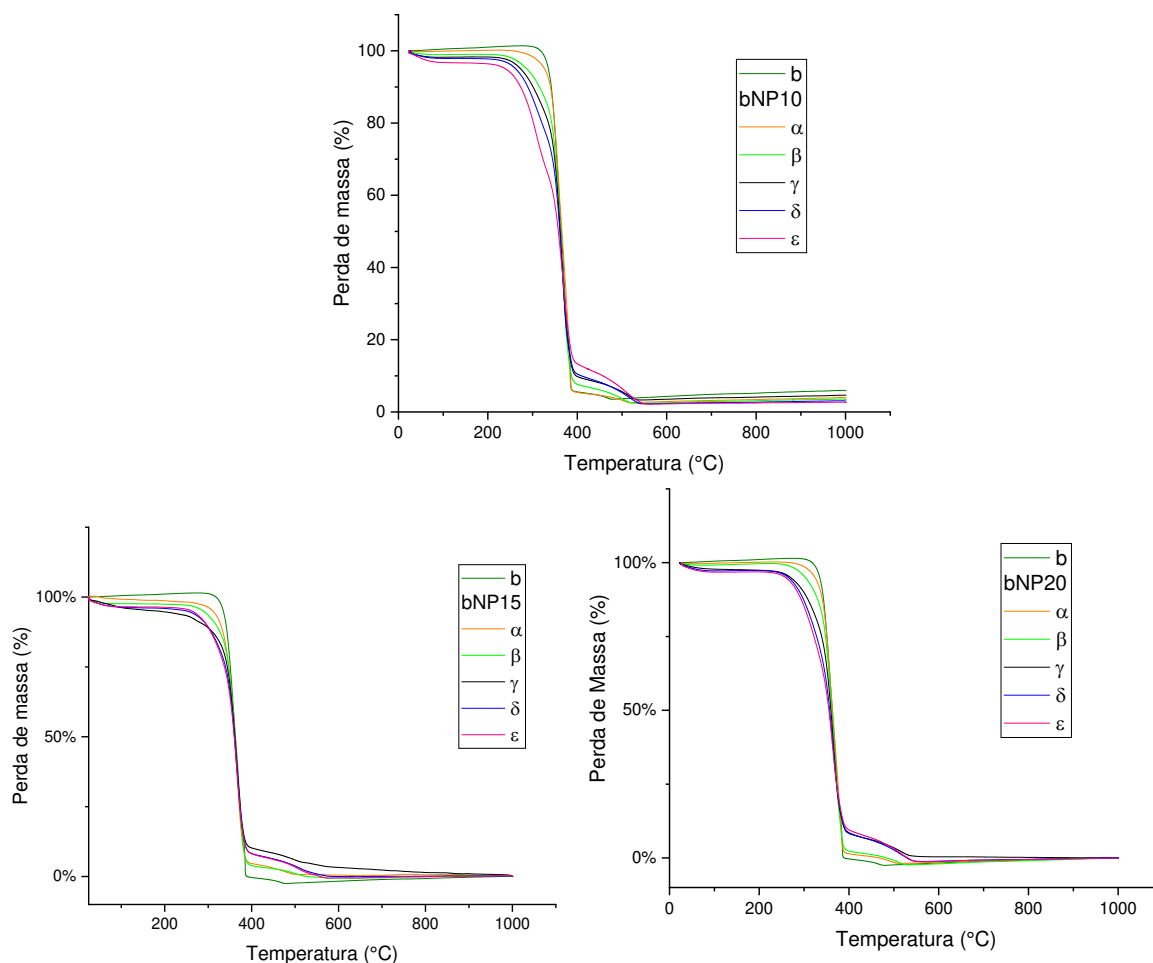
#### *Termogravimetria (TG/DTG/DTA)*

Os termogramas dos compósitos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\varepsilon$ ) exibem quatro eventos principais de perda de massa (Figura 52). A primeira perda de massa ocorre apenas nos nanowhiskers de celulose em aproximadamente 125°C indicando a presença de voláteis, como a água (Azry *et al.*, 2021). Entretanto, o segundo evento termogravimétrico (em 250 °C) acontece em todos os compósitos relacionado a decomposição da celulose amorfa, pois exibe menor estabilidade térmica em comparação a celulose cristalina (Pawcenis *et al.*, 2022), e desse modo, a maior decomposição térmica é para o compósito  $\varepsilon$  (proporção de NWC 50 m/m), porque contém uma maior quantidade de celulose amorfa que demais compósitos, indicando assim que ação do reforço favorece a uma maior estabilidade térmica quando 50% do nanowhiskers é empregado.

A terceira perda de massa ocorre em torno de 370 °C, com uma menor decomposição dos compósitos  $\varepsilon$  em comparação com os compósitos  $\alpha$  (proporção de NWC 10 m/m) e o bioplástico puro (b), este evento de perda de massa ocorre de maneira mais gradual em b, evidenciado pelo pico mais longo no DTG, demonstrando uma cinética de decomposição térmica mais rápida, Figura 53. O último evento de perda de massa ocorre em 500 °C, com uma degradação térmica mais lenta nos compósitos  $\varepsilon$ , quando comparada às demais amostras, já que tem uma maior quantidade de celulose cristalina, conferindo maior resistência térmica a este compósito (Junior, S. R. K. *et al.*, 2021).

As análises termogravimétricas (TG/DTG) revelam que os compósitos  $\alpha$ , (com 10% de nanowhiskers) exibem menor resistência térmica em comparação aos compósitos  $\varepsilon$ , uma vez que, tem maior pico de temperatura de decomposição máxima no DTG (Figura 53), indicando uma cinética de decomposição mais lenta (Pawcenis *et al.*, 2022). Estes dados corroboram com os dados da DRX, demonstrando que houve aumento no grau de cristalinidade.

**Figura 52** - TG de b dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20

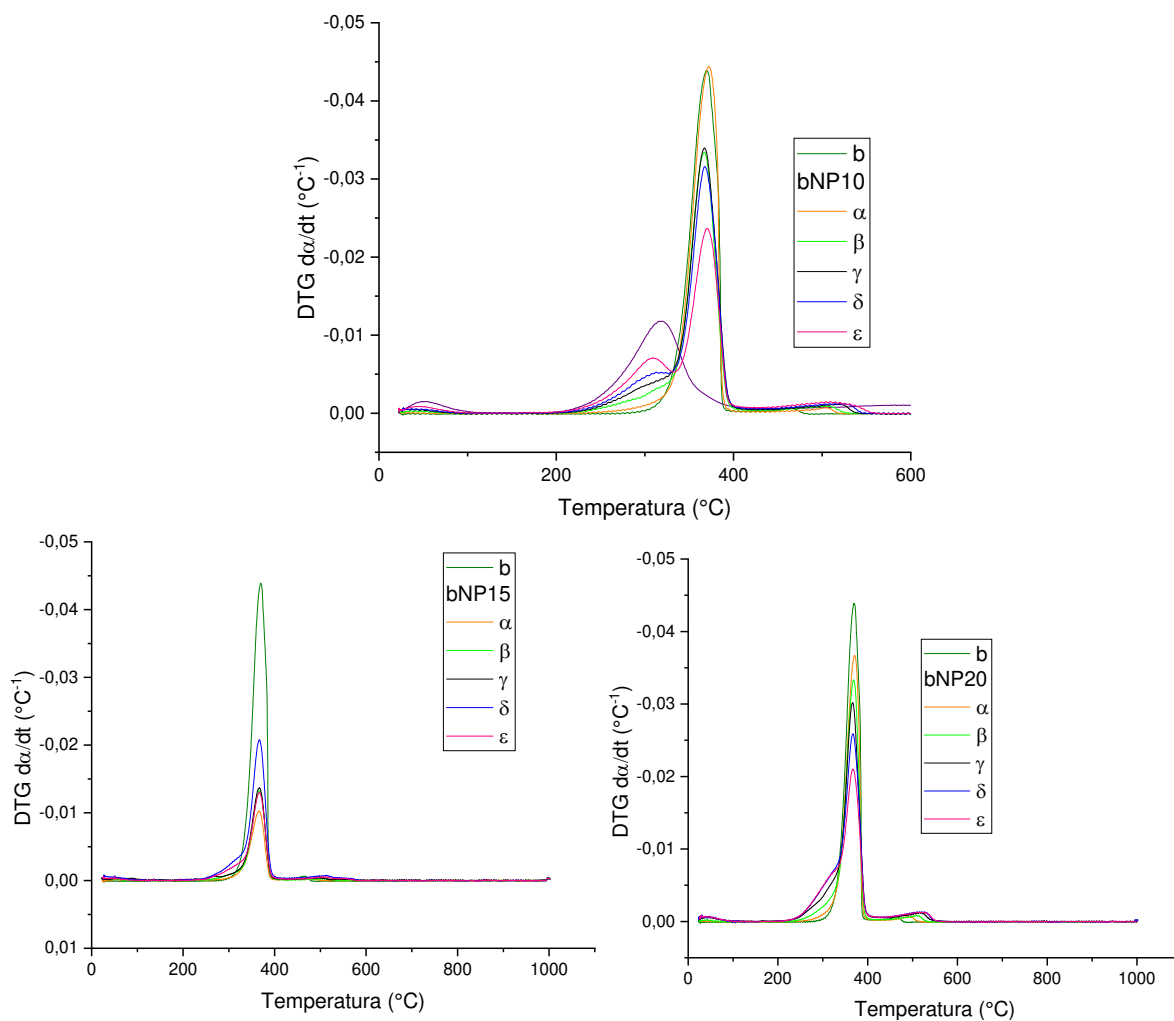


Fonte: Autora

Também, a termogravimetria (TG/DTG) sinalizam que o tipo de celulose (tipo I ou tipo II) usada influencia a estabilidade térmica dos compósitos. Pois, compósitos formados com os nanowhiskers de celulose do tipo I (NP10) tem maior resistividade térmica em comparação aos compósitos sintetizados com nanowhiskers de celulose II (NP15 e NP20). Entretanto, este comportamento já era esperado, uma vez que, cada tipo de celulose possui características peculiares (Dias *et al.*, 2022). Assim, os nanowhiskers de celulose II estão mais disponíveis a degradação térmica a configuração espacial dos seus monômeros cristalinos (Chíchato, 2021) e desse modo, tornando os compósitos bNP15 e bNP20 menos estáveis termicamente em

comparação com os compósitos bNP10, que são formados sintetizados com nanowhiskers de celulose I bidimensionais (Dias *et al.*, 2022), esta estrutura cristalina lhe confere maior resistência térmica (Ramos; Virgens, 2023)

**Figura 53** - DTG de b e dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20

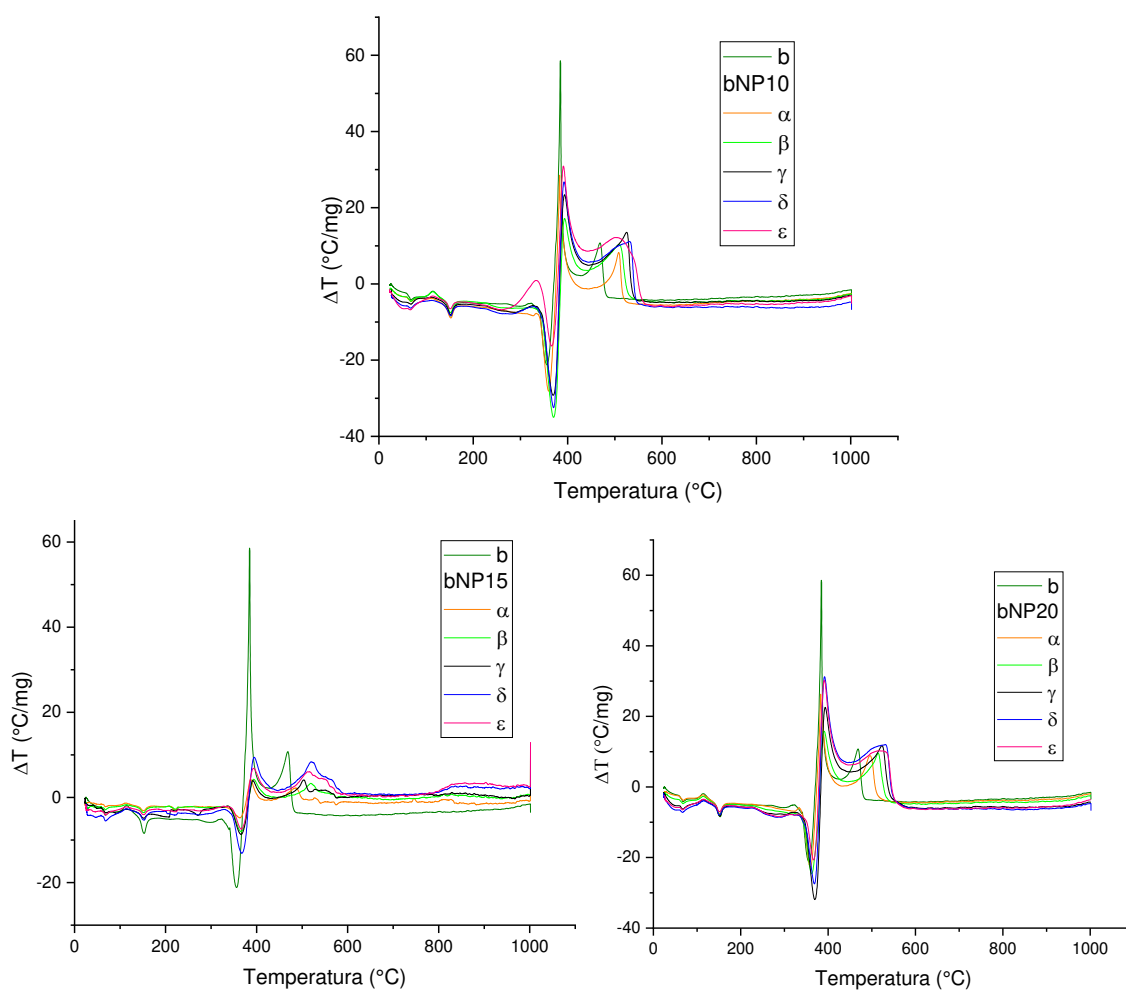


Fonte: autora

A DTA dos compósitos, confirmam os eventos de perda de massa presente nas curvas de TG e DTG ao sinalizar o evento endotérmico (em 300 °C) (Figura 54) referente a combustão da celulose amorfa (Pawcenis *et al.*, 2022). Assim, os compósitos  $\epsilon$  têm uma maior variação de temperatura comparação com o compósito  $\alpha$  e o b, pois apresenta uma maior fração de celulose. Já no evento endotérmico (em 350°C), no compósito  $\epsilon$  exibe uma menor de temperatura em comparação os demais, portanto confirmando com a DTA a sua maior resistência a alterações na temperatura. No último evento exotérmico (460°C) na amostra b, só ocorreu nos compostos em temperatura mais elevada (500°C), indicando um aumento na resistência térmica com a incorporação dos nanowhiskers de celulose I (Junior, S. R. K. *et al.*, 2021).

