



BLENDALOPESORSI

**ESTUDO CINÉTICO E DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Sorocaba
2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

Ciências Ambientais

BLENDALOPESORSI

**ESTUDO CINÉTICO E DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” na Área de Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello
Coorientadora: Profa. Dra. Danielle Goveia

Sorocaba
2022

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências ambientais
unesp
Sorocaba

O76e	Orsi, Blenda Lopes Estudo cinético e de adsorção de íons metálicos em nanofibrilas de celulose / Blenda Lopes Orsi. -- Sorocaba, 2022 112 f. : tabs. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba Orientador: Paulo Sérgio Tonello Coorientadora: Danielle Goveia 1. Ciências Ambientais. 2. Monitoramento Ambiental. 3. Nanotecnologia. I. Título.
------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

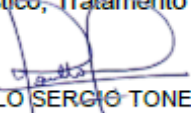
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ESTUDO CINÉTICO E DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM NANOFIBRILAS DE CELULOSE

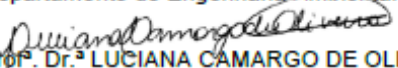
AUTORA: BLENDALOPES ORSI

ORIENTADOR: PAULO SERGIO TONELLO

COORIENTADORA: DANIELLE GOVEIA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em CIÊNCIAS AMBIENTAIS, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. PAULO SERGIO TONELLO (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia UNESP Sorocaba


Prof. Dr.ª LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA (Participação Virtual)
Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - Sorocaba


Dr.ª DANIELE FRASCARELI (Participação Virtual)
Faculdade Anhanguera - Sorocaba

Sorocaba, 8 de setembro de 2022.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais pela oportunidade de conhecimento e a todo o corpo docente.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello por ter me aceito como sua orientanda e pela paciência, compreensão e orientação durante todo a minha jornada. As minhas colegas de trabalho Marina Madid Micheletti Caetano e Carol Christina de Faria, que estiveram sempre me ajudando e foram minhas guias dentro da Universidade.

Ao professor Dr. Leonardo Fernandes Fraceto e seu aluno Anderson do Espirito Santo Pereira, que ajudaram na realização da leitura de AFM em relação as medidas dos diâmetros das nanocelulose. A professora Dra. Elidiane C. Rangel e o professor Dr. Nilson C. Cruz, ao autorizarem a utilização dos equipamentos no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais – LMCMAT.

A minha família por todo o suporte e apoio durante todo o período e a minha amiga Paula Prenholatto Lopes, que me ajudou em muitas etapas do processo e a Lawra Stahl, que mesmo de longe, sempre esteve comigo.

RESUMO

Com o avanço dos processos tecnológicos e consequentemente industriais, o descarte de metais em compartimentos ambientais tem se mostrado um problema devido as consequências negativas aos seres vivos, podendo culminar na morte dependendo do tipo de metal, suas propriedades e interações com o meio. Para auxiliar no monitoramento ambiental, o desenvolvimento de técnicas e modelos utilizando materiais de baixo custo a fácil acesso mostram-se metodologias atrativas. A celulose é o biopolímero natural mais abundante do mundo podendo ser obtido diretamente das plantas ou resíduos, como bagaço da cana e restos de madeira. Portanto este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência da nanocelulose para a adsorção de íons metálicos presente em soluções aquosas. A produção da celulose em escala nano se deu a partir do uso do moinho SuperMassColloider, que utilizando-se da moagem diminui o diâmetro de suas fibras, e o preparo de filmes deste material, a partir de secagem em estufa. Sua caracterização por DRX, FTIR, MEV, EDS e AFM mostraram a fabricação de uma celulose em escala nano com parâmetros dentro dos obtidos por literatura. Os testes analíticos envolveram o estudo do equilíbrio químico, avaliando o tempo de contato até o equilíbrio ser estabelecido, com valores obtidos a partir da leitura em ICP OES. Foram preparadas soluções multielementares de íons metálicos (zinco, cobre, cádmio, chumbo, manganês e níquel) com pH 6, força iônica $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura constante de 25°C , a fim de analisar os modelos cinéticos de adsorção de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich, Weber-Morris e Boyd, com a finalidade de verificar o melhor modelo que se aplica ao mecanismo de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato. O estudo em questão obteve um resultado favorável para a adsorção dos íons metálicos selecionados, com porcentagem de remoção no equilíbrio variando conforme o metal, zinco (87%), chumbo (95,6%), níquel (90,7%), manganês (95,5%), cobre (98,4%), cádmio (87,7%). Dentre os modelos comparados o que mais se adequou foi o de pseudosegunda ordem, enquanto o de Weber e Morris se adequou ao explicar o mecanismo de adsorção, tendo em alguns casos sido complementado pelos resultados de Boyd, principalmente para os tempos iniciais.

Palavras-chave: Elementos potencialmente tóxicos. Cinética de adsorção. SuperMassColloider.

ABSTRACT

With the advance of industrial, technological, agricultural and urbanization processes, the disposal of metals in soil and water resources has proved to be a problem due to the physiological consequences to living beings, which can lead to death depending on the type of metal and its properties. With the growth of this, the development of techniques and models of environmental monitoring have gained prominence, especially those that use low cost and easy to access materials. Cellulose and its by-products have proven to be a good option to be applied in environmental monitoring, because their hydroxyls allow the adsorption of metals and, if necessary, the modification of their bonds from other binders. It is the most abundant natural biopolymer in the world and can be obtained directly from plants or residues such as sugarcane bagasse and wood debris. Therefore, this study aims to evaluate the efficiency of nanocellulose for the adsorption of metal ions present in aqueous solutions. The production of cellulose in nano scale occurred from the use of the SuperMassColloider mill, which uses grinding process to decrease the diameter of its fibers, and the preparation of films of this material, from the technique of drying in the oven. Its characterization by XRD, FTIR, SEM, EDS and AFM showed the manufacture of a nano scale cellulose with parameters within the expected and comparable with literature values. The analytical tests involved the study of chemical balance, evaluating the contact time until the balance is established. Considering the percentage of removal of metal ions of multielemental solution (zinc, copper, cadmium, lead, manganese, and nickel) with pH 6, ionic strength 0.01M and constant temperature of 25°C. Kinetic adsorption models of pseudofirst order, pseudosecond order, Weber and Morris, Elovich and Boyd were applied in order to analyze the best model that applies to the system under analysis and the adsorption mechanism that occurs in the adsorbent. The study in question obtained a favorable result for adsorption of the selected metal ions, with a percentage of removal in balance varying according to metal, zinc (87%), lead (95.6%), nickel (90.7%), manganese (95.5%), copper (98.4%), cadmium (87.7%). The kinetic model that best fit the results obtained was pseudosecond order, while the Weber and Morris mechanism was adapted to the kinetic mechanism, having in some cases been complemented by Boyd's results, especially for the initial times.