A DTA indica também os compósitos  $\varepsilon$  retêm menor calor nos eventos endotérmicos, dada a menor variação de temperatura e que liberam uma menor quantidade de calor nos eventos exotérmicos em comparação aos compósitos  $\alpha$ , com apenas 10% de nanowhiskers de celulose. Nesse contexto, o compósito  $\varepsilon$ , composto por 50% nanowhiskers e 50% b (bioplástico), apresenta a melhor relação entre o bioplástico e os nanowhiskers. Isso se deve à sua maior estabilidade térmica, corroborando novamente com os dados do DRX.

**Figura 54** - DTA do bioplástico b e dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20



Fonte: autora

No entanto, as curvas de DTA referentes aos compósitos bNP15 e bNP20 apresentam algumas diferenças em relação aos compósitos bNP10. Um aspecto notável é menor variação de temperatura nos compósitos bNP20 do evento exotérmico próximo a 300°C, que é evidenciado nos compósitos bNP10, este fato deve estar relacionado a maior presença de celulose amorfa em bNP10, que de acordo com o DRX é de 28,9 %, enquanto a quantidade de celulose amorfa (Azry *et al.*, 2021) em bNP20 é de 18,91%. Mas ainda, o evento endotérmico

a 350°C, nos compósitos bNP20- $\varepsilon$  demonstram uma variação de temperatura semelhante à amostra b, isto pois, à menor estabilidade térmica dos nanowhiskers de celulose II quando comparados aos nanowhiskers de celulose I (Dias *et al.*, 2022).

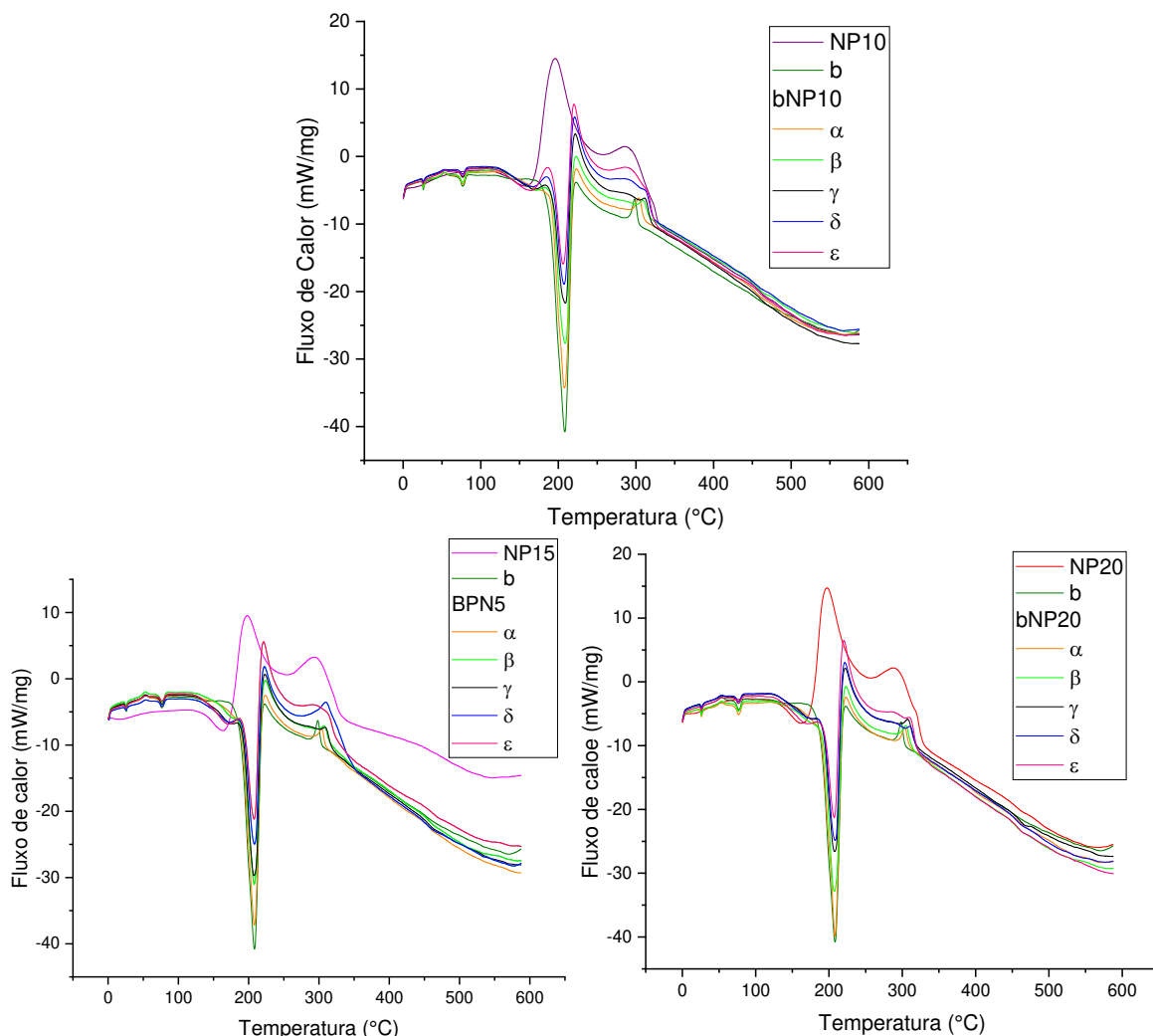
### ***Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)***

As curvas de DSC indicam que há uma redução no pico endotérmico do bioplástico em aproximadamente 200 °C, à medida que a quantidade de nanowhiskers de celulose aumentam nos compósitos (Figura 55). Isso sugere que a os nanowhiskers de celulose incorporados contribuem para o aumento da estabilidade térmica, pois a quantidade de calor absorvido é menor nos compósitos  $\varepsilon$  (que possuem uma maior fração de celulose), em comparação com os compósitos  $\alpha$  (que apresentam menor fração de celulose). O aumento da estabilidade térmica foi também verificado por Khoo; Ismail; Chow, (2016) que constatou melhoras na estabilidade térmica do PLA. Mas ainda, Kang; Kim, (2023) verificou que a adição dos nanowhiskers foi promissora na temperatura de cristalização isotérmica ao aumentar a porcentagens de celulose no PLA. Assim, estes resultados corroboram as caracterizações anteriores, indicando que a estrutura espacial da celulose tipo I (NP10) proporciona uma melhor organização reticular lhe conferindo maior estabilidade térmica em comparação com a celulose tipo II (NP15 e NP20), que tem um empacotamento ordenado devido à sua estrutura espacial tridimensional (Dias *et al.*, 2022).

O maior grau de cristalinidade também contribui para o aumento da estabilidade térmica dos compósitos sintetizados com a amostra NP20 quando comparado à amostra NP15 de menor cristalinidade (Pawcenis *et al.*, 2022). Visto que tem um menor fluxo de calor absorvido pelos compósitos bNP20 em comparação os compósitos bNP15, sinalizando a importância do grau de cristalinidade dos nanowhiskers de celulose.

O evento exotérmico em torno de 250 °C indica que a incorporação dos nanowhiskers permite ao bioplástico liberar uma quantidade significativa de calor, como evidenciado pelo fluxo de calor nos compósitos  $\varepsilon$  nesse ponto específico quando contrastado com os demais compósitos, com especial atenção para os compósitos  $\alpha$ .

**Figura 55** - DSC do bioplástico b e dos compósitos bNP10, bNP15 e bNP20



Fonte: autora

## 6.8 Avaliação da Adsorção dos Nanowhiskers

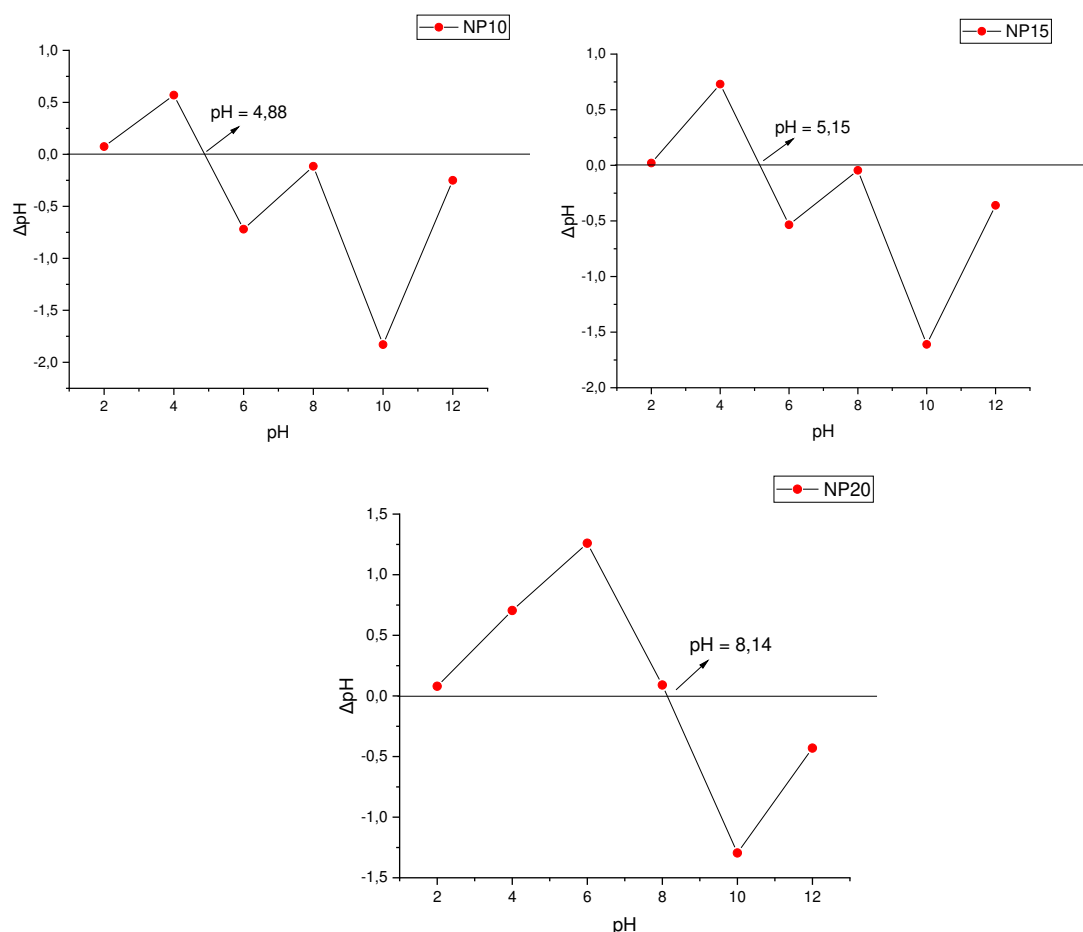
### 6.8.1 Otimização dos Parâmetros

#### Ponto de Carga Zero (PCZ)

Durante o processo de sua síntese, em decorrência da hidrólise ácida a qual os nanowhiskers são submetidos, alteram o pH do ponto de carga zero em comparação ao da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl. E assim, o pH em que a carga elétrica líquida é zero na superfície dos nanowhiskers de celulose NP10 e NP15 são de 4,88 e 5,15 respectivamente (Figura 56). Desse modo, sinalizando que abaixo desse pH é favorecida a adsorção de ânions e acima deste pH é favorecida a adsorção de cátions. Entretanto, o nanowhiskers de celulose NP20 possui um ponto de carga zero alcalino, com um pH igual 8,15, indicando que o síntese com a maior concentração de NaOH não permitiu que a sua superfície se tornasse ácida e

portanto tem maior afinidade por adsorver cátions do que ânions, isto pois, a sua carga elétrica líquida é nula em pH alcalino (Teixeira *et al.*, 2017).