Keywords: Potentially toxic elements. Adsorption kinetics. SuperMassColloider.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da celulose.....	38
Figura 2 - Ilustração dos mecanismos de adsorção em um sólido.....	47
Figura 3 - Dispositivo adaptado para fabricação de filmes de nanocelulose.....	49
Figura 4 - Secagem dos discos de nanocelulose em dispositivo adaptado.....	50
Figura 5 - Difratoograma da amostra de nanocelulose.....	55
Figura 6 - Composição da amostra de nanocelulose, em verde composição de oxigênio e em vermelho de carbono	58
Figura 7 - Porcentagem de elementos em amostra analisada via EDS.....	58
Figura 8 - MEV da celulose, na esquerda com aumento de 120 X e direita com 400 X.....	59
Figura 9 - Imagem AFM da nanocelulose	60
Figura 10 - Análise de FTIR da nanocelulose	62
Figura 11 - Gráfico de pH de carga zero	63
Figura 12 - Adsorção do Zn^{+2} em solução com nanocelulose em função do tempo, destaque para os tempos iniciais.....	65
Figura 13 - Comparação modelo cinético de pseudoprimeira ordem e valores experimentais de zinco.....	66
Figura 14 - Cinética de adsorção do íon metálico zinco.....	66
Figura 15 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de zinco	67
Figura 16 - Segmentos de reta que descrevem o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris	68
Figura 17 - Aplicação do modelo de Boyd a adsorção de zinco	69
Figura 18 - Porcentagem de remoção do chumbo em função do tempo, com destaque para os tempos iniciais.	70
Figura 19 - Comparativo entre modelo de pseudoprimeira ordem e adsorção experimental do chumbo	71
Figura 20 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de chumbo a nanocelulose.....	71
Figura 21 - Mecanismo de adsorção de Weber e Morris na adsorção de chumbo	72
Figura 22 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de chumbo em nanocelulose.....	73
Figura 23 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de chumbo	74
Figura 24 - Porcentagem de remoção de níquel em função do tempo de contato, com destaque para os tempos iniciais.....	75
Figura 25 - Modelo de pseudoprimeira ordem aplicado a adsorção de níquel.....	76

Figura 26 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de níquel a nanocelulose.....	76
Figura 27 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de níquel.....	77
Figura 28 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de níquel em nanocelulose	78
Figura 29 - Modelo de Boyd para adsorção de níquel.....	78
Figura 30 - Porcentagem de remoção do manganês em função do tempo de contato.....	79
Figura 31 - Modelo cinético de pseudoprimeira ordem aplicado a adsorção de manganês	80
Figura 32 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de manganês	81
Figura 33 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de manganês.....	82
Figura 34 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de manganês em nanocelulose	82
Figura 35 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de manganês	83
Figura 36 - Porcentagem de remoção do cádmio em função do tempo de contato, com destaque para os tempos iniciais.....	84
Figura 37 - Comparativo entre o modelo de pseudoprimeira ordem e valores experimentais da adsorção do cádmio	85
Figura 38 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de cádmio.....	85
Figura 39 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de cádmio	86
Figura 40 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de cádmio em nanocelulose.....	87
Figura 41 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de cádmio	88
Figura 42 - Porcentagem de remoção do cobre em função do tempo de contato, com destaque para os tempos iniciais.....	89
Figura 43 - Modelo de pseudoprimeira ordem aplicado a adsorção de cobre	90
Figura 44 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de cobre	90
Figura 45 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de cobre.....	91
Figura 46 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de cobre em nanocelulose	92
Figura 47 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de cobre	93
Figura 48 - Solução celulose 3%	109
Figura 49 - Moinho desfibrilador	110
Figura 50 - Amostra após desfibrilação.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de concentrações de cádmio para meios aquáticos	26
Tabela 2 - Valores de cobre para diferentes tipos de recursos hídricos	28
Tabela 3 - Valores referência de zinco em recursos hídricos	30
Tabela 4 - Valores de concentração de níquel para recursos hídricos.....	32
Tabela 5 - Valores padrão de chumbo para diversos meios.	35
Tabela 6 - Valores padrão de referência para manganês.	37
Tabela 7 - Comparativo entre valores dos picos experimentais e referenciados.....	56
Tabela 8 - Comparativo entre IC obtido experimentalmente e outros estudos, assim como a fonte de celulose e qual nanocelulose foi obtida	57
Tabela 9 - Comparativo de diâmetros obtidos experimentalmente com estudos utilizando nanofibrila de celulose.....	61
Tabela 10 - Comparativo de valores para pH de carga zero (pH_{PZC})	64
Tabela 11 - Linhas de emissão e valores de limite de detecção e quantificação para cada íon metálico analisado.	94
Tabela 12 - Comparativo entre os parâmetros obtidos linearizados para os metais selecionado nos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich	94
Tabela 13 - Comparativo de parâmetros para os mecanismos de adsorção de Boyd e Weber e Morris	96
Tabela 14 - Raios atômicos dos íons metálicos	97

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

AFM – Microscópio de força atômica

CNC – *Celulose nanocrystal*

CNF – *Cellulose nanofibrils*

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DGT - Difusão em filmes por gradientes de concentração

DQO – Demanda química de oxigênio

DRX – Difração de Raio X

EDS – Detector de energia dispersiva

EPT – Elemento potencialmente tóxico

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

IC – Índice de cristalinidade

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MPT – Metal potencialmente tóxico

NCC – *Nanocrystalline cellulose*

NFC – *Nanofibrillated cellulose*

OD – Oxigênio dissolvido

pH – Potencial hidrogeniônico

PNMA – Política Nacional do Meio Ambiente

SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente

TMM – tricarbonil metilciclopentadienil manganês

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	19
2.1.	OBJETIVOS GERAIS.....	19
2.2.	OBJETOS ESPECÍFICOS.....	19
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1.	OS METAIS E A POLUIÇÃO NO AMBIENTE	20
3.2.	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA	22
3.3.	TOXICIDADE DOS METAIS	25
3.3.1.	Cádmio.....	25
3.3.2.	Cobre.....	27
3.3.3.	Zinco	29
3.3.4.	Níquel.....	31
3.3.5.	Chumbo.....	33
3.3.6.	Manganês.....	35
3.4.	CELULOSE	37
3.5.	NANOCELULOSE	39
3.6.	ADSORÇÃO	40
3.6.1.	Fatores que influenciam na adsorção.....	42
3.6.2.	Cinética de adsorção	43
3.6.2.1.	Modelo de pseudoprimeira ordem.....	44
3.6.2.2.	Modelo de pseudosegunda ordem	45
3.6.2.3.	Equação de Elovich.....	45
3.6.2.4.	Modelo de Weber e Morris	46
3.6.2.5.	Modelo de Boyd	48
4.	METODOLOGIA.....	49
4.1.	FABRICAÇÃO DA NANOCELULOSE	49

4.2.	PREPARAÇÃO DE FILMES DE NANOCELULOSE	49
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE NANOCELULOSE	50
4.3.1.	Difração de Raio X (DRX)	50
4.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura e detector de energia dispersiva (MEV-EDS)....	51
4.3.3.	Microscópio de Força Atômica (AFM)	51
4.3.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
4.4.	Determinação do pH de carga zero (pH_{pzc}).....	52
4.5.	Cinética de adsorção	53
4.6.	Determinação de metais.....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1.	FABRICAÇÃO NANOCELULOSE.....	55
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE	55
5.2.1.	Difração de raio X (DRX)	55
5.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura.....	57
5.2.3.	Microscopia de Força Atômica - AFM.....	59
5.2.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	61
5.3.	pH de carga zero (pH_{PZC}).....	63
5.4.	Cinética de adsorção	64
5.4.1.	Zinco	65
5.4.2.	Chumbo.....	69
5.4.3.	Níquel.....	74
5.4.4.	Manganês.....	79
5.4.5.	Cádmio.....	83
5.4.6.	Cobre.....	88
5.5.	Estudo comparativo dos resultados dos modelos de adsorção	93
6.	CONCLUSÃO	98
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

ANEXO I..... 109

1. INTRODUÇÃO

A qualidade de um recurso hídrico é um fator que determina sua disponibilidade para o uso, como abastecimento humano, recreação, produção de alimentos e a indústria. Seus parâmetros podem se alterar com variáveis naturais como o regime de chuvas, escoamento superficial, geologia e cobertura vegetal, assim como por atividades antrópicas provenientes de fontes pontuais e difusas de contaminação, como lançamento de efluentes, manejo dos solos, cargas contaminantes manipuladas, entre outros (BRASIL, 2022).

A mudança do uso da terra reflete diretamente na qualidade dos recursos hídricos e na ecologia da água, o aumento de áreas agrícolas e urbanas tem sido considerado um dos maiores contribuintes para o aumento de nutrientes e sedimentos em ecossistemas aquáticos (MELLO, *et al*, 2018). Principalmente as áreas urbanas, onde a diminuição de superfícies permeáveis resulta em um fluxo de pico crescente e volumes crescentes de escoamento e o aumento do descarte de esgoto urbano leva os corpos hídricos a um estado deteriorado, e de difícil recuperação (SALERNO, GAETANO, GIANNI, 2018; LUO, *et al*, 2020).

Segundo Go Associados (2020) no Brasil no ano de 2019, cerca de 73,30% do esgoto é captado, sendo apenas 56,07% tratado, resultando 43,93% despejado de modo direto em meios aquáticos. Comparando-se os indicadores obtidos pelo Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento (SNIS), no ano de 2020, o Instituto Trata Brasil comparou os parâmetros das 20 melhores cidades contra as 20 piores cidades no quesito de tratamento de esgoto, no qual os estados do Paraná, São Paulo e Minas Gerais ocupam as primeiras posições, com indicadores acima de 95,59%, enquanto na região Norte, algumas do nordeste e Rio de Janeiro se encontram entre os piores índices, com 32,31% (GO ASSOCIADOS, 2022). Tais valores têm ocasionado sérios problemas de saúde e quebras da homeostase.

Nas áreas rurais os impactos nos recursos hídricos são decorrentes do preparo inicial do solo, que inclui a limpeza da área por desmatamento, aração e gradagem. A falta de tratamento de esgoto em áreas afastadas a centros urbanos também são motivos de preocupação nas áreas rurais. Além dos efluentes, deparam-se com o descarte de contaminantes químicos e metais presentes em agrotóxicos que provocam um efeito tóxico em animais e plantas aquáticas, podendo se acumular na fauna e na flora, causando alteração no meio ambiente (NETO, FERREIRA, 2007; MISHRA, KUMAR, SHUKLA, 2020).

Fontes antropogênicas são as principais contribuintes e elementos potencialmente tóxicos (EPTs), com destaque para mineração, agricultura e indústrias (CARVALHO, BOTERO, OLIVEIRA, 2022). Na última década essas contaminações têm se tornado alvo de muitos estudos (FERRAZ, *et al*, 2018; WANG, Z., *et al*, 2018; MOORE, F., *et al*, 2019; MISHRA, KUMAR, SHUKLA, 2020; MATABANE, *et al*, 2021;) devido as consequências trazidas tanto para o ambiente quanto para os seres vivos. No ambiente aquático podem ser originados por várias fontes, podendo ser detectado na água, em organismos, e bem como nos sedimentos. Os EPTs originam-se de fontes naturais, como o intemperismo (sua principal fonte), e liberados em várias concentrações, do mesmo modo levando ao enriquecimento de metais em ambientes aquáticos (FERRAZ, *et al*, 2018; MISHRA, KUMAR, SHUKLA, 2020; CARVALHO, BOTERO, OLIVEIRA, 2022).

Um dos principais problemas relacionados aos EPTs encontra-se em seus efeitos toxicológicos e fisiológicos, pois em alguns casos existe a dificuldade na detecção dos sintomas em seu estado inicial. O contato e/ou ingestão inicial pode ocasionar em sintomas leves e até mesmo serem assintomáticos, mas com a exposição recorrente pode levar de um caso crônico para um agudo (FERRAZ, *et al*, 2018). Desse modo, é importante compreender como os EPTs se comportam em águas naturais, assim como a sua constante troca entre compartimentos e a biota. Eles podem estar disponíveis de várias maneiras, seja na forma de íons livres (hidratados), adsorvidos em partículas em suspensão, como coordenados com ligantes macromoleculares ou coloidais orgânicos ou inorgânicos, adsorvidos ou incorporados em organismos vivos, sendo sua forma química determinante para o nível de toxicidade (GONTIJO, MOTEIRO, ROSA, 2017).

A toxicidade depende principalmente de sua concentração em água. Em baixas concentrações, os elementos Al, Hg, As, Cd, Pb e Cr são considerados tóxicos, enquanto os elementos Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Co e Se, somente serão considerados tóxicos em altas concentrações. Consequentemente, é necessário a quantificação das espécies disponíveis a fim de averiguar sua disponibilidade ambiental e a há a necessidade de uma remediação para controle (GONTIJO, MOTEIRO, ROSA, 2017; CARVALHO, BOTERO, OLIVEIRA, 2022).

Desta forma, o surgimento e aprimoramento de métodos e técnicas analíticas para a medição e remoção dessas substâncias vem se destacando na questão de monitoramento ambiental, podendo ser aplicadas em pesquisas, assim como em escala industrial (PEREO, *et al*, 2018). Como exemplos têm-se a precipitação química, troca iônica, filtração por membrana,

tecnologias de tratamento eletroquímico e adsorção, cabendo analisar qual se adequará a necessidade requerida (FU, WANG, 2011; PEREAO, *et al*, 2018).

Dentre os processos citados, a adsorção é atualmente reconhecida como eficaz e econômica para a remoção e/ou tratamento de EPT, oferecendo resultados promissores. Além disso, pode ser muitas vezes reversível, na qual adsorventes podem ser regenerados por um processo de dessorção adequado (FU, WANG, 2011). Apesar de ser definida em diferentes referências bibliográficas como uma técnica (BERTOLINI, FUNGARO, 2011; FU, WANG, 2011; SILVA, *et al*, 2018; PEREAO, *et al*, 2018), a adsorção é um processo físico-químico, podendo ser determinado também como um método (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

O processo de adsorção se baseia na operação de transferência de massa, na qual é avaliado a habilidade de determinados materiais em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, viabilizando a separação dos componentes desse fluído (FOO, KY; HAMEED, B.H., 2009; NASCIMENTO, *et al*, 2014).

Determinados biopolímeros são um exemplo de substância que podem ser utilizadas para a extração de materiais presentes em fluídos, como a celulose e seus derivados, que possuem a capacidade de reduzir a concentração de metais em soluções aquosas (BRAZ, 2020). O fácil acesso ao material e o baixo custo tornam o material um atrativo, além de sua capacidade de alterações químicas no grupo funcional hidroxila, aumentando sua eficiência de remoção de cátions metálicos em solução (BRAZ, 2020).

Desta forma, o presente trabalho visa estudar e comparar a adsorção de íons metálicos em soluções aquosas utilizando filmes de nanocelulose obtidas a partir da desfibrilação por moinho super masscolloider, assim como estudar a metodologia de preparo de filmes por este material. A pesquisa teve como finalidade compreender se a celulose, em sua escala nano, pode ser aplicada como um método de monitoramento ambiental, no tratamento de águas contaminadas ou para ser aplicada com técnica analítica ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar filmes de nanofibrilas de celulose proveniente da polpa de eucalipto e sua propriedade de adsorção de íons metálicos (cádmio, chumbo, manganês, zinco, níquel e cobre), com a finalidade de analisar a aplicabilidade da celulose na adsorção de íons metálicos em âmbito de monitoramento ambiental, tratamento de águas contaminadas ou juntamente com técnicas analíticas.

2.2. OBJETOS ESPECÍFICOS

- Obter nanofibrilas de celulose a partir do Moinho Super Masscolloider;
- Produzir filmes de nanocelulose a partir da agregação das nanopartículas utilizando molde específico com posterior secagem em estufa;
- Caracterizar os filmes de nanocelulose a partir das técnicas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscópio de força atômica (AFM), Detector de energia dispersiva (EDS), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de raio X (RDX) e análise de pH de carga zero;
- Avaliar o processo de adsorção e os estudos cinéticos de adsorção dos íons metálicos selecionados.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. OS METAIS E A POLUIÇÃO NO AMBIENTE

A apreensão com problemas ambientais de pequenos e grandes proporções foi manifestada em 1960, mas sendo apenas em 1968, a partir do relatório “Limites do Crescimento”, onde foi apresentado os primeiros questionamentos acerca da degradação ambiental, feito pelo então chamado Clube de Roma (OLIVEIRA, 2012). No entanto, a primeira grande reunião realizada para discutir tais assuntos transcorreu-se em Estocolmo/Suécia em 1972, patrocinada pela Organização das Nações Unidas (ONU), sendo a primeira atitude mundial visando a preservação do ambiente diante ao avanço da sociedade e suas principais atitudes (JANUÁRIO, *et al*, 2017).