**Figura 56** - Ponto de carga zero dos nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20

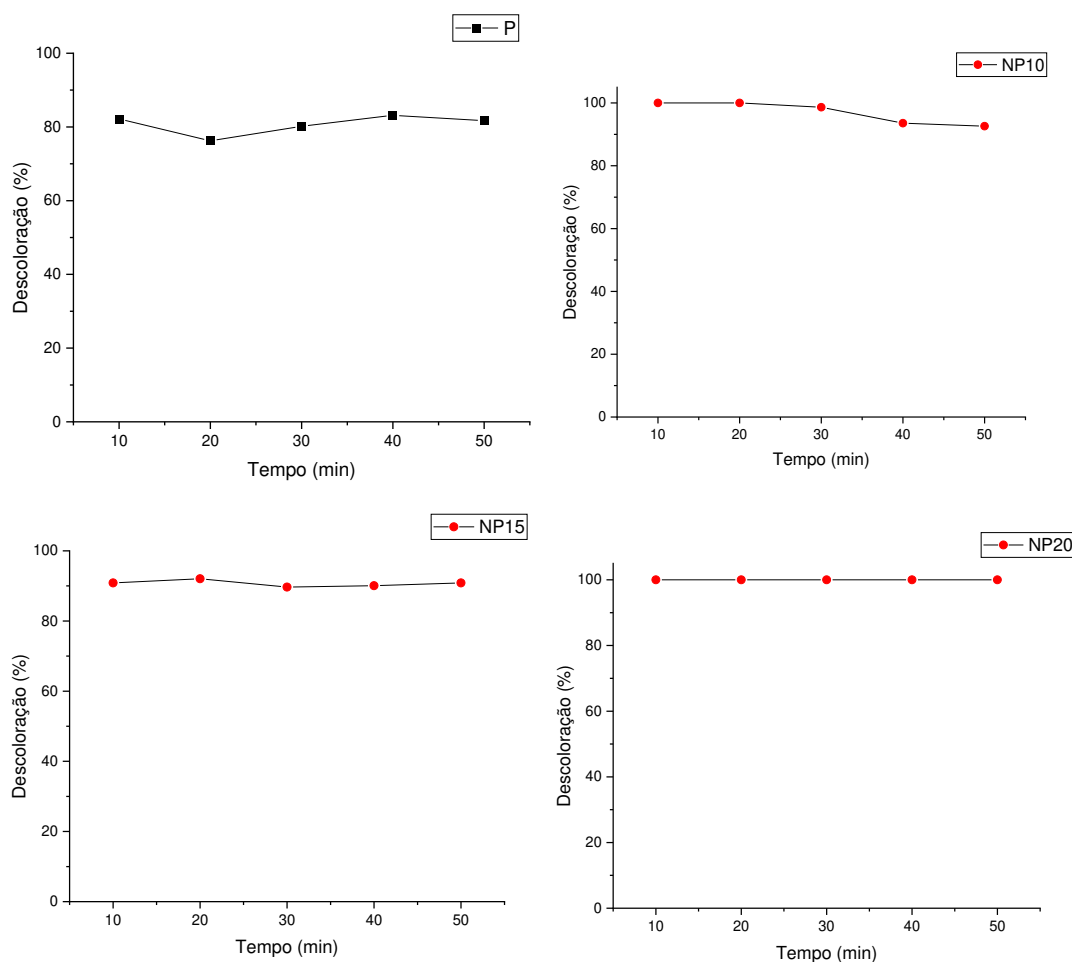


Fonte: Autora

### **Tempo ótimo**

O tempo ideal de adsorção da casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl foi previamente determinado por Carvalho (2018) e Santana *et al.* (2016) como sendo 60 minutos, utilizando a adsorção de íons mercúrio (II) e cádmio (II), respectivamente, com massas ótimas de 0,300 g determinadas nos experimentos. No entanto, este estudo avaliou o melhor tempo de adsorção para um corante cristal de violeta com uma massa de 0,0600 g. Como resultado a casca da biomassa é capaz de descolorir 82,17% da solução em apenas 10 minutos, enquanto os nanowhiskers de celulose NP10 e NP20 conseguem descolorir 100% da solução no mesmo intervalo de tempo, indicando assim, o aumento do potencial adsortivo com a síntese dos nanowhiskers de celulose (Figura 57).

**Figura 57** - Tempo ótimo de adsorção amostras P, NP10, NP15 e NP20



Fonte: autora

## 6.8.2 Adsorção do corante cristal de violeta

Os experimentos de descoloração do corante cristal de violeta por adsorção revelam que os nanowhiskers de celulose NP10 e NP15 demonstram uma porcentagem de remoção superior à casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl até a concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 9). Todavia, os nanowhiskers de celulose NP20 mantêm uma capacidade de adsorção superior, descolorindo 94,23% da solução com 50 mg L<sup>-1</sup>, mantendo uma excelente capacidade adsorvente mesmo ao quintuplicando a concentração do corante. A eficiência da capacidade adsorvente superior dos nanowhiskers de celulose NP20 está relacionada ao tipo de celulose, visto que a celulose tipo II possui uma estrutura tridimensional (Abolore; Jaiswal; Jaiswal, 2024; Chíchato, 2021) capaz de acomodar mais moléculas do adsorvato. Mas também, são incorporados mais agrupamentos -OH em sua estrutura, facilitando a fixação do adsorvato em sua superfície. Por esses motivos, é mais eficiente na remoção do corante da solução em comparação aos nanowhiskers de

celulose tipo I, NP10, que possuem uma estrutura bidimensional (Dias *et al.*, 2022) e menos grupamentos -OH em sua superfície (Flauzino Neto *et al.*, 2013).

Embora os nanowhiskers de celulose NP20 e NP15 apresentem a celulose tipo II, não apontam resultados semelhantes na descoloração corante cristal de violeta, podendo estar associado às diferenças no pH do ponto de carga zero. Enquanto a amostra NP15 tem um ponto de carga zero em pH que favorece a adsorção de ânions, a amostra NP20 tem um ponto de carga zero em pH que favorece a adsorção de cátions (Teixeira *et al.*, 2017), assim NP20 é beneficiada, pois o corante CV é um corante catiônico (Batista, 2023).

**Tabela 9** - Descoloração do corante cristal de violeta por adsorção, empregando os nanowhiskers de celulose NP10, NP15 e NP20 em comparação a casca do fruto da *Pachira aquatica* Aubl (P)

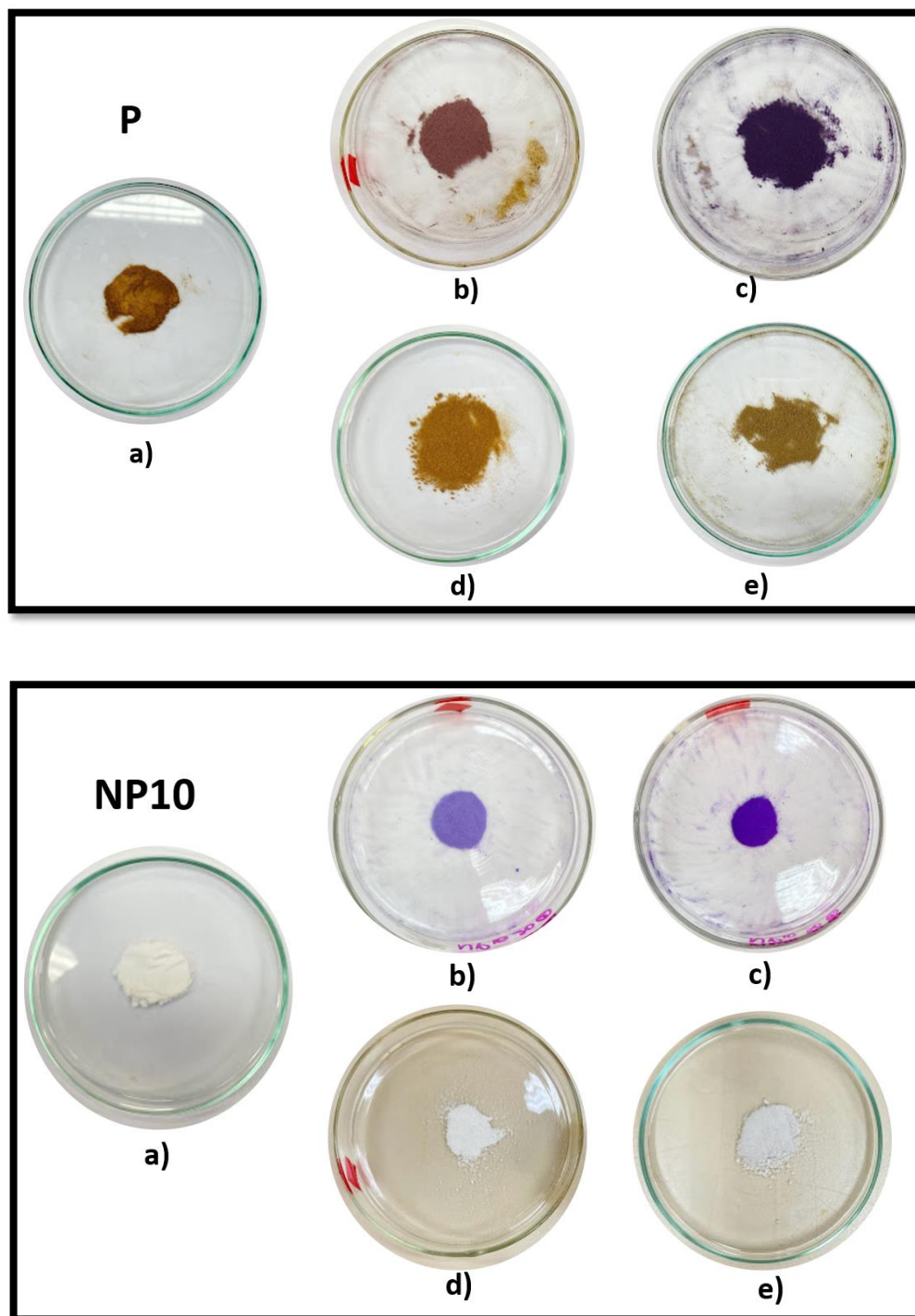
Concentração do CV (mg L <sup>-1</sup> )	Amostras			
	P	NP10	NP15	NP20
	Descoloração (%)			
10	77,42	100	94,03	100
20	86,69	94,70	90,29	99,24
30	86,27	89,87	85,38	97,51
40	84,97	86,64	82,13	95,53
50	84,67	83,04	80,45	94,23

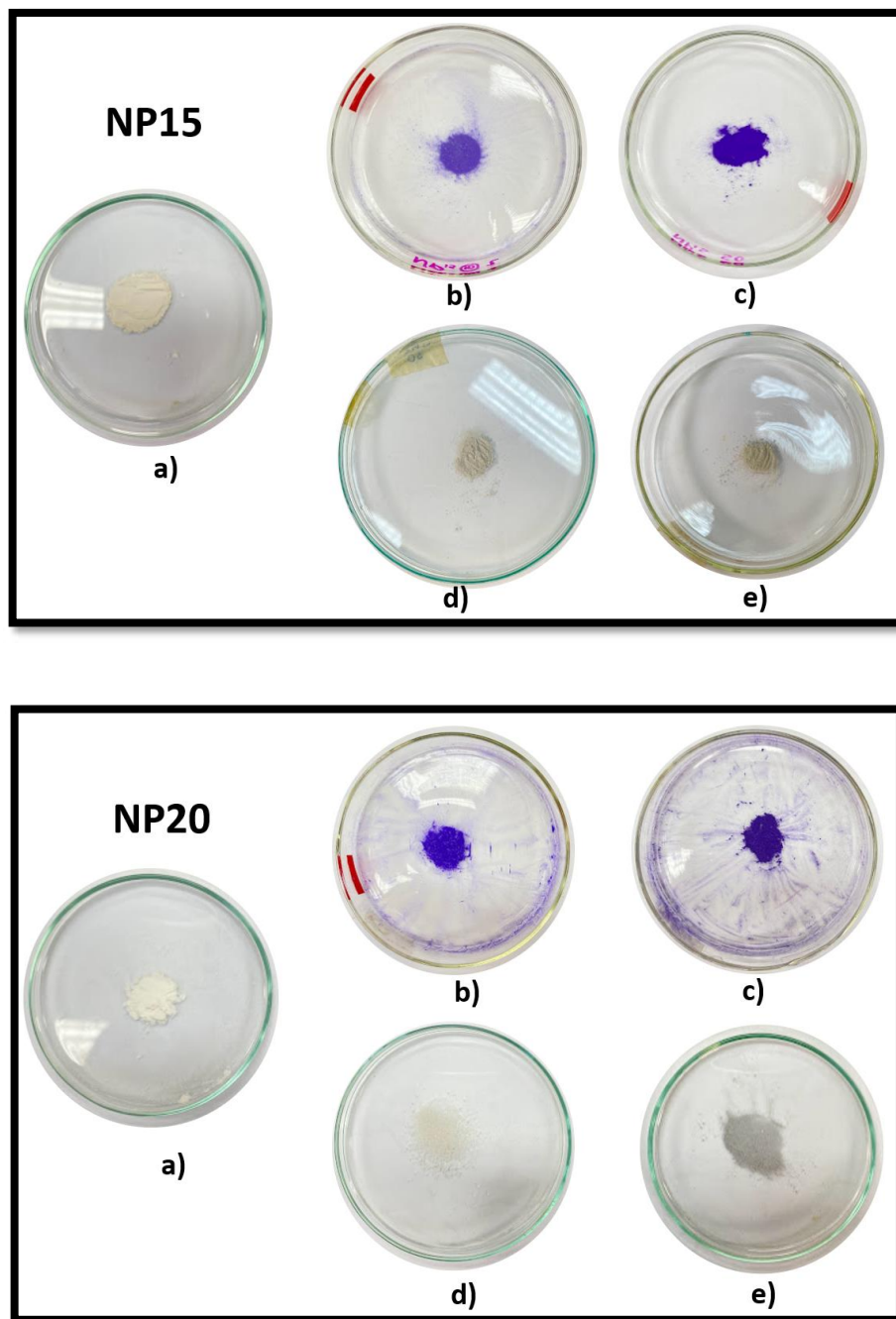
Fonte: autora

### 6.8.3 Avaliação da Degradação do Corante

Após o processo de adsorção do corante CV, o resíduo (adsorventes + corante), foram descoloridos através de uma rápida reação química empregando solução de NaBH<sub>4</sub>, o corante e 20µL da solução de nitrato de prata. A Figura 58, enuncia a coloração dos adsorventes, dos resíduos e do reaproveitamento dos adsorventes após a degradação.