A partir de então, a repercussão foi cada vez mais intensa e percorrida pela sociedade. Juntamente à apreensão da degradação do ambiente, surgem discussões a respeito da produção e o destino correto dos resíduos urbanos, as quais têm se mostrado um problema atual e preocupante não só para o ambiente, mas para o ser humano, pois nem sempre a disposição de resíduos tem o destino correto, o que intensifica os problemas ambientais (JANUÁRIO *et al*, 2017; AKMAL; JAMIL, 2021).

O descarte irregular de resíduos domésticos, industriais e da área da saúde têm sido um dos principais problemas ambientais nos últimos anos, não havendo um plano de gestão de resíduos, e com a falta de legislações específicas rigorosas, ocasionaram o agravamento do ambiente, principalmente no que se refere a qualidade das águas (AQUINO, TONELLO, RESENDE, 2019).

Na literatura específica da área ambiental é possível encontrar diferentes terminologias para a antiga definição de metal pesado. Atualmente, têm se sugerido a utilização de definições como elementos potencialmente tóxicos e/ou metais potencialmente tóxicos (MPT). Isso é devido ao fato do termo “pesado” ser incorreto, uma vez que nem todo elemento tem elevada massa, além do fato deste termo ter a ação da gravidade associada a ele o que não condiz com a terminologia adequada. Tem-se como exemplo os íons Cu, Zn, Fe, Mn e Ni, que se enquadram em “metais pesados”, entretanto quando disponíveis nas quantidades corretas são considerados como micronutrientes para plantas e nos alimentos (OLIVEIRA *et al*, 2010).

Segundo Oliveira *et al* (2010) e Pourret e Hursthouse (2019), os metais que são considerados importantes poluentes ambientais são: As, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Sb e Zn, sendo que desses os elementos Cd, Cu, Zn e Pb são os mais perigosos, devido à toxicidade e ao potencial de acumulação no solo e águas.

Dentre todos os resíduos gerados na sociedade, a introdução de MPT em recursos hídricos e no solo ganham destaque, pois além de terem origem diversificada como no setor primário (agricultura e mineração), secundário (indústrias metalúrgicas, química, tecnológica, alimentícia, entre outras) e doméstico (esgoto não tratado). Os MPT têm características específicas, que podem dificultar sua detecção e extração do meio em que se encontram (FARIA, TONELLO, 2018).

No setor agrícola, as principais fontes de MPT envolvem fertilizantes inorgânicos e orgânicos, calagem, lodo de esgoto, águas de irrigação e pesticidas (SOUZA, MORASSUTI, DEUS, 2018). O uso desses produtos químicos se torna necessário para a finalidade de fornecimento de nutrientes e controle de pragas e doenças, com o problema de excessos e usos constantes ocasionarem no acúmulo de MPT no solo (SANTOS, 2019).

Segundo Santos (2019), os principais contaminantes metálicos encontrados em fertilizantes agrícolas são: cádmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), chumbo (Pb), molibdênio (Mo), níquel (Ni), zinco (Zn), arsênico (As), mercúrio (Hg), selênio (Se), vanádio (V) e rádio 266 (Ra).

Dentre os fertilizantes inorgânicos, os fertilizantes fosfatados são os principais em fontes de MPT, principalmente devido a concentração por Cd. Por serem produzidos a partir de rochas naturais fosfáticas, estas são fontes de poluição por MPT para o ar, solo, água e cadeia alimentar, requerendo a remoção destes metais antes de seu uso (SOUZA, *et al*, 2018; SANTOS, 2019).

Ao analisar setores da mineração e refinamento, estes envolvem uma série de emissões diferentes de MPT, variando de acordo com o tipo de extração, pois o rejeito é descartado diretamente em depressões naturais, que podem incluir áreas úmidas, levando a uma concentração maior nessas áreas (LEVCHENKO, SPIRIDONOV, KLYUCHAREV, 2019).

As minas de carvão são fontes de arsênio, cádmio, ferro, entre outros, que enriquecem o solo ao redor da região carbonífera direta ou indiretamente. A extração de ouro em mineradoras foram, e ainda são, fontes responsáveis de descarte de mercúrio. O processamento

de metais, como fundição, é responsável pela emissão de metais na forma de partículas e vapor. Os elementos arsênio, cádmio, cobre, chumbo, selênio e zinco, ao atingirem a atmosfera e reagirem com vapor de água, tornam-se aerossóis, que podem se transportar pelo vento (deposição seca) ou por meio de precipitados (deposição úmida), acarretando a contaminação de solo e/ou água (SOUZA, MORASSUTI, DEUS, 2018).

Devido a heterogeneidade das origens de MPT, os múltiplos usos da água podem ser comprometidos, pois a maioria desses metais tendem a bioacumulação, que persistem no ambiente e em determinadas concentrações são prejudiciais aos seres vivos, resultando em efeitos subletais e letais, devido a disfunções metabólicas (FARIA, TONELLO, 2018).

Deve-se ressaltar que a presença de metais em sistemas aquáticos ocorre naturalmente devido a processos geoquímicos, devido ao intemperismo de solos e rochas, mas suas concentrações têm se acentuado devido a ações antropogênicas (SANTOS, JESUS, 2014). O efeito das atividades econômicas e sociais sobre os sistemas naturais tem danificado sua disponibilidade em curto e longo prazo. Devido ao crescimento econômico e tecnológico de muitos locais, principalmente países em desenvolvimento como o Brasil, adotam-se tecnologias chamadas de *end-of-pipe* ou fim de tubo, na qual o tratamento de resíduos e efluentes é dado apenas no final do processo produtivo, consideradas tecnologias de controle, enquanto países desenvolvidos procuram adotar métodos de gerenciamento ambiental conforme sua capacidade tecnológica aumenta (ECKERT, NETO E BOFF, 2015).

No Brasil cerca de 49,1% das águas residuais são tratadas, em 2019 o percentual de esgoto não tratado representava 5,3 milhões de piscinas olímpicas despejadas na natureza (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2020). Como consequência, uma grande quantidade de material tóxico é lançada no ambiente natural, comprometendo o seu uso. A fim de atender aos padrões de qualidade e atender legislações emergentes, a concentração de MPT deve ser controlada, visto que alguns mesmo em baixas concentrações são prejudiciais (SOUZA, MORASSUTI, DEUS, 2018).

3.2. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL BRASILEIRA

Segundo Pozza e Penteado (2015), ao se abordar o tema qualidade de águas, suas características inertes devem ser sempre examinadas, da natureza física, até a química e

biológica. Suas propriedades necessitam ser mantidas dentro de determinados limites a fim de assegurar um uso adequado.

O monitoramento ambiental consiste na observação e estudo do ambiente, no qual tem seu papel enraizado no método científico. Uma série de medições e levantamento de dados específicos, busca avaliar e verificar o desenvolvimento de um recurso frente a suas modificações e se ele tem sofrido de algum impacto ambiental. Os dados e informações leva a uma melhor compreensão do problema, o que melhora as chances de tomar decisões informadas, a fim de se estimar a magnitude e avaliar a eficiência de eventuais medidas preventivas e/ou remediações a serem adotadas (ARTIOLA, PEPPER, BRUSSEAU, 2004).

Tendo em vista que o ambiente aquático é um dos mais vulneráveis em relação aos poluentes, é preciso compreender que existem dois mecanismos responsáveis por seu transporte e contaminação, a difusão e a advecção. A difusão trata-se de uma transferência de massa, onde as partículas se movem dos pontos de maior concentração para as menores, enquanto a advecção é o movimento das águas em resposta à gravidade ou forças de pressão. Desse modo, se um determinado contaminante(s) entra em contato apenas em um pequeno trecho, esse involuntariamente irá se espalhar em todo o local (POZZA, PENTEADO, 2015).

Desse modo, a necessidade do monitoramento e controle ambiental, são necessários, a fim de averiguar os impactos negativos das atividades antrópicas no ambiente aquático, e reduzir suas consequências na qualidade ambiental.

Antes de 1980, a noção de meio ambiente era restrita a ambientalistas, sendo o conceito entendido como algo restrito a florestas e matas para leigos (PEREIRA, BRITO, 2012). Havia algumas leis que eram restritas principalmente ao uso do solo, mas em 1934 houve duas implementações grandes de projetos de lei para a preservação ambiental: o Código Florestal, por meio do Decreto de nº 23.793, que impôs limite ao direito de propriedade e o Código de Recursos Hídricos de Decreto nº 24.643, conhecida como Código de Águas, que trouxe normas de conduto para o uso de água. Em 1965 o Código Florestal foi ampliado através da Lei nº 4.771 e 7.803, dando uma nova visão para as leis ambientais brasileiras (GARVÃO, BAIA, 2018). Após 1980, foi introduzida a Política Nacional do Meio Ambiente – PNMA (Lei nº 6.938/81), que traçou o desenvolvimento da legislação nacional brasileira, na qual ficou delimitado a estrutura organizacional a ser usada pelo Estado e representa um marco na proteção do ambiente (PEREIRA, BRITO, 2012).

A PNMA permitiu uma série de inovações, na qual foram definidos termos técnicos das ciências ambientais, como meio ambiente, poluição, poluidor, degradação e recursos ambientais. No art. 6º da PNMA, fica estabelecido que em todo o território nacional, o Sistema Nacional do Meio Ambiente, SISNAMA, que congrega órgãos e entidades federais, estaduais e municipais. O órgão é composto por outras estruturas principais, o Conselho de Governo (órgão superior), o CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, de caráter consultivo e deliberativo, o Ministério do Meio Ambiente (órgão central), o IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis, e o Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (Instituto Chico Mendes), com atuação executória e pelos órgãos estaduais e municipais, cuja competência seja de proteção do meio ambiente (LEUZINGER, *et al*, 2021).

A CONAMA tem como um de seus atos a criação de “*resoluções, quando se tratar de deliberação vinculada a diretrizes e normas técnicas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais*” (BRASIL, 2022). Desse modo tem-se na Resolução CONAMA nº 357/2005, que as águas superficiais doces, salobras e salinas são classificadas em treze classes de qualidade, sendo definidas a partir de um conjunto de condições e padrões de qualidade necessários ao uso preponderantes, atuais ou futuros. Na mesma resolução encontra-se definido o padrão de qualidade como sendo o valor limite eletivo como requisito normativo de um parâmetro de qualidade da água. A condição de qualidade representa a qualidade apresentada por um recurso hídrico em determinado momento para possíveis usos com segurança (BRASIL, 2005; CETESB, 2021).

Para cada classe de qualidade foram definidos padrões e condições por meio de determinadas variáveis, tais como: (1) descritiva, na qual é avaliado aspectos macroscópicos como materiais flutuantes não naturais, gosto e/ou odor, óleos e graxas, corantes, principalmente vindos de fontes antrópicas, resíduos sólidos e toxicidade; (2) quantitativos: pH, DBO, DQO, OD, substâncias orgânicas, metais totais e dissolvidos, densidade de cianobactérias, teor de clorofila, entre outros com intervalos de concentrações liberado (CETESB, 2021).

Na resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 é disposto sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão de lançamento de efluentes em corpos de água receptores, complementando e alterando a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 (MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

3.3. TOXICIDADE DOS METAIS

3.3.1. Cádmio

O Cádmio foi o elemento descoberto pelo químico alemão Friedrich Strohmeyer em 1817, cujo símbolo é Cd. É um metal de transição, cinza claro, dúctil e mole à temperatura ambiente (FERNANDES, MAINIER, 2014).

Na natureza não é encontrado em sua forma pura, mas associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo, com concentração aproximada de $0,2\text{mg kg}^{-1}$. Sua principal utilização na indústria é como anticorrosivo em aço galvanizado; são utilizados em pigmentos para plásticos o sulfeto de cádmio e o selenito, e os compostos de cádmio na manufatura de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio (ROCHA, 2009).

As principais fontes naturais na atmosfera se originam da atividade vulcânica, erosão de rochas sedimentares, fosfáticas e incêndios florestais. Quando discutido as principais fontes antropogênicas, estas incluem atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio como baterias, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos. Têm-se o cádmio sendo utilizado como constituinte natural do material processado ou consumido: metais não-ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis, cimento e fertilizantes fosfatados, nos quais suas concentrações variam largamente e dependem da origem das rochas fosfáticas (SHARMA, RAWAL, MATHEW, 2015; FERNANDES, *et al*, 2022).

Os sais de cádmio, como o cloreto de cádmio, e complexos de cádmio são solúveis em água e apresentam boa mobilidade, enquanto em sua forma não solúvel ou as adsorvidas aos sedimentos apresentam pouca mobilidade. A presença em fertilizantes, ocasiona no arraste desse elemento por intermédio da erosão aos recursos hídricos mais próximos, e o contato direto a partir da impureza do zinco em tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos libera esse elemento no ambiente (CETESB, 2021a).

O cádmio pode ser adsorvido a argila ou material orgânico e entrar na cadeia alimentar, ficando bioacumulado em plantas aquáticas, animais invertebrados, peixes e mamíferos, sendo encontrado em concentrações elevadas em moluscos e crustáceos, de 2 a 30 mg kg^{-1} (CETESB,

2021a). Desse modo o estabelecimento de padrões, Tabela 1, e o estabelecimento de medidas se mostra essencial.

Tabela 1 - Valores de concentrações de cádmio para meios aquáticos

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Água potável	0,003 mg L ⁻¹	VMP (padrão de potabilidade)	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	5 µg L ⁻¹ 50 µg L ⁻¹ 10 µg L ⁻¹ 5 µg L ⁻¹	VMP (consumo humano) VMP (dessedentação de animais) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água subterrânea	3 µg L ⁻¹	VI	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo – CETESB – DD 125/2021/E.
Águas doces	0,001 mg L ⁻¹ 0,01 mg L ⁻¹	VM (classes 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,005mg L ⁻¹ 0,04 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,005 mg L ⁻¹ 0,04 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes	0,2 mg L ⁻¹	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

VMP: valor máximo permitido; VI: valor de investigação (CONAMA)/Valor de intervenção (CETESB); VM: valor máximo. Fonte: Adaptado CETESB (2021a)

Devido a sua bioacumulação, o alimento é a fonte dominante de exposição do cádmio ao ser humano, principalmente partes internas como fígado e rins, que podem deter concentrações mais elevadas do elemento. O cádmio depois de absorvido se distribui pelo organismo, sendo encontrado ligado ao soro sanguíneo. Pessoas fumantes tem maior contato devido a fabricação do cigarro ser feita, em sua maioria, de folha que retêm o cádmio mais facilmente do que fontes animais. A meia vida deste elemento em organismos vivos pode variar, podendo chegar a 40 anos (TAVARES, 2010).

3.3.2. Cobre

O cobre é um dos elementos mais antigos a ser descoberto pelo homem, sua utilização é datada a mais de 7000 anos, e devido a sua facilidade de obtenção e manuseio, permitiu o desenvolvimento de muitas civilizações antigas, sendo ainda hoje muito utilizado. Em seu estado puro é maleável e utilizado na fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos de água quente, já em combinação com outros elementos metálicos, pode formar ligas e chapas metálicas (RODRIGUES, SILVA, GUERRA, 2012; CETESB, 2021b).

É um elemento essencial para plantas e animais quando em concentrações corretas, atuando na síntese de proteínas e hemoglobina, além de outras proteínas que contenham ferro, está relacionado também a funções metabólicas de enzimas cobre-dependentes-cuproenzimas. É um metal vermelho-amarelado, com simbologia química Cu (do latim *cuprum*), densidade $8,9\text{ g cm}^{-3}$ e temperatura de fundição de 1.084°C . (PEDROSA, COZZOLINO, 1999; MALHOTRA, *et al*, 2020).