**Figura 58** - Degradação do corante. a) adsorventes; b) resíduo de adsorção 10 mg L<sup>-1</sup> de CV; c) resíduo de adsorção de 50 mg L<sup>-1</sup> de CV; d) adsorvente recuperado após a degradação de 10 mg L<sup>-1</sup> de CV; e) adsorvente recuperado após a degradação de 50 mg L<sup>-1</sup> de CV





Fonte: autora

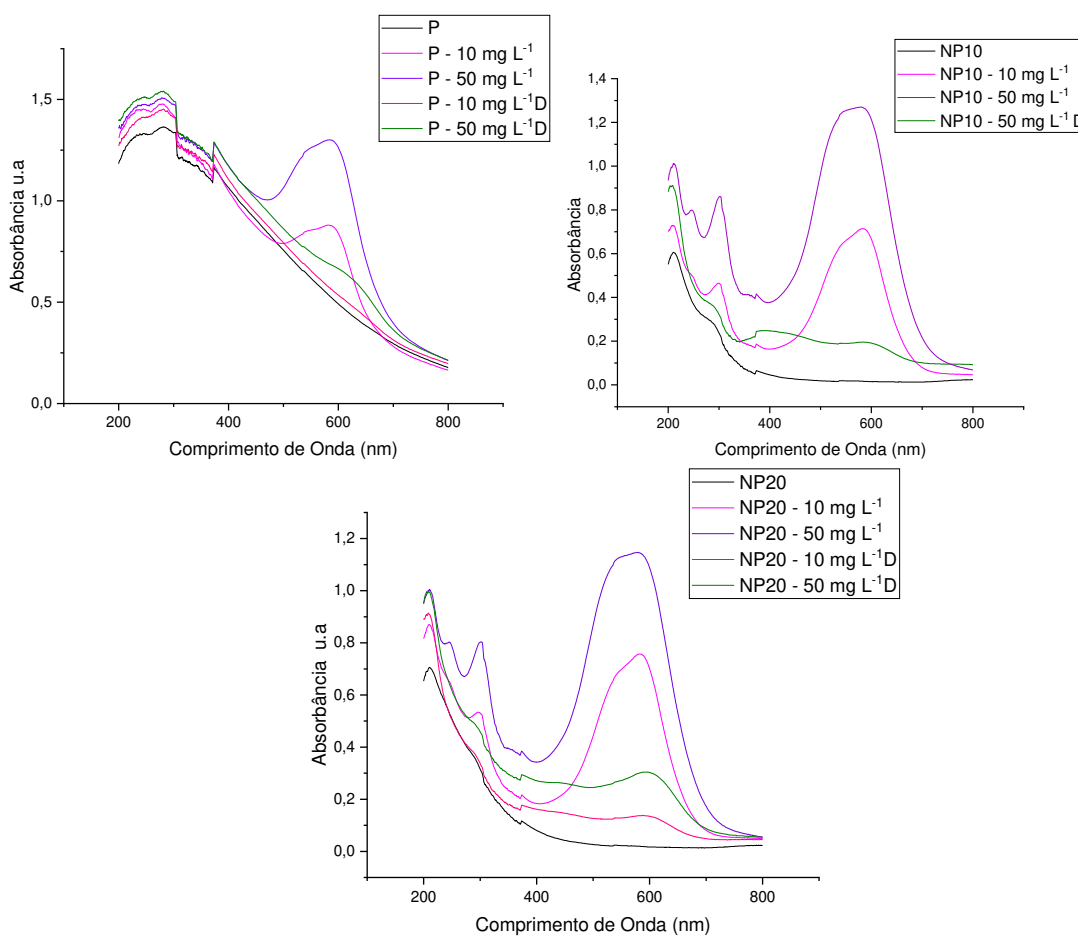
É possível observar nas Figuras as variações de cores dos adsorventes antes e após a adsorção, assim sinalizando as diferenças de cores dos resíduos antes e depois da degradação do corante da superfície dos adsorventes, indicando a decomposição do corante. A Figura 59 abaixo revela a absorvância dos adsorventes, dos resíduos e dos adsorventes recuperados após a degradação.

Observa-se na Figura 59 um pico em aproximadamente 600 nm, correspondente ao comprimento de onda de absorção máxima do corante cristal violeta, que é de 589 nm (Berbers

*et al.*, 2024), com maior intensidade para os resíduos após a adsorção deste corante. É notável que a absorvância do resíduo após a adsorção do corante CV com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  é maior do que a de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme esperado. Mas ainda, é perceptível que o pico de absorvância máxima é reduzido após a reação de degradação do corante, assim indicando sua remoção da superfície dos adsorventes (amostras com a letra D ao final). Também é observado a redução do pico em  $300 \text{ nm}$  do corante CV, tendo maior absorvância dos resíduos com corante adsorvido (Andrade, 2022).

Com os valores de absorvância fornecido pelo gráfico, é possível calcular a porcentagem de descoloração dos resíduos ( Ver Tabela 10). O máximo de descoloração foi de  $86,54\%$ , com os nanowhiskers NP10 e NP15. Os gráficos também revelam que a lavagem com ácido nítrico, que visa a recuperação da prata dos adsorventes, é eficiente, uma vez que não percebido nenhum comprimento de onda máximo do catalisador que situa-se a  $400 \text{ nm}$  (de Brito *et al.*, 2021).

**Figura 59** - Absorvância dos resíduos após adsorção e após a sua recuperação



Fonte: Autora

**Tabela 10** - Descoloração dos resíduos após a degradação empregando o  $\text{NaBH}_4$  e o  $\text{AgNO}_3$ 

<b>Amostra</b>	<b>CV (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Descoloração do Resíduo (%)</b>
<b>P</b>	10	76,92
	50	74,39
<b>NP10</b>	10	83,21
	50	86,54
<b>NP15</b>	10	86,54
	50	78,27
<b>NP20</b>	10	83,56
	50	75,00

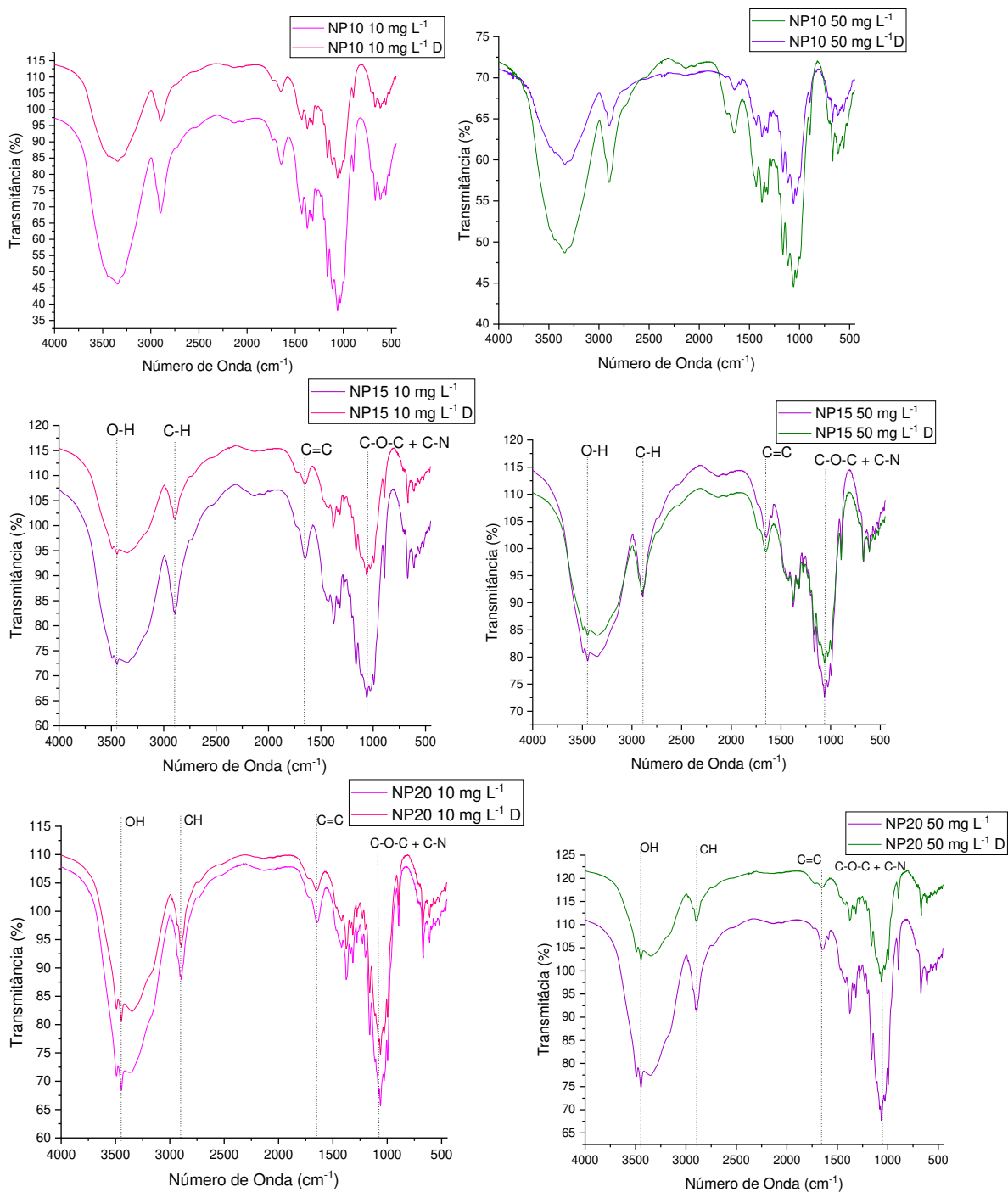
Fonte: Autora

Os espectros de FTIR, corroboram com os resultados já observados na análise anterior, de que os resíduos contêm o corante adsorvido em sua superfície e de que grande parte do corante foi degradado após a reação. Porque, as bandas de correspondentes ao corante tiveram suas intensidades reduzidas após de degradação do corante CV Figura 60.

Desse modo, além das bandas referentes aos nanowhiskers de tem-se as bandas referente ao corante que em  $2900 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento CH presentes nas estruturas do cristal de violeta (Batista, 2023) e da celulose (Xing *et al.*, 2018). Já a banda em  $1662 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento das ligações C=C por fim, a banda em  $1063 \text{ cm}^{-1}$  apresenta a soma do estiramento C-N de aminas aromáticas (Batista, 2023) e das ligações C-O e C-O-C da celulose presente nos nanowhiskers (Etale *et al.*, 2024).

A presença de bandas referentes ao corante ainda é percebida após sua a degradação, corroborando demais análise ao demonstrar um tímido pico na região de absorção máxima do corante, após a degradação. O fato de as bandas serem semelhantes antes de depois da degradação sugere que a prata foi removida com a lavagem, isto pois, não é apresentada nenhuma diferente banda após a adsorção, o que sugere sua ausência.

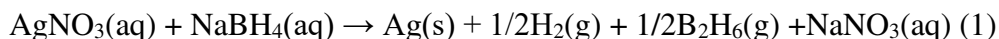
**Figura 60** - FTIR dos resíduos após adsorção e após a sua recuperação



Fonte: autora

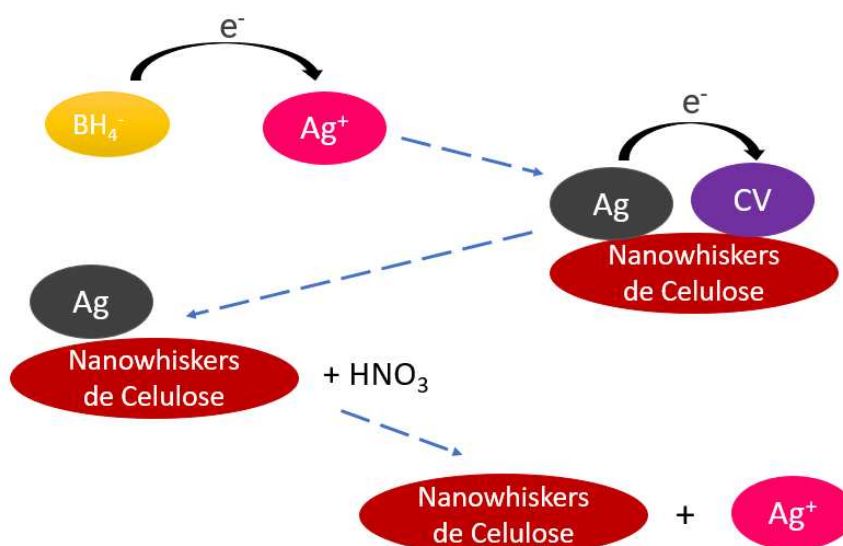
Após a retirada do corante por adsorção, é necessário a remoção deste da superfície do adsorvente para que não se tenha a geração de novos resíduos. Desse modo, ao adicionar à solução de nitrato de prata e a solução de borohidreto de sódio no resíduo da adsorção contaminado com o corante CV, ocorre uma reação química neste sistema, em que, o corante é reduzido e restaurado a cor original dos nanowhiskers de celulose I e II e da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl.

A descoloração dos resíduos começa com uma reação entre o  $\text{NaBH}_4$  e o  $\text{AgNO}_3$ , reduzindo a prata, de acordo com a reação abaixo, que se precipita sobre os resíduos com o corante adsorvido (de Brito *et al.*, 2021).



Nesta reação, o  $\text{NaBH}_4$ , um poderoso agente redutor, atua como um fornecedor de elétrons que reduz os cátions de prata ( $\text{Ag}^+$ ), a prata metálica ( $\text{Ag}$ ) (Zainal Abidin *et al.*, 2017) que por sua vez deposita-se sobre o resíduo (nanowhiskers-corante) reduzindo o corante, levando a sua descoloração, resultando na remoção deste contaminante da superfície do adsorvente, restaurando a cor dos nanowhiskers de celulose e da biomassa antes da contaminação com o cristal de violeta, na Figura 61 tem-se um sistema proposto desta reação.