Na natureza é encontrado principalmente na forma de minerais como sulfetos em depósitos subterrâneos, e na forma de óxidos, carbonatos, hidrossilicatos e sulfatos nas camadas superiores dos depósitos minerais, onde o ambiente é mais oxidante. Pode ser liberado naturalmente por meio de erupções vulcânicas e dispersão do vento, enquanto na sua forma elementar, não há degradação no ambiente (SILVA, *et al*, 2019; CETESB, 2021b).

Na indústria é utilizado em diversos setores com múltiplas finalidades, como indústria elétrica e eletrônica na transmissão de energia, fabricação de equipamento eletroeletrônico e aparelhos domésticos; na construção civil em coberturas, calhas, metais sanitários e fechaduras; na engenharia industrial para aparelhos na indústria química e petroquímica, entre outros (FORTUNATO, 2009).

O aumento da concentração de cobre no ambiente é dado principalmente pela ação antropogênica por meio da mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia, incinerador de resíduos, produtos utilizados como antiaderentes e fertilizantes, mas em menor escala. No ar é encontrado normalmente na forma de óxidos, sulfatos e carbonato. Dependendo do tamanho da partícula, pode ocorrer deposição seca, podendo ser arrastada pela água da chuva (FORTUNATO, 2009; CETESB, 2021b). Os valores determinados para meios aquáticos de cobre podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de cobre para diferentes tipos de recursos hídricos

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Água potável	2 mg L ⁻¹	VMP (padrão de potabilidade)	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	2000 µg L ⁻¹ 500 µg L ⁻¹ 200 µg L ⁻¹ 1000 µg L ⁻¹	VMP (consumo humano) VMP (dessedentação) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água subterrânea	2000 µg L ⁻¹	VI	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo – CETESB – DD 125/2021/E.
Águas doces	0,009 mg L ⁻¹ 0,013 mg L ⁻¹	VM (classes 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,005 mg L ⁻¹ 7,8 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,005 mg L ⁻¹ 7,8 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes	1,0 mg L ⁻¹	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

VMP: valor máximo permitido; VI: valor de investigação (CONAMA)/Valor de intervenção (CETESB); VM: valor máximo. Fonte: Adaptado CETESB (2021b).

No solo é encontrado na forma de sais, enquanto em soluções aquosas sua forma bivalente tem preferência, podendo ser encontrado monovalente se em condições fortemente redutoras. As formas solúveis comumente encontradas são Cu⁺², Cu(HCO₃) e Cu(OH), sendo sua maior parte na forma complexada ao invés de íon livre (CETESB, 2021b).

A exposição a altas concentrações de cobre, ou sua deficiência, podem causar efeitos nocivos ao ser humano (FORTUNATO, 2009). Sua exposição pode ser dada mediante da inalação, ingestão de alimentos e água ou contato dérmico. Segundo a Cetesb (2021b), a ingestão de sais de cobre pode causar vômito, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, e em alguns casos, morte. Se a ingestão se der por meio de água com altas concentrações do metal os sintomas são vômito, náusea, dor abdominal e diarreia.

3.3.3. Zinco

O zinco é um mineral essencial para o corpo humano, sendo utilizado em diversas funções fisiológicas como diferenciação celular, crescimento estatural, desenvolvimento neurológico e defesa imunológica. Sua deficiência é associada ao aumento de mortalidade, morbidade e gravidade das enfermidades infecciosas, déficit de crescimento, alterações fisiológicas e comprometimento da capacidade cognitiva (PEDRAZA, SALES, 2015).

Na natureza é encontrado em sua forma metálica brilhante, e é o 23º elemento mais abundante da Terra, sendo encontrado em todos os ambientes. Ele tem a tendência a fazer ligações com outros elementos e sua forma de entrada no substrato é dado por meio do intemperismo físico ou química da rocha matriz, podendo ser apresentado como zinco orgânico ou inorgânico, dependendo do tipo de ligação que é feita (ALEXANDRE *et al*, 2012; CETESB, 2021c).

O zinco é muito utilizado na área industrial, principalmente na fabricação de ligas resistentes a corrosão e na galvanização de produtos feitos de ferro e aço. O óxido de zinco (ZnO) é utilizado nas indústrias de borracha, tinta e cerâmica, o sulfato de zinco (ZnSO₄) tem aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres de zinco; já o cloreto de zinco é usado para preservação de madeiras e pilhas secas. Suas outras aplicações se dão na indústria farmacêutica na fabricação de bloqueadores solares, desodorantes e na preparação de produtos como xampu anticaspa, e no tratamento de micose (CETESB, 2021c).

A principal forma de emissão natural do zinco é a erosão e como material particulado na atmosfera. As principais fontes antropogênicas é a mineração, queima de carvão vegetal e outros combustíveis fósseis, produção de zinco, produção de ferro e aço, corrosão de estruturas galvanizadas, eliminação e incineração de resíduos e uso de fertilizantes e agrotóxicos contendo zinco (FORTUNATO, 2009; CETESB, 2021c).

Na atmosfera o nível de zinco é maior em áreas industriais, principalmente nas que envolvem processos de fundição. No solo seu nível de concentração é em torno de 300 mg kg⁻¹ de peso seco e no sedimento de até 100 mg kg⁻¹ de peso seco. Em recursos hídricos tendem a se depositar no fundo, com pequenas quantidades dissolvidas em água ou suspensa em partículas finas, tendo seus valores definidos conforme Tabela 3 (CETESB, 2021c).

Tabela 3 - Valores referência de zinco em recursos hídricos

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Água potável	5 mg L ⁻¹	VMP (padrão de potabilidade)	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	5000µg L ⁻¹ 24000 g L ⁻¹ 2000 µg L ⁻¹ 5000 µg L ⁻¹	VMP (consumo humano) VMP (dessedentação) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água subterrânea	1800 µg L ⁻¹	VI	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo – CETESB – DD 125/2021/E.
Águas doces	0,18 mg L ⁻¹ 5 mg L ⁻¹	VM (classes 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,09mg L ⁻¹ 0,12 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,09 mg L ⁻¹ 0,12 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes	5 mg L ⁻¹	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

VMP: valor máximo permitido; VI: valor de investigação (CONAMA)/Valor de intervenção (CETESB); VM: valor máximo. Fonte: Adaptado CETESB (2021c).

Nas quantidades corretas, o zinco é necessário para o organismo, e sua falta pode causar falta de apetite, diminuição do paladar e olfato, doenças imunológicas, cicatrização lenta, retardo no crescimento e dermatite. Ele pode ser encontrado em alimentos ricos em proteínas, e na água normalmente é decorrente a dissolução do metal em acessórios e tubulações. A exposição constante pode, normalmente, causar determinadas enfermidades podendo ser reversível se cessado o contato (CETESB, 2021c).

Quando exposto em altas concentrações pode causar efeitos mais severos a saúde. A ingestão aguda de altas doses pode provocar cólicas estomacais, náuseas e vômitos. Quando a ingestão é prolongada, durante meses, pode causar anemia, danos no pâncreas e diminuição do colesterol HDL (MAFRA, COZZOLINO, 2004).

3.3.4. Níquel

O níquel é um elemento químico classificado como metal de transição. Na crosta continental é bastante abundante, com seu uso datado a aproximadamente IV a.C, geralmente associado ao cobre devido a seus depósitos e chamado de cobre branco. Quando puro apresenta um brilho metálico cinza claro com toque dourado (ROVEDA, *et al*, 2014).

É um dos metais com mais ampla utilização, como na produção de aços inoxidáveis e de ligas especiais, tendo como resultado para consumo uma diversidade com aproximadamente 300 mil produtos para a indústria, material militar, moedas, transporte/aeronaves e em aplicações para construção civil (ANDRADE, *et al*, 2000).

Devido sua forma iônica, pode resultar em compostos inorgânicos solúveis como hidróxidos, sulfatos, cloretos e nitratos, e pouco solúveis como os óxidos e sulfetos. Em sua forma de Ni^{+2} , apresenta a formação de vários complexos (CETESB, 2022c).

O níquel pode ser encontrado no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas, sendo encontrado em todos os recursos ambientais, por meio de processos químicos e físicos, além de serem transportados biologicamente por seres vivos. Seu transporte varia conforme o tamanho da partícula e as condições meteorológicas. Partículas menores tendem a permanecer mais tempo na atmosfera e serem transportadas para outras regiões, enquanto as maiores, por força da gravidade, tendem a se depositar nas superfícies (CETESB, 2022c).

Por meio da deposição seca e úmida, erosão dos solos e rocha, lixo municipais e de efluentes industriais atingem a hidrosfera, na qual é transportado como partículas precipitadas com material orgânico em rios, nos lagos sua forma iônica se torna predominante. Sua deposição nos sedimentos é por precipitação, complexação, adsorção em argilas e agregado à biota. Não sendo acumulado por organismos aquáticos em quantidades significativas (CETESB, 2022c).

Seus limites permitidos de concentração variam com a categoria do meio aquático, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de concentração de níquel para recursos hídricos

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Água potável	0,07 mg L ⁻¹	VMP (padrão de potabilidade)	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	20µg L ⁻¹ 1000 µg L ⁻¹ 200 µg L ⁻¹ 100 µg L ⁻¹	VMP (consumo humano) VMP (dessedentação de animais) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água subterrânea	70 µg L ⁻¹	VI	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo – CETESB – DD 125/2021/E.
Águas doces	0,025 mg L ⁻¹	VM (classes 1, 2 e 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,025mg L ⁻¹ 74 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,025 mg L ⁻¹ 74 µg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes	2,0 mg L ⁻¹	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

VMP: valor máximo permitido; VI: valor de investigação (CONAMA)/Valor de intervenção (CETESB); VM: valor máximo. Fonte: Adaptado CETESB (2022c).

Devido as várias formas de se encontrar o níquel no ambiente, a exposição pode decorrer por inalação de ar, ingestão de água e alimentos ou contato com a pele. O contato com a pele pode causar dermatite, pelo uso de bijuterias e adereços que utilizam o metal. Uma via de exposição bastante comum é por meio do cigarro, que pode conter de 1,3 a 4,0µg de Ni kg⁻¹. Nos alimentos sua concentração pode variar, as médias mais altas são encontradas em legumes, nozes e oleaginosas, sendo o cacau com os níveis mais altos. Além de ser liberado quando em contato com alimentos, por meio de embalagens e utensílios de aço inox utilizados para o cozimento (CETESB, 2022c).

A exposição ocupacional é dada principalmente por conta da mineração, moagem e fundição dos minérios, que podem ser liberados a partir da poeira de compostos pouco solúveis, de aerossóis formados a partir das soluções dos compostos solúveis e de vapores de carbonila de níquel. Em casos em que trabalhadores ingeriram água contendo 250ppm, 100.000 vezes

maior que os níveis de água potável, foi reportado o surgimento de dor de estômago, alterações sanguíneas e renais. Em locais de refinarias e indústrias de processamento de níquel, foi apresentado problemas como bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões e seios nasais (CETESB, 2022c).

3.3.5. Chumbo

O chumbo constitui um metal abundante na crosta terrestre, podendo ser encontrado na sua forma livre e em associação com outros elementos. Na sua forma metálica possui uma coloração cinza-azulado, podendo ser utilizado isolado ou ligado a outros metais, juntamente com outros compostos químicos, formando principalmente óxidos. É estimado que seja utilizado em mais de 200 processos industriais diferentes, com evidência a produção de acumuladores elétricos. Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos (BRASIL, 2006; CETESB, 2022a).

Sua presença na natureza é decorrente a emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e as emissões provenientes do mar. Em sua forma metálica tem se tornado mais complexo de encontrar devido a extração intensa pelos humanos. Na atmosfera sua concentração era elevada, devido a presença de chumbo tetraetila como aditivo da gasolina, após proibição, é visto um declínio em sua concentração, mas ainda encontrado na forma particulada, sendo eliminadas por deposição seca ou úmida (BRASIL, 2006; CETESB, 2022a).

No solo sua concentração é baixa, 17 mg kg^{-1} como valor de referência qualificado (DIÁRIO OFICIAL, 2014) mas em superfícies se torna mais acentuada devido a deposição seca, e a contaminação da água ocorre principalmente por efluentes industriais, sobretudo siderúrgicas. Se analisar a concentração em águas de torneira, este será encontrado como resultado da dissolução a partir de fontes naturais e principalmente tubulações, soldas, acessórios e conexões contendo chumbo. A dissolução varia conforme fatores de pH, dureza da água, tempo de permanência da água, temperatura, cloro e oxigênio dissolvido (CETESB, 2022a).

O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo. Sua interação com matéria viva apresenta características comuns a MPT, assim como algumas peculiaridades. Prevê-se que seja introduzido no organismo humano cerca de 300 a 460µg de

chumbo, diariamente. A exposição não ocupacional ocorre principalmente por via oral, com destaque para via respiratória, enquanto na exposição ocupacional, a contaminação inalatória seria sua principal fonte (SCHIFER, JUNIOR, MONTANO, 2005).

Ao entrar em contato com o organismo, ele não sofre metabolização, sendo complexado por macromoléculas, onde é absorvido, distribuído e excretado. Cerca de 16% do chumbo ingerido ocorre em adultos, enquanto por crianças, esse percentual é de 50% por via digestiva. Ao ser ingerido apresenta uma meia vida conforme o ponto de absorção, no sangue chega a 37 dias, tecidos moles, 40 dias, nos ossos 27 anos, com destaque para esse último, onde armazena cerca de 90% a 95% do chumbo presente no corpo (MOREIRA, MOREIRA, 2004; BRASIL, 2006).

A intoxicação aguda por chumbo é rara, mas perigosa, podendo causar a morte de uma pessoa em 1 ou 2 dias. A intoxicação crônica é mais comum, podendo gerar distúrbios gastrointestinais, neuromusculares e sobre o sistema nervoso central, além de alterar a pressão arterial e afetar negativamente o fígado, sistema renal e a biossíntese da heme (SCHIFER, JUNIOR, MONTANO, 2005).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos inorgânicos de chumbo como prováveis cancerígenos para o ser humano. Portanto, limites e padrões de concentração são impostos a fim de evitar a contaminação por chumbo, conforme Tabela 5 (CETESB, 2022a).

Tabela 5 - Valores padrão de chumbo para diversos meios.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Água potável	0,01 mg L ⁻¹	VMP (padrão de potabilidade)	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	10µg L ⁻¹ 100 µg L ⁻¹ 5000 µg L ⁻¹ 50 µg L ⁻¹	VMP (consumo humano) VMP (dessedentação de animais) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008
Água subterrânea	10 µg L ⁻¹	VI	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo – CETESB – DD 125/2021/E.
Águas doces	0,01 mg L ⁻¹ 0,033 mg L ⁻¹	VM (classes 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,01mg L ⁻¹ 0,21 mg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,01 mg L ⁻¹ 0,21 mg L ⁻¹	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes	0,5 mg L ⁻¹	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

VMP: valor máximo permitido; VI: valor de investigação (CONAMA)/Valor de intervenção (CETESB); VM: valor máximo. Fonte: Adaptado CETESB (2022a).

3.3.6. Manganês

O manganês é o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo na forma de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos, permitindo sua aplicabilidade em vários setores. É um metal cinza escuro, duro e quebradiço. Em sua forma de pó, é lentamente oxidado pelo oxigênio atmosférico, chegando a ser pirofórico. Na forma sólida reagirá com o O₂ somente quando aquecido. Quando em água, se decompõe lentamente em temperatura ambiente, acelerando quando aquecido. Na presença de ácidos é bastante dissolvido, formando íons Mn⁺² (ROCHA, AFONSO, 2012).