**Figura 61** - Sistema proposto para a reação de degradação



Fonte: autora

Esta reação torna-se possível pois a prata metálica, reage com o grupamento amino presente na estrutura do corante CV, o grupo cromóforo, o descolorindo. Dessa maneira, é degradado todo corante, e lixiviando o material com a solução de ácido nítrico é possível recuperar a prata, a biomassa e os nanowhiskers de celulose I e II pra serem utilizados novamente, este processo é mostrado na Figura 58 e Figura 61, na qual, se tem primeiramente a adsorção do corante CV, que são fixados na superfície dos adsorventes. Após todo processo de degradação do corante, os adsorventes restaurados, estavam com até 90% da sua massa inicial, assim demonstram uma ótima recuperação da massa, proporcionado a sua utilização em um novo ciclo de descontaminação

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ✓ A solução de NaOH nas concentrações de 10%, 15% e 20% levam a geração de nanowhiskers de celulose do tipo I e do tipo II com diferentes características e propriedades físico-químicas. A solução altamente alcalina solubilizou os demais componentes majoritários da casca do fruto da espécie *Pachira aquatica* Aubl, resultando em nanowhiskers de celulose com alto teor de celulose;
- ✓ A Difração de Raios X indica que o aumento na concentração de base, há também, um aumento no grau de cristalinidade dos nanowhiskers de celulose, sendo estes de 71,90%, 73,23% e 81,09% para as amostras NP10, NP15 e NP20, respectivamente enquanto que as análises termogravimetria (TG/DTG/DTA) e de DSC confirmam as diferenças na estabilidade térmica entre a celulose (NP10B, NP15B, NP20B) e os nanowhiskers de celulose I e II, NP10, NP15 e NP20;
- ✓ Dentre as sínteses realizadas a amostra NP10 tem melhores resultados como reforço térmico para os bioplásticos devido à sua estrutura bidimensional que compacta os cristais, aumentando a estabilidade térmica dos compósitos. Isso se deve a reação de hidrólise da celulose que sintetiza nanowhiskers de celulose mais estáveis termicamente, pois converte as fases amorfas em cristalinas, contudo, os grupos sulfatos incorporados em sua superfície reduzem a sua resistência térmica. Por outro lado, na avaliação adsorptiva, foi verificado que os nanowhiskers de celulose NP20 possuem maior poder adsorptivo em comparação as demais amostra, devido a sua estrutura tridimensional que melhor acomoda as partículas do adsorvato;
- ✓ A recuperação dos adsorventes e da prata após a degradação do corante resulta em uma metodologia verde e sustentável, pois não há geração de novos resíduos e os biossorventes podem ser reutilizados em um novo ciclo;
- ✓ Sintetizar nanowhiskers de celulose empregando a biomassa a casca do fruto da *Pachira Aquatica* Aubl revelou-se de grande potencial para as aplicações estudadas mostrando a eficiência da síntese pelo emprego da concentração de hidróxido de sódio conduzindo a um material estável termodinamicamente com poderes adsorptivos e como matriz reforço para bioplásticos.

## 8. PERSPECTIVAS

- ✓ Avaliar o desempenho dos nanowhiskers de celulose como gerados na fotocatalise com possível parceria com grupo da Prof. Dra. Marluce da Guarda;
- ✓ Identificação e quantificação dos compostos fenólicos presente no licor negro com possível parceria com grupo da Prof. Dra. Debora Santana;
- ✓ Empregando a experiência do grupo (síntese verde) para melhorar o pré-tratamento alcalino da biomassa fazendo uso dos extratos da biomassa do quiabo tem como objetivo, a extração de grande parte lignina e hemicelulose resultando na retirada do licor negro, restando majoritariamente a celulose.
- ✓ Por serem provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis e de baixo custo e por apresentarem elevada cristalinidade, área superficial específica, em comparação a outros biomateriais por suas propriedades mecânicas e térmicas gerar métodos de obtenção do tipo: nanocelulose bacteriana (BNC), celulose microfibrilada (MFC) e os nanocristais de celulose ou nanowhiskers de celulose (NWC) para serem lançados no mercado em forma de patente e/ou novas tecnologias de uso comercial;
- ✓ Testar os bioplastics a base de PLA gerados como reforços em diferentes proporções e avaliar sua resistência térmica e mecânica com vistas a geração de uma patente e comercialização e industrial

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, A. *et al.* Characterization of cellulose nanocrystal extracted from household waste and its application for seed germination. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, [s. l.], v. 7, n. December 2023, p. 100409, 2024.
- ABOLORE, R. S.; JAISWAL, S.; JAISWAL, A. K. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: A review. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, [s. l.], v. 7, n. November 2023, p. 100396, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100396>.
- ABU ELELLA, M. H. *et al.* Crystal violet dye removal using crosslinked grafted xanthan gum. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 137, p. 1086–1101, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.243>.
- AGARWAL, U. P. *et al.* Detection and quantitation of cellulose II by Raman spectroscopy. **Cellulose**, [s. l.], v. 28, n. 14, p. 9069–9079, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04124-x>.
- ALI, N. S. *et al.* Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Heliyon**, [s. l.], v. 8, n. 8, p. e10276, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10276>.
- ANDRADE, B. C. ESTUDOS SOBRE APLICAÇÃO DO PÓ DA CASCA DE PINHÃO PARA REMOÇÃO DE VIOLETA GENCIANA EM SOLUÇÃO AQUOSA. *In: RELATÓRIO - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA*. Florianópolis: [s. n.], 2022.
- ANTAR, M. *et al.* Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 139, n. December 2020, p. 110691, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110691>.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: [s. n.], 2008. v. 3
- AUXENFANS, T. *et al.* Understanding the structural and chemical changes of plant biomass following steam explosion pretreatment. **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–16, 2017.
- AVELLA, A. *et al.* Lignin valorization in thermoplastic biomaterials: from reactive melt

processing to recyclable and biodegradable packaging. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 463, n. March, p. 142245, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142245>.

AZEVEDO, R. S. A. *et al.* Multivariate analysis of the composition of bioactive in tea of the species *Camellia sinensis*. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 273, n. April 2018, p. 39–44, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.030>.

AZRY, S. O. A. S. *et al.* Influence of cellulose II polymorph nanowhiskers on bio-based nanocomposite film from *Jatropha* oil polyurethane. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 8, n. 1, 2021.

BAJPAI, A.; JAIN, A. Equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of crystal violet onto spent tea leaves (STL). **Water J**, [s. l.], p. 52–71, 2012. Disponível em: <http://www.waterjournal.org/volume-4/bajpai>.

BANGARU, S. S. *et al.* Scanning electron microscopy (SEM) image segmentation for microstructure analysis of concrete using U-net convolutional neural network. **Automation in Construction**, [s. l.], v. 144, n. September, 2022.

BARROS, I. S. *et al.* Physical–chemical and microstructural study of shells of the *Lucina Pectinata* species. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 138, n. 2, p. 869–878, 2019.

BARROS, J. M. H. F. *et al.* Utilização Da Casca De Amendoim Como Adsorvente Na Remoção Do Corante Azul De Metileno / Use of Peanut Shell As Adsorbent in Removing the Methylene Blue. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 9, p. 65459–65474, 2020.

BARROS, J. de V. C.; CASTRO, J. D. S.; VIRGENS, C. F. das. Machine learning approach for ion imprinted (IIP) and non-imprinted (NIP) polymer discrimination based on pyrolysis kinetic data. **Polymer**, [s. l.], v. 288, n. October, 2023.

BARTOLOMEI, S. S. ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR PLA E NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE. *In*: DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM CIÊNCIAS) UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. São Paulo: [s. n.], 2016. v. 152, p. 28. Disponível em: [file:///Users/andreataquez/Downloads/guia-plan-de-mejora-institucional.pdf%0Ahttp://salud.tabasco.gob.mx/content/revista%0Ahttp://www.revistaalad.com/pdfs/Guias\\_ALAD\\_11\\_Nov\\_2013.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.15446/revfacmed.v66n3.6](file:///Users/andreataquez/Downloads/guia-plan-de-mejora-institucional.pdf%0Ahttp://salud.tabasco.gob.mx/content/revista%0Ahttp://www.revistaalad.com/pdfs/Guias_ALAD_11_Nov_2013.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.15446/revfacmed.v66n3.6)

0060.%0Ahttp://www.cenetec.

BATISTA, J. SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO DE CARBONOS MESOPOROSOS PELO MÉTODO DE HARD TEMPLATING PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL. *In: DISSETAÇÃO (MESTRADO EM PROCESSOS QUÍMICOS E BIOTECNOLÓGICOS) UNIVERDIDADE TECNOLÓGICA DO PARANÁ*. Toledo: [s. n.], 2023.

BEAUCAMP, A. *et al.* Lignin for energy applications - state of the art, life cycle, technoeconomic analysis and future trends. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 24, n. 21, p. 8193–8226, 2022.

BERBERS, S. V. J. *et al.* Shades of violet: Study of the compositional variability of historical Methyl violet dyes. **Journal of Cultural Heritage**, [s. l.], v. 66, p. 464–475, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2023.12.017>.

BHIOGADE, A.; KANNAN, M. Studies on thermal and degradation kinetics of cellulose micro/nanoparticle filled polylactic acid (PLA) based nanocomposites. **Polymers and Polymer Composites**, [s. l.], v. 29, n. 9, p. S85–S98, 2021.

BIAN, X.; LU, Z.; VAN KOLLENBURG, G. Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy combined with chemometrics for rapid discrimination of *Angelicae Sinensis Radix* from its four similar herbs. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 12, n. 27, p. 3499–3507, 2020.

BORSOI, C. *et al.* Thermal degradation behavior of cellulose nanofibers and nanowhiskers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 126, n. 3, p. 1867–1878, 2016.

BRASIL. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 34, DE 13 DE SETEMBRO DE 2007. *In: MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA)*. [S. l.: s. n.], 2007. v. 4, p. 1–23.

BRASIL. Lei 12.305 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Presidência da República Casa Civil**, [s. l.], 2010. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm). Acesso em 19 de Jan 2024.

BREMS, A. *et al.* Thermogravimetric pyrolysis of waste polyethylene-terephthalate and

polystyrene: A critical assessment of kinetics modelling. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 55, n. 8, p. 772–781, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.003>.

BRINCHI, L. *et al.* Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 94, n. 1, p. 154–169, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>.

CAMPAÑA G., F. *et al.* Potencial Uso De Nanomateriales Combinados Con Ácido Poliláctico (Pla) En Prótesis Ortopédicas: Una Revisión. **infoANALÍTICA**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 15–41, 2022.

CARVALHO, M. da S. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO ALCALINO NA CASCA DO FRUTO DA *Pachira aquatica* aubl. PARA APLICAÇÃO COMO UM MATERIAL ADSORTIVO NA REMOÇÃO DE ÍONS CÁDMIO II EM SOLUÇÕES AQUOSAS. *In*: DISSERTAÇÃO ( MESTRADO EM QUÍMICA APLICADA) UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA. Salvador: [s. n.], 2018. p. 16–17.

CARVALHO, M. da S. *et al.* Prediction of Alkaline Treatment Effect on the Slow Pyrolysis of the *Pachira Aquatica* Aubl. Fruit Bark Using Artificial Neural Networks / Predição Do Efeito Do Tratamento Alcalino Na Pirólise Lenta Da Casca Da Fruta *Pachira Aquatica* Aubl. Utilizando Redes . **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 10, p. 80216–80235, 2020.

CARVALHO, M. S.; VIRGENS, C. F. Effect of alkaline treatment on the fruit peel of *Pachira aquatic* Aubl.: Physico-chemical evaluation and characterization. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 143, p. 410–415, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.021>.

CASTRO, J. D. S.; DA SILVA, E. G. P.; VIRGENS, C. F. Evaluation of models to predict the influence of chemical pretreatment on the peels of *Nephelium lappaceum* L. based on pyrolysis kinetic parameters obtained using a combined Fraser-Suzuki function and Friedman's isoconversional method. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 149, n. March, 2020.

CASTRO, J. D. S.; DAS VIRGENS, C. F. Thermal decomposition of *Nephelium lappaceum* L. peel: Influence of chemical pretreatment and evaluation of pseudo-components by Fraser–Suzuki function. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 138, n. 5, p. 3541–

3549, 2019.

CHAVAN, R. B. *et al.* Cellulose based polymers in development of amorphous solid dispersions. **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 248–264, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2018.09.003>.

CHÁVEZ-GUERRERO, L. *et al.* Enzymatic hydrolysis of cellulose nanoplatelets as a source of sugars with the concomitant production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 210, n. January, p. 85–91, 2019.

CHEN, W. H. *et al.* Independent parallel pyrolysis kinetics of cellulose, hemicelluloses and lignin at various heating rates analyzed by evolutionary computation. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 221, n. March, p. 113165, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113165>.

CHENG, Z. *et al.* Applicability of Fraser-Suzuki function in kinetic analysis of DAEM processes and lignocellulosic biomass pyrolysis processes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 119, n. 2, p. 1429–1438, 2015.

CHÍCHATO, B. N. Z. Modificação Química Sustentável da celulose em condições homogêneas. *In: DISSETAÇÃO DE MESTRADO. MESTRADO EM QUÍMICA BIOORGÂNICA. UNIVERSIDADE DE NOVA DE LISBOA.* Lisboa: [s. n.], 2021.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose structure and characterization. Cellulose chemistry and technology. **Cellulose Chemistry Technology**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 13–21, 2011.

CORREIA, L. A. da S. *et al.* Pachira aquatica fruits shells valorization: Renewables phenolics through analytical pyrolysis study (Py-GC/MS). **Ciencia Rural**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 1–11, 2022.

CRIADO, J. M.; MÁLEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 147, n. 2, p. 377–385, 1989.

DAIM COSTA, L. *et al.* Pachira aquatica (Malvaceae): An unconventional food plant with food, technological, and nutritional potential to be explored. **Food Research International**, [s. l.], v. 164, n. July 2022, 2023.