Sua aplicabilidade é antiga, principalmente seus óxidos, encontrado em pinturas rupestres das grutas de Lascaux (França). Atualmente é utilizado principalmente na fabricação de ligas metálicas, particularmente aços, como o ferro-manganês. O restante do elemento é empregado na forma de diversos compostos. O óxido de manganês está presente em pilhas Zn-C e alcalinas. É utilizado como pigmento na indústria cerâmica, manufatura de tintas e na coloração esverdeada, rósea ou púrpura de vidros (ROCHA, AFONSO, 2012).

Devido sua extensa aplicabilidade, pode estar presente em várias biotas no ambiente. Na atmosfera sua presença pode ser notada na forma de partículas em suspensão, decorrente da erosão do solo, emissões industriais e vulcânicas, como também na queima de gasolina contendo tricarbonil metilciclopentadienil manganês (TMM). No solo, material particulado contendo Mn pode ser transportado para o ar, alterando seu estado de oxidação. Na água, pode ser encontrado na forma dissolvida e suspensa, que se modifica conforme o pH e o potencial redox do meio (CETESB, 2022b).

O manganês é um nutriente essencial em pequenas quantidades para muitos seres vivos, no ser humano é fundamental em processos reprodutivos, manutenção da estrutura óssea e funcionamento do sistema nervoso. A contaminação pelo elemento pode ocorrer de modo ocupacional ou ambiental. Na atmosfera sua concentração vem sofrendo alterações devido atividades antrópicas, principalmente o uso de aerossóis, praguicidas e fertilizantes, que refletem na concentração de Mn em solo, e somam as já existentes em água doce e salgada (RAMOS, 2013).

Apesar de apresentar pouca toxicidade após ingestão, trabalhadores expostos cronicamente apresentam sintomas como tosse, náusea, cefaleia, fadiga, perda do apetite, insônia e inflamação dos pulmões. Já a exposição a concentrações excessivas causa efeitos neurológicos e neuropsiquiátricos, em alguns casos levam a sintomas parecidos com Mal de Parkinson, denominada manganismo (RAMOS, 2013; CETESB, 2022b). Na Tabela 6 é visto os principais padrões normativos para recursos hídricos para o íon metálico de manganês. Os valores são referentes a sua forma livre ou associada.

Tabela 6 - Valores padrão de referência para manganês.

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Água potável	0,1 mg L ⁻¹	VMP (padrão organoléptico)	Portaria GM/MS 888/2021
Água subterrânea	100 µg L ⁻¹	VMP (consumo humano)	CONAMA 396/2008
	50 µg L ⁻¹	VMP (dessedentação de animais)	
	200 µg L ⁻¹	VMP (irrigação)	
	100 µg L ⁻¹	VMP (recreação)	
Águas salina	0,1 mg L ⁻¹	VM (classes 1, 2 e 3)	CONAMA 357/2005
Águas doces	0,1mg L ⁻¹	VM (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
	0,5 mg L ⁻¹	VM (classe 3)	
Águas salobras	0,1 mg L ⁻¹	VM (classe 1 e 2)	CONAMA 357/2005
Efluentes	1,0 mg L ⁻¹	VM (padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011

VMP: valor máximo permitido; VI: valor de investigação (CONAMA)/Valor de intervenção (CETESB); VM: valor máximo. Fonte: Adaptado CETESB (2022b).

Para os valores de concentração de manganês em água potável, são permitidos valores superiores ao VMP, contanto que o elemento esteja complexado com produtos químicos comprovados de baixo risco à saúde e as concentrações não ultrapasse 0,4 mg L⁻¹ (BRASIL, 2021).

3.4. CELULOSE

A celulose é um polímero natural que ao longo dos anos teve diversas aplicações e pode resultar em vários outros materiais. Suas fibras podem ser extraídas de várias fontes, dentre elas vegetais como a madeira, resíduos de processos industriais, como o bagaço da cana, e fibras vegetais (sisal, rami, algodão, juta), mas também podem ser produzidas por alguns fungos, bactérias e algas (LENGOWSKI, JUNIOR, 2019). Por ser um dos biopolímeros mais abundantes do planeta é uma excelente biomassa para o avanço de novos materiais e mais sustentáveis a partir de recursos renováveis (TORTORELLA *et al*, 2020).

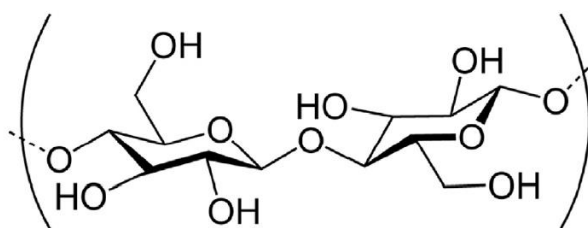
Apesar de sua vasta aplicabilidade, sua estrutura e morfologia ficou por muito tempo desconhecida. O avanço do conhecimento e das técnicas de caracterização como DRX,

microscopia eletrônica de varredura, ressonância magnética nuclear de sólidos e outros, permitiram um maior conhecimento sobre a celulose (DUFRESNE, 2017).

Os primeiros trabalhos relacionados a hidrólise ácida em plantas celulares remontam ao início do século XIX, realizado por Braconnot (KHENBLOUCHE, *et al*, 2019). Entretanto, apenas em 1838, Anselme Payen estabeleceu que todas as células vegetais constituem uma estrutura química única e usou o termo “celulose” pela primeira vez (PAYEN, 1838; KHENBLOUCHE, *et al*, 2019). Ele descobriu que quando o tecido da planta, pontas de raízes, caroços e óvulos de flores são purificados com um tratamento ácido/amônia, seguido de água, um material fibroso foi formado. Levou-se mais de 75 anos para que a fórmula básica da celulose fosse estabelecida por Willstätter e Zechmeister (HON, 1994; DUFRESNE, 2017).

A estrutura básica da celulose é apresentada por um polissacarídeo linear com longas correntes que consistem em unidades de β -D-glucopiranoose unidas por ligações glicosídicas β -1,4. A celulose é composta de 10 a 20 mil monômeros de glicose. Cada monômero contém três grupos hidroxilas, sendo um grupo primário e dois secundários, Figura 1. Devido as ligações glicosídicas equatoriais, as cadeias de celulose têm suas unidades posicionadas de modo que seus anéis adjacentes possam formar ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio do anel de um glicosil e o átomo de hidrogênio do anel anterior (DUFRESNE, 2017; BRAZ, 2020).

Figura 1 - Estrutura da celulose



Fonte: Hokkanen, Bhatnagar, Sillapää (2016)

A ligação de hidrogênio estabelecida entre os dois monômeros intramolecular e intermolecular estabelecida, existe um impedimento da rotação da estrutura, dando a característica de rigidez das cadeias de celulose e a presença de partes cristalinas na molécula. Enquanto nos locais onde apresenta ligações fracas de hidrogênio ocorre, consequentemente, uma região amorfa, existe uma parte mais hidrofílica e com acessibilidade a materiais celulósicos (BRAZ, 2020).

3.5. NANOCELULOSE

Sua produção pode ser feita *in vitro* por meio de da polimerização de β -D-Glucose substituída e por abertura do anel e desproteção. Devido sua facilidade de obtenção, o constante avanço da nanotecnologia e o tratamento mecânico ou químico da celulose levou ao desenvolvimento de uma nova subunidade de celulose em nível de nano escala, a nanocelulose (LENGOWSKI, JUNIOR, 2019).

Por definição, nanocelulose é uma nano escala, na qual pelo menos uma de suas dimensões deve ser menor que 100nm. Apenas dois materiais podem se encaixar nesses parâmetros, o nanocristal de celulose, que do inglês CNC vem de *cellulose nanocrystal*, que pode ser encontrado como celulose nanocristalina (NCC – *nanocrystalline cellulose*) ou nanowhiskers, e celulose de nanofibra (CNF – *cellulose