DALPIAN, A. S. M. *et al.* Análise do resíduo sólido do amendoim na cadeia agroindustrial: Uma pesquisa bibliométrica. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 10996–11002, 2020.

DANGHYAN, V. *et al.* Cellulose assisted combustion synthesis of high surface area Ni-MgO catalysts: Mechanistic studies. **Combustion and Flame**, [s. l.], v. 221, p. 462–475, 2020.

DAS, R.; GHORAI, S.; PAL, S. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted hydroxypropyl methyl cellulose: An efficient biodegradable flocculant. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 229, p. 144–152, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.104>.

DAS, P.; TIWARI, P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 654, n. March, p. 191–202, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.001>.

DAS VIRGENS, C. F.; CASTRO, J. D. S. Screening of slow pyrolysis routes for maximum biofuel production from *Syzygium malaccense* biomass by TGA-FSD and chemometric tools. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 146, n. 5, p. 2005–2014, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10601-z>.

DE BRITO, E. C. P. *et al.* Quantification of silver nanoparticles in a pharmaceutical product by spectrophotometry and potentiometry: A proposal for practical classes in analytical chemistry. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 105–111, 2021.

DE CARVALHO BENINI, K. C. C. *et al.* Effect of acid hydrolysis conditions on the degradation properties of cellulose from *Imperata brasiliensis* fibers. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 200, p. 244–251, 2017.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. **Kinetic analysis of biomass pyrolysis**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00002-1>.

DIAS, M. C. *et al.* Influence of hemicellulose content and cellulose crystal change on cellulose nanofibers properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 213, n. June, p. 780–790, 2022.

DIL, E. A. *et al.* Application of artificial neural network and response surface methodology for

the removal of crystal violet by zinc oxide nanorods loaded on activate carbon: Kinetics and equilibrium study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 59, p. 210–220, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.023>.

DO NASCIMENTO, J. S. *et al.* Oxidação do azul de metileno empregando óxido de ferro suportado em carvão produzido a partir da pirólise lenta da casca da pachira aquatica aubl. *In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 20º, SÃO PAULO, ANAIS ELETRÔNICOS*. São Paulo: [s. n.], 2019.

DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 6, n. 24, p. 639–642, 1962.

DUARTE CARRILLO, I.; FARFÁN TORRES, G.; PACHÓN URREGO, A. Análisis mediante revisión bibliográfica sobre las opciones de biopolímeros que podrían utilizarse en la fabricación de tapabocas. [s. l.], v. 11, n. poliamida 11, p. 1–9, 2022.

ESKANDARI AZAR, B. *et al.* Green synthesis and characterization of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ZnO nanocomposite and its environmental applications in rapid dye degradation. **Optik**, [s. l.], v. 208, n. December 2019, p. 164129, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164129>.

ETALE, A. *et al.* Phosphorylated cellulose nanocrystals: Optimizing production by decoupling hydrolysis and surface modification. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 325, n. August 2023, 2024.

EYLEY, S. *et al.* CO<sub>2</sub> controlled flocculation of microalgae using pH responsive cellulose nanocrystals. **Nanoscale**, [s. l.], v. 7, n. 34, p. 14413–14421, 2015.

FAN, F. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from TEMPO oxidized sisal fibers. **Cellulose**, [s. l.], v. 29, n. 1, p. 213–222, 2022.

FELIX, C. B. *et al.* A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 445, n. May, p. 136730, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136730>.

FENG, J. *et al.* Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 270, p. 168–175, 2015.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.034>.

FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>.

FORTUNATI, E. *et al.* Lignocellulosic nanostructures as reinforcement in extruded and solvent casted polymeric nanocomposites: an overview. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 80, p. 295–316, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.013>.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 183–195, 1965.

GOSWAMI, R. *et al.* Nanocellulose: A comprehensive review investigating its potential as an innovative material for water remediation. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 254, n. P3, p. 127465, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127465>.

GRANATO, D. *et al.* Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 72, n. 2018, p. 83–90, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.006>.

GUARATINI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUIMARÃES, M. G. *et al.* Estudo prospectivo e tecnológico da celulose com ênfase em nanocelulose e catálise. **Revista Materia**, [s. l.], p. 576–589, 2018.

HAAFIZ, M. K. M. *et al.* Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 119–125, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.055>.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 262, n. March, p. 310–318, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>.

HOKKANEN, S.; REPO, E.; SILLANPÄÄ, M. Removal of heavy metals from aqueous

solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 223, p. 40–47, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.054>.

HU, Z. *et al.* A comparative study of cellulose nanowhiskers (CNWs) and cellulose nanofibers (CNFs). **Cellulose Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 55, n. 5–6, p. 501–510, 2021.

HU, M. *et al.* Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser-Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 118, p. 1–11, 2016.

IQBAL, S. *et al.* Silver nanoparticles stabilized in polymer hydrogels for catalytic degradation of azo dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 202, n. July, p. 110924, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110924>.

JAGADEESAN, R. *et al.* Isolation and characterization of novel microcellulose from Sesamum indicum agro-industrial residual waste oil cake: conversion of biowaste to wealth approach. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 13, p. 4427–4441, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-022-03690-9>.

JÄHN, A. *et al.* Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 58, n. 10, p. 2271–2279, 2002.

JĘDRZEJCZAK, P. *et al.* The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction – A comprehensive review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 187, n. May, p. 624–650, 2021.

JUNIOR, J. O. de D. *et al.* Estudo cinético da remoção de íons metálicos de efluente aquoso utilizando finos de carvão provenientes da Pachira Aquatica Aubl. *In: ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE. 21º, 2021, RIO DE JANEIRO, ANAIS ELETRÔNICOS.* Rio de Janeiro: [s. n.], 2021.

JUNIOR, S. R. K. *et al.* Produção E Caracterização De Filtros Hidrofóbicos De Celulose Vegetal / Production and Characterization of Hydrophobic Filters Made of Vegetable Cellulose. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 21677–21695, 2021.

KANE, S. N.; MISHRA, A.; DUTTA, A. K. Preface: International Conference on Recent Trends in Physics (ICRTP 2016). **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 755, n. 1, p. 4–10, 2016.

KANG, H.; KIM, D. S. A study on the crystallization and melting of <scp>PLA</scp> nanocomposites with cellulose nanocrystals by <scp>DSC</scp>. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 44, n. 11, p. 7727–7736, 2023. Disponível em: <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.27658>.

KANT BHATIA, S. *et al.* Trends in renewable energy production employing biomass-based biochar. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 340, n. June, p. 125644, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125644>.

KAPDI, D.; BHAVSAR, N.; RUDAKIYA, D. Developing sustainable and energy efficient process to obtain high purity cellulose and its value-added chemicals from rice straw. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 25, n. December 2023, p. 101732, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101732>.

KARIM, Z.; AFRIN, S. **Bacterial cellulose: Preparation and characterization**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00014-0>.

KAUSAR, A. *et al.* Cellulose-based materials and their adsorptive removal efficiency for dyes: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 224, n. October 2022, p. 1337–1355, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.220>.

KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006.

KHODAYARI, A. *et al.* Cellulose-hemicellulose interactions - A nanoscale view. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 270, n. April, p. 118364, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118364>.

KHOO, R. Z.; ISMAIL, H.; CHOW, W. S. Thermal and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose Nanocomposites. **Procedia Chemistry**, [s. l.], v. 19, p. 788–794, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.086>.

KIAN, L. K. *et al.* Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 156, p. 347–353, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.015>.

KIAN, L. K. *et al.* Morphological, physico-chemical, and thermal properties of cellulose nanowhiskers from roselle fibers. **Cellulose**, [s. l.], v. 26, n. 11, p. 6599–6613, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02543-5>.

KOUTSOUMANIS, K. *et al.* The efficacy and safety of high-pressure processing of food. **EFSA Journal**, [s. l.], v. 20, n. 3, 2022.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LABSYNTH. Violeta Cristal - FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS. **labsynth**, [s. l.], n. 11, p. 1–5, 2012.

LAZZARI, E. *et al.* Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 111, n. October 2017, p. 856–864, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.005>.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 489–508, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.

LENGOWSKI, Elaine Cristina *et al.* Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, [s. l.], v. 41, n. 98, p. 185–194, 2013.

LENGOWSKI, E. C; *et al.* Cellulose acquirement evaluation methods with different degrees of crystallinity. **Sci. For.**, [s. l.], v. 41, p. 185–194, 2013.

LEÓN, A. C. R. “Bióplásticos”. *In:* (BACHARELADO EM ENGENHARIA AMBIENTAL) UNIVERSIDAD CIENTIFICA DEL SUR. Lima, PE: [s. n.], 2019. p. 17.

LI, T.; TAKKELLAPATI, S. The current and emerging sources of technical lignins and their applications. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 756–787, 2018.

LIU, P. *et al.* Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> from industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 294, p. 177–185, 2015.

LUIZ DE PAULA, E.; MANO, V.; PEREIRA, F. V. Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(d,l-lactide). **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 96, n. 9, p. 1631–1638, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2011.06.006>.

LUO, L. *et al.* Insight into Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Biomass: Isoconversional Kinetic Analysis by the Modified Friedman Method. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 4874–4881, 2020.

M., J. *et al.* Characteristics of Animal Slurry as a Key Biomass for Biogas Production in Denmark. **Biomass Now - Sustainable Growth and Use**, [s. l.], 2013.

MA, H. *et al.* Fabrication and characterization of cellulose nanofiber based thin-film nanofibrous composite membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 454, p. 272–282, 2014.

MACFARLANE, A. L.; MAI, M.; KADLA, J. F. **Bio-based chemicals from biorefining: Lignin conversion and utilisation**. [S. l.: s. n.], 2014.

MANSOURI, J.; HARRISSON, S.; CHEN, V. Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: Challenges and opportunities. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 22, p. 4567–4586, 2010.

MARCHESSAULT, R. H.; SUNDARARAJAN, P. R. Cellulose. *In*: THE POLYSACCHARIDES. 1. ed. [S. l.: s. n.], 1983. p. 85.

MARIANO, M.; CERCENÁ, R.; SOLDI, V. Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 94, p. 454–462, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.011>.

MAUTNER, A. *et al.* Phosphorylated nanocellulose papers for copper adsorption from aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 13, n. 8, p. 1861–1872, 2016.

MELIKOĞLU, A. Y.; BILEK, S. E.; CESUR, S. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 215, n. March, p. 330–337, 2019.

MELO, B. C. *et al.* Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 181, n. October 2017, p. 358–367, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.079>.

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, [s. l.], v. 139, p. 118–131, 2018.

MINH LOY, A. C. *et al.* Comparative study of in-situ catalytic pyrolysis of rice husk for syngas production: Kinetics modelling and product gas analysis. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 1231–1243, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.245>.

MORTEZAEIKIA, V.; TAVAKOLI, O.; KHODAPARASTI, M. S. A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 160, n. May, p. 105340, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105340>.

MOTA, A. M.; CARVALHO, M. da S.; VIRGENS, C. F. das. Enriquecimento de Pectina através da técnica squeeze-flow empregando a concha da *Lucina Pectinata* como fonte de carbonato de cálcio. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 13693-01e, 2022.

MOTAUNG, T. E.; ANANDJIWALA, R. D. Effect of alkali and acid treatment on thermal degradation kinetics of sugar cane bagasse. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 74, p. 472–477, 2015.

MOTTA NEVES, R. *et al.* Cellulose Nanowhiskers Extracted from Tempo-Oxidized Curaua Fibers. **Journal of Natural Fibers**, [s. l.], v. 17, n. 9, p. 1355–1365, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1568346>.

MUHAMMAD NASIR, I.; MOHD GHAZI, T. idaty. Pretreatment of lignocellulosic biomass from animal manure as a means of enhancing biogas production. **Engineering in Life Sciences**, [s. l.], v. 15, n. 7, p. 733–742, 2015.

MURUGADOSS, G. *et al.* Silver decorated CeO<sub>2</sub> nanoparticles for rapid photocatalytic degradation of textile rose bengal dye. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 1–13, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79993-6>.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 84, n. 12, p. 2222–2234, 2002.

NASCIMENTO, T. L. S. *et al.* Biosorption of nickel and cadmium using *Pachira aquatica* Aubl. peel Biochar. [s. l.], p. 1–25, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2938170/v1>.

NASCIMENTO, J. M. do *et al.* Biossorção dos íons Cd(II) e Pb(II) utilizando a biomassa casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) modificada com ácido cítrico. **Revista de Ciências Ambientais**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 57–69, 2014.

NASCIMENTO, S. S. *et al.* Síntese E Caracterização De Compósitos De Dióxido De Titânio E Semente De Manga Para Fotocatálise / Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide and Mango Seed Composites for Heterogenous Photocatalysis. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 99210–99222, 2020.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.* **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária: [s. n.], 2014.

NATH, I. *et al.* Engineered synthesis of hierarchical porous organic polymers for visible light and natural sunlight induced rapid degradation of azo, thiazine and fluorescein based dyes in a unique mechanistic pathway. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 227, n. December 2017, p. 102–113, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.032>.

NAWAZ, S. *et al.* Phyllosilicate derived catalysts for efficient conversion of lignocellulosic derived biomass to biodiesel: A review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 343, n. September 2021, 2022.

NEPOMUCENO, N. C. *et al.* Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from Mandacaru (*Cereus jamacaru* DC.) spines. **Cellulose**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 119–129, 2017.

NURAZZI, N. M. *et al.* Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning

Calorimetry (DSC) of PLA/Cellulose Composites. **Polylactic Acid-Based Nanocellulose and Cellulose Composites**, [s. l.], n. June, p. 145–164, 2022.

ONKARAPPA, H. S. *et al.* Facile synthesis and characterization of nanocellulose from Zea mays husk. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 41, n. 8, p. 3153–3159, 2020.

OSMAN, A. I. *et al.* Comprehensive thermokinetic modelling and predictions of cellulose decomposition in isothermal, non-isothermal, and stepwise heating modes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 161, n. January, p. 105427, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105427>.

OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 89, n. 2, p. 327–335, 2005.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, [s. l.], v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PAWCENIS, D. *et al.* Effect of hydrolysis time, pH and surfactant type on stability of hydrochloric acid hydrolyzed nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 222, n. July, p. 1996–2005, 2022.

PEDERSOLI, J. L. Effect of cellulose crystallinity on the progress of thermal oxidative degradation of paper. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 78, n. 1, p. 61–66, 2000.

PEREIRA, F. V. *et al.* Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofição. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, n. 7, p. 1209–1219, 2014.

PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. Accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 909–915, 2000.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 67, n. 11–12, p. 2535–2544, 2007.

POLETTI, M. *et al.* Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and

cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 109, p. 148–153, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.122>.

PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 196, n. 2–3, p. 247–257, 2002.

QASEEM, M. F.; SHAHEEN, H.; WU, A. M. Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 144, n. September 2020, 2021.

RAMKI, K. *et al.* Rapid degradation of organic dyes under sunlight using tin-doped ZnS nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, n. 11, p. 8750–8760, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03410-x>.

RAMOS, J. dos S.; VIRGENS, C. F. Desempenho da estabilidade térmica do bioplástico pela Aubl, nanowhiskers de celulose do tipo I e II oriundos da casca da espécie da Pachira Aquatica Aubl. *In*: IN: COLMAN, T. A. D. (org.). **Livro de Resumos do X Simpósio de Análise Térmica**. 1. ed. Campo Grande: [s. n.], 2023. p. 98–101.

RASHID, S.; DUTTA, H. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 154, n. May, p. 112627, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112627>.

RAZA, M. *et al.* Isolation and characterization of cellulose from date palm waste using rejected brine solution. **International Journal of Thermofluids**, [s. l.], v. 21, n. December 2023, p. 100548, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100548>.

REDDY, J. P.; RHIM, J. W. Extraction and Characterization of Cellulose Microfibers from Agricultural Wastes of Onion and Garlic. **Journal of Natural Fibers**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 465–473, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15440478.2014.945227>.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation. **University of Illinois , Chicago**, [s. l.], p. 13, 2004.

REVOL, J. F.; DIETRICH, A.; GORING, D. A. I. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. [s. l.], n. 18, p. 0–1, 1987.

RODRIGUES, A. P.; PASTORE, G. M. A review of the nutritional composition and current applications of monguba (*Pachira aquatica* Aubl.) plant. **Journal of Food Composition and Analysis**, [s. l.], v. 99, n. September 2020, p. 103878, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103878>.

ROSA, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>.

SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E. *et al.* A new model for the kinetic analysis of thermal degradation of polymers driven by random scission. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 95, n. 5, p. 733–739, 2010.

SANKHLA, S.; SARDAR, H. H.; NEOGI, S. Greener extraction of highly crystalline and thermally stable cellulose micro-fibers from sugarcane bagasse for cellulose nano-fibrils preparation. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 251, n. August 2020, p. 117030, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117030>.

SANTANA, A. J. *et al.* Removal of mercury(II) ions in aqueous solution using the peel biomass of *Pachira aquatica* Aubl: kinetics and adsorption equilibrium studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 188, n. 5, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5266-7>.

SANTOS, D. B. P. *et al.* Determination of kinetic parameters for the sisal residue pyrolysis through thermal analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 109, p. 296–305, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.013>.

SAYAKULU, N. F.; SOLOI, S. The Effect of Sodium Hydroxide (NaOH) Concentration on Oil Palm Empty Fruit Bunch (OPEFB) Cellulose Yield. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 2314, n. 1, 2022.

SCHENZEL, K.; FISCHER, S.; BRENDLER, E. New method for determining the degree of cellulose I crystallinity by means of FT Raman spectroscopy. **Cellulose**, [s. l.], v. 12, p. 223–231, 2005.

SEBESTYÉN, Z. *et al.* The effect of alkaline pretreatment on the thermal decomposition of hemp. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 105, n. 3, p. 1061–1069,

2011.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.

SERNA C., L.; RODRÍGUEZ DE S., A.; ALBÁN A., F. Ácido Poliláctico (PLA): Propiedades y Aplicaciones. **Ingeniería y Competitividad**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 16, 2011.

SHARMA, H. K.; XU, C.; QIN, W. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: An Overview. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 235–251, 2019.

SHROTRI, A.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. **Catalytic Conversion of Structural Carbohydrates and Lignin to Chemicals**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2017-. ISSN 03600564.v. 60 Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.acat.2017.09.002>.

SIQUEIRA, G. *et al.* High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Synghonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 289–298, 2010.

SOMMER, A.; STAROSZCZYK, H. Bacterial cellulose vs. bacterial cellulose nanocrystals as stabilizer agents for O/W pickering emulsions. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 145, n. March, 2023.

SONG, P. *et al.* Superfine pulverisation pretreatment to enhance crystallinity of cellulose from *Lycium barbarum* L. leaves. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 253, n. May 2020, p. 117207, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117207>.

SUCHOMEL, P. *et al.* Synthesis of small silver nanoparticles and their catalytic activity in 4-nitrophenol reduction. **NANOCON 2013 - Conference Proceedings, 5th International Conference**, [s. l.], n. October 2015, p. 225–231, 2013.

SUN, R. C. Lignin Source and Structural Characterization. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 13, n. 17, p. 4385–4393, 2020.

SUN, Y. *et al.* Nanocellulose-based lightweight porous materials: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 255, p. 117489, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117489>.

SUOPAJÄRVI, T.; SIRVIÖ, J. A.; LIIMATAINEN, H. Cationic nanocelluloses in dewatering of municipal activated sludge. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 86–92, 2017.

TAIPINA, M. de O. Nanocristais De Celulose : Obtenção , Caracterização E Modificação De Superfície . *In*: DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA) UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. [S. l.: s. n.], 2012.

TAN, J. *et al.* MOFs-derived defect carbon encapsulated magnetic metallic Co nanoparticles capable of efficiently activating PMS to rapidly degrade dyes. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 289, n. January, p. 120812, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120812>.

TEIXEIRA, P. C. *et al.* Ponto De Carga Zero (Pcz). **Manual de métodos de análise de solo**, [s. l.], p. 573, 2017. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/194786/1/Pt-5-Cap-1-Micromorfologia-do-solo.pdf>.

TEREA, H. *et al.* Characterization, biological, and antimicrobial properties of nanocellulose isolated from peanut shells (*Arachis hypogaea* L.). **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], n. August, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04792-8>.

TRAVALINI, A. P. *et al.* Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O Papel**, [s. l.], v. 77, n. 1, p. 73–80, 2016.

TRILOKESH, C.; UPPULURI, K. B. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from jackfruit peel. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–8, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-53412-x>.

TSCHERNE, F. *et al.* The thermo lignum ecological insect pest eradication process: The effects on gilded and painted wooden objects. **International Journal of Conservation Science**, [s. l.], v. 7, n. SpecialIssue1, p. 295–300, 2016.

VANDA, H. *et al.* Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents. **Comptes Rendus Chimie**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 628–638, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.04.002>.

VOSS, L. *et al.* The presence of iron oxide nanoparticles in the food pigment E172. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 327, n. January, p. 127000, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127000>.

VYAZOVKIN, S. **Modern Isoconversional Kinetics: From Misconceptions to Advances**. 2. ed. [S. l.]: Elsevier B.V., 2018-. ISSN 15734374.v. 6 Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00008-5>.

WANJUN, T.; CUNXIN, W.; DONGHUA, C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 87, n. 3, p. 389–394, 2005.

WEI KIT CHIN, D. *et al.* Fundamental review of organosolv pretreatment and its challenges in emerging consolidated bioprocessing. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 808–829, 2020.

WILEY, J. H.; ATALLA, R. H. the Institute of Paper Chemistry , Appleton , Wisconsin Ipc Technical Paper Series Number 226 Raman Spectra of Celluloses James H . Wiley and Rajai H . Atalla. [s. l.], n. 226, 1987.

WU, K. *et al.* Enhancing levoglucosan production from waste biomass pyrolysis by Fenton pretreatment. **Waste Management**, [s. l.], v. 108, p. 70–77, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.023>.

XIN, X. *et al.* The effect of biomass pretreatment on catalytic pyrolysis products of pine wood by Py-GC/MS and principal component analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 138, n. December 2018, p. 145–153, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.018>.

XING, L. *et al.* Cellulose I and II nanocrystals produced by sulfuric acid hydrolysis of Tetra pak cellulose I. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 192, p. 184–192, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.042>.

XU, X. *et al.* Properties of novel polyvinyl alcohol/cellulose nanocrystals/silver nanoparticles blend membranes. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 98, n. 2, p. 1573–1577, 2013.

YAO, W.; WENG, Y.; CATCHMARK, J. M. Improved cellulose X-ray diffraction analysis using Fourier series modeling. **Cellulose**, [s. l.], v. 27, n. 10, p. 5563–5579, 2020. Disponível

em: <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03177-8>.

YUAN, X. *et al.* Extraction of Corn Bract Cellulose by the Ammonia-Coordinated Bio-Enzymatic Method. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 1, 2023.

YUAN, Z.; WEN, Y.; KAPU, N. S. Ethanol production from bamboo using mild alkaline pre-extraction followed by alkaline hydrogen peroxide pretreatment. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 247, n. July 2017, p. 242–249, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.080>.

ZAINAL ABIDIN, A. *et al.* Rapid Degradation of Methyl Orange by Ag Doped Zeolite X in the Presence of Borohydride. **Journal of Taibah University for Science**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 1070–1079, 2017.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. [S. l.: s. n.], 2016.

ZHANG, X. Applications of kinetic methods in thermal analysis: A review. **Engineered Science**, [s. l.], v. 14, p. 1–13, 2021.

ZHAO, G. *et al.* Preparation and thermostability of cellulose nanocrystals and nanofibrils from two sources of biomass: rice straw and poplar wood. **Cellulose**, [s. l.], v. 26, n. 16, p. 8625–8643, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02683-8>.

ZHAO, R. *et al.* TG-FTIR study on co-combustion of bituminous coal semicoke and lignite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 147, n. 2, p. 1849–1858, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-10405-7>.

## APÊNDICE

**APENDECIE A** - Tabela com os valores dos tripletos cinéticos usados para a avaliação do estudo cinético, no mapa de calor e nas análises de PCA e HCA

Conversion factor	Ea Friedman	LnA (Friedman)	LnK (Friedman)	R2 (Friedman)	Ea (DAEM)	LnA DAEM	LnK (DAEM)	R2 (DAEM)	Tm
<b>NP2- 0,05</b>	82,8909	11,3569	11,3394	0,9895	82,8909	11,3569	11,3394	0,9928	569,7853
<b>NP2- 0,1</b>	80,0134	11,1108	11,0942	0,9883	80,0134	11,1108	11,0942	0,9916	580,1277
<b>NP2- 0,15</b>	78,0147	10,8584	10,8424	0,9877	78,0147	10,8584	10,8424	0,9897	587,9743
<b>NP2 - 0,2</b>	76,6785	10,6692	10,6537	0,9866	76,6785	10,6692	10,6537	0,9889	594,8493
<b>NP2- 0,25</b>	75,4064	10,4534	10,4383	0,9852	75,4064	10,4534	10,4383	0,9895	601,1050
<b>NP2- 0,3</b>	75,4064	10,4534	10,2378	0,9852	75,4064	10,4534	10,2378	0,9895	607,2373
<b>NP2- 0,35</b>	73,2897	10,0403	10,0260	0,9832	73,2897	10,0403	10,0260	0,9883	613,0090
<b>NP2- 0,4</b>	72,2862	9,8209	9,8069	0,9826	72,2862	9,8209	9,8069	0,9879	619,0667
<b>NP2- 0,45</b>	71,5190	9,6363	9,6225	0,9817	71,5190	9,6363	9,6225	0,9876	625,0287
<b>NP2- 0,5</b>	70,5560	9,3991	9,3857	0,9813	70,5560	9,3991	9,3857	0,9878	631,6277
<b>NP2- 0,55</b>	69,7304	9,1804	9,1672	0,9795	69,7304	9,1804	9,1672	0,9861	638,1107
<b>NP2- 0,6</b>	68,7880	8,9237	8,9109	0,9801	68,7880	8,9237	8,9109	0,9874	645,4313
<b>NP2- 0,65</b>	68,1324	8,7092	8,6967	0,9787	68,1324	8,7092	8,6967	0,9864	653,1280
<b>NP2- 0,7</b>	67,1601	8,4163	8,4041	0,9779	67,1601	8,4163	8,4041	0,9861	661,9427
<b>NP2- 0,75</b>	66,2052	8,1075	8,0957	0,9771	66,2052	8,1075	8,0957	0,9857	671,8423
<b>NP2- 0,8</b>	65,2823	7,7706	7,7591	0,9756	65,2823	7,7706	7,7591	0,9850	683,8857
<b>NP2- 0,85</b>	64,4544	7,4096	7,3985	0,9733	64,4544	7,4096	7,3985	0,9837	698,5660
<b>NP2- 0,9</b>	63,3352	6,9109	6,9003	0,9715	63,3352	6,9109	6,9003	0,9830	719,2720
<b>NP4- 0,05</b>	168,2325	29,8015	29,7656	0,9721	187,7801	55,2244	55,1843	0,9786	563,3810
<b>NP4- 0,1</b>	158,1027	27,6920	27,6589	0,9799	176,7315	52,2217	52,1847	0,9842	573,7147
<b>NP4- 0,15</b>	151,4129	26,2353	26,2040	0,9845	170,4063	50,4411	50,4059	0,9889	581,5513
<b>NP4 - 0,2</b>	146,0693	25,0383	25,0084	0,9874	165,6775	49,0840	49,0501	0,9912	588,4653
<b>NP4- 0,25</b>	141,3736	23,9683	23,9397	0,9895	160,9297	47,7829	47,7504	0,9925	594,8307
<b>NP4- 0,3</b>	41,3736	23,9683	23,0155	0,9895	160,9297	47,7829	46,7520	0,9925	601,1873
<b>NP4- 0,35</b>	134,1220	22,2494	22,2228	0,9929	154,5515	45,9034	45,8728	0,9953	607,0780
<b>NP4- 0,4</b>	130,3967	21,3612	21,3356	0,9938	150,7713	44,8667	44,8371	0,9958	613,4140
<b>NP4- 0,45</b>	127,6041	20,6590	20,6343	0,9953	148,3307	44,1169	44,0881	0,9970	619,6217

<b>NP4- 0,5</b>	123,651 1	19,7230	19,6992	0,9958	143,9982	43,0010	42,9733	0,9972	626,259 3
<b>NP4- 0,55</b>	121,356 0	19,1042	19,0811	0,9965	142,2073	42,3847	42,3577	0,9978	633,076 3
<b>NP4- 0,6</b>	117,665 8	18,2034	18,1813	0,9975	138,3541	41,3640	41,3380	0,9985	640,699 0
<b>NP4- 0,65</b>	115,055 8	17,5006	17,4793	0,9981	136,0249	40,6345	40,6093	0,9989	648,762 0
<b>NP4- 0,7</b>	111,444 9	16,5863	16,5659	0,9984	132,4442	39,6496	39,6254	0,9991	658,142 3
<b>NP4- 0,75</b>	108,298 5	15,7463	15,7269	0,9989	129,4811	38,7757	38,7524	0,9994	668,414 3
<b>NP4- 0,8</b>	105,114 0	14,8501	14,8315	0,9994	126,5877	37,8656	37,8432	0,9997	681,206 3
<b>NP4- 0,85</b>	101,281 8	13,7852	13,7677	0,9997	123,0315	36,7881	36,7669	0,9999	697,132 3
<b>NP4- 0,9</b>	96,6242	12,4722	12,4560	0,9999	118,7628	35,4841	35,4642	1,0000	719,280 7

## ANEXOS

## Certificado de apresentação referente a XXII Jornada de Iniciação Científica da UNEB



**XXII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**  
35 ANOS DE UNEB: CONSTRUINDO UMA UNIVERSIDADE INCLUSIVA E PARTICIPATIVA

**CERTIFICADO**

A Universidade do Estado da Bahia (UNEB), através da Pró-Reitoria de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação (PPG), certifica que

**JESSICA DOS SANTOS RAMOS**

apresentou o trabalho intitulado **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOWHISKERS DA CASCA DA PACHIRA AQUÁTICA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO ADSORTIVO EMPREGANDO OS METAIS M(PLATINA/CHUMBO)**, sob supervisão do orientador **CESARIO FRANCISCO DAS VIRGENS** na sessão técnica da área **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA** na **XXII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA** da UNEB, realizada no período de 16 a 18 de Outubro de 2018.

Salvador, 18 de Outubro de 2018

  
Tânia Maria Hetkowski  
Pró-Reitora de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação
   
Eduardo Manuel de Freitas Jorge  
Gerente de Pesquisa

Apoio:  Realização:  

## Certificado de apresentação referente a XXIII Jornada de Iniciação Científica da UNEB



**XXIII Jornada de Iniciação Científica**  
UNIVERSIDADE PÚBLICA E GRATUITA: RESISTÊNCIA, PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TRANSFORMAÇÃO SOCIAL

**CERTIFICADO**

A Universidade do Estado da Bahia (UNEB), através da Pró-Reitoria de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação (PPG), certifica que

**JESSICA DOS SANTOS RAMOS**

apresentou o trabalho intitulado **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOWHISKERS DA CASCA DA PACHIRA AQUÁTICA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSO ADSORTIVO EMPREGANDO OS METAIS M(PLATINA/CHUMBO)**, sob supervisão do orientador **CESARIO FRANCISCO DAS VIRGENS** na sessão técnica da área **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA** na **XXIII Jornada de Iniciação Científica** da UNEB, realizada no período de 14 a 16 de Outubro de 2019.

Salvador, 16 de Outubro de 2019

  
Tânia Maria Hetkowski  
Pró-Reitora de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação
   
Eduardo Manuel de Freitas Jorge  
Gerente de Pesquisa

Apoio:  Realização:  

## Certificado de apresentação referente a XXIV Jornada de Iniciação Científica da UNEB



**XXIV Jornada de Iniciação Científica**  
A Importância da Iniciação Científica na Formação de Jovens Cientistas



### CERTIFICADO

A Universidade do Estado da Bahia (UNEB), através da Pró-Reitoria de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação (PPG), certifica que

#### JESSICA DOS SANTOS RAMOS

apresentou o trabalho intitulado **ESTUDO CINÉTICO E CATALÍTICO DA DEGRADAÇÃO RÁPIDA DO CORANTE ALARANJADO DE METILA POR COMPOSITOS/HÍBRIDOS DE NANOWHISKERS DE CELULOSE DERIVADOS DA CASCA DA PACHIRA AQUATICA AUBL**, sob supervisão do orientador **CESARIO FRANCISCO DAS VIRGENS** na sessão técnica da área **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA** na **XXIV Jornada de Iniciação Científica** da UNEB, realizada no período de 23 a 25 de Novembro de 2020.

Salvador, 25 de Novembro de 2020

Apoio



  
Marceia Andrade Sales  
Pró-Reitora de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação

  
Eduardo Manuel de Freitas Jorge  
Gerente de Pesquisa

## Certificado de apresentação referente a XXV Jornada de Iniciação Científica da UNEB



**XXV Jornada de Iniciação Científica**  
Educação e Ciência pela Vida



### CERTIFICADO

A Universidade do Estado da Bahia (UNEB), através da Pró-Reitoria de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação (PPG), certifica que

#### JESSICA DOS SANTOS RAMOS

apresentou o trabalho intitulado **COMPORTAMENTO TERMOCINÉTICO DE NANOWHISKERS DE CELULOSE DERIVADOS DA CASCA DA PACHIRA AQUATICA AUBL – AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO EMPREGANDO A CATALISE RÁPIDA DA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**, sob supervisão do orientador **CESARIO FRANCISCO DAS VIRGENS** na sessão técnica da área **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA** na **XXV Jornada de Iniciação Científica** da UNEB, realizada no período de 3 a 5 de Novembro de

Salvador, 05 de Novembro de 2021

Realização



Apoio



  
Marceia Andrade Sales  
Pró-Reitora de Pesquisa e Ensino de Pós-Graduação

  
Eduardo Manuel de Freitas Jorge  
Gerente de Pesquisa

Certificado de apresentação de pôster no Encontro do Norte, Nordeste e Centro-Oeste em 2018 na cidade de Belém no Pará.



Certificado de apresentação do trabalho intitulado “Emprego dos nanocatalisadores de prata suportados em nanowhiskers de celulose da Casca da *Pachira aquatica* Aubl na presença do NaBH<sub>4</sub> para degradação de corantes”, na modalidade pôster no XX Congresso Brasileiro de Catálise na cidade de São Paulo – SP em 2019.



#### CERTIFICADO DE APRESENTAÇÃO DE TRABALHO

Certificamos que o trabalho de autoria de: Jessica dos Santos Ramos, João Daniel Santos Castro; Cesário Francisco das Virgens

Título do trabalho: **Emprego dos nanocatalisadores de prata suportados em nanowhiskers de celulose da casca da *Pachira aquatica* Aubl na presença de NaBH<sub>4</sub> para degradação rápida de corantes** foi apresentado no formato **Apresentação Poster** no 20º Congresso Brasileiro de Catálise realizado entre 01 a 05 de Setembro de 2019, no Auditório do CDI/USP, São Paulo - SP.

São Paulo, 05 de setembro de 2019

Comitê Executivo 20º CBCat

Autenticação: 148561863316244416  
A autenticidade deste documento pode ser confirmada em: <http://cred30.siscone.com.br/Comprovantes/Valida/Certificado.aspx?Param=166,5>

Certificado de apresentação na modalidade pôster no I Encontro Regional do Sul, que ocorreu de forma remota em 2020.



Certificado de apresentação na modalidade oral no XII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e V Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, que ocorreu de forma remota em 2021.



Abaixo se tem os certificados de trabalhos apresentados durante o mestrado:

Certificados de apresentação no X Simpósio de Análise Térmica que ocorreu na cidade de Campo Grande – MS em 2023



Certificado de apresentação na modalidade poster no XXII Congresso Brasileiro de Catálise que ocorreu em Bento Gonçalves – RS em 2023.

22º Congresso Brasileiro de Catálise  
25 a 29 de Setembro de 2023 | Bento Gonçalves/RS

# CERTIFICADO

Certificamos que

Jéssica S. Ramos, Edinilson R. Camelo, Ulian S. Souza, Cesário Francisco Das Virgens - UNEB

apresentaram o trabalho em pôster intitulado

Avaliação dos nanowhiskers de celulose do tipo II da casca espécie da Pachira Aquatica Aubl na degradação catalítica de corantes têxteis

no 22º CBCat: Catalisando Reencontros e Transformações Químicas, em Bento Gonçalves - RS

Bento Gonçalves - RS | 25-29 de Setembro de 2023

*Katia Bernardo Gusmão*  
Prof.ª Katia Bernardo Gusmão  
Presidente

**ORGANIZADORES:** Instituto de Química UFRGS, SBCAT, UFRGS

**APOIO:** FAPESP, CAPES, PRH 150.1

**PATROCINADORES:** Agilent, Anton Paar, AVACO, BlueNano, BRAUN, Biotec, BioTerm, Shimadzu, TNS, CLARIANT, FABRICA CATÓLICA DE CATALISADORES, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, NALI, H-X

## ARTIGOS SUBMETIDOS

## - EM ANALISE PELOS PARECERISTAS

Artigo submetido na revista Carbohydrate Polymers, referente a síntese, caracterização e estudo cinético dos nanowhiskers de celulose de título “The role of synthesis conditions on thermostable cellulose nanowhiskers from non-woody biomass *Pachira aquatica* Aubl: pyrolysis kinetics morphology, and machine learning insights”.

24/03/2024, 11:02

Gmail - Confirm co-authorship of submission to Carbohydrate Polymers



Jéssica Ramos &lt;ramos.jessica0012@gmail.com&gt;

---

**Confirm co-authorship of submission to Carbohydrate Polymers**

---

Carbohydrate Polymers &lt;em@editorialmanager.com&gt;

16 de janeiro de 2024 às 09:19

Responder a: Carbohydrate Polymers &lt;support@elsevier.com&gt;

Para: Jéssica dos Santos Ramos &lt;ramos.jessica0012@gmail.com&gt;

\*This is an automated message.\*

Journal: Carbohydrate Polymers

Title: The role of synthesis conditions on thermostable cellulose nanowhiskers from non-woody biomass *Pachira Aquatica* Aubl: pyrolysis kinetics, morphology, and machine learning insights.

Corresponding Author: Dr. Cesario Das Virgens

Co-Authors: Jéssica dos Santos Ramos, Bsc.; João Daniel Santos Castro, Msc.

Manuscript Number: **CARBPOL-D-24-00375**

Dear Jéssica dos Santos Ramos,

The corresponding author Dr. Cesario Das Virgens has listed you as a contributing author of the following submission via Elsevier's online submission system for Carbohydrate Polymers.

Submission Title: The role of synthesis conditions on thermostable cellulose nanowhiskers from non-woody biomass *Pachira Aquatica* Aubl: pyrolysis kinetics, morphology, and machine learning insights.

Elsevier asks all authors to verify their co-authorship by confirming agreement to publish this article if it is accepted for publication.

Please read the following statement and confirm your agreement by clicking on this link: [Yes, I am affiliated](#).

I irrevocably authorize and grant my full consent to the corresponding author of the manuscript to: (1) enter into an

---

- ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

Artigo submetido na revista de ACS Omega referente a avaliação do tratamento químico da casca da *Pachira aquatica* Aubl investigação da pirólise e da cinética de termodecomposição, de título "Influence of Chemical treatment on fruit peel of *Pachira aquatica* A. through slow pyrolysis and thermokinetic investigation towards bioenergy production".

24/03/2024, 11:01

Gmail - Carvalho, Mateus ao-2024-010189 - Manuscript Submission to ACS Omega 31-Jan-2024



Jéssica Ramos <ramos.jessica0012@gmail.com>

---

**Carvalho, Mateus ao-2024-010189 - Manuscript Submission to ACS Omega 31-Jan-2024**

---

ACS Omega <onbehalf@manuscriptcentral.com>

31 de janeiro de 2024 às 16:36

Responder a: support@services.acs.org

Para: mt.carvalho95@gmail.com

Cc: mt.carvalho95@gmail.com, 202210030@uesb.edu.br, ramosjessica0012@gmail.com, cvirgens@uneb.br

31-Jan-2024

Journal: ACS Omega

Manuscript ID: ao-2024-010189

Title: "Influence of chemical treatment on the fruit peel of *Pachira aquatica* A. through slow pyrolysis and thermokinetic investigation towards bioenergy production"

Authors: Carvalho, Mateus; Santos, Gabriela; Ramos, Jéssica; Virgens, Ces&aacute;rio

Manuscript Status: Submitted

Dear Dr. Carvalho:

Your manuscript has been successfully transferred to ACS Omega.

Please reference the above manuscript ID in all future correspondence. If there are any changes in your contact information, please log in to ACS Paragon Plus with your ACS ID at <http://acsparagonplus.acs.org/> and select "Edit Your Profile" to update that information.

You can view the status of your manuscript by selecting the tab labeled "My Authoring Activity" in ACS Paragon Plus after logging in to <http://acsparagonplus.acs.org/>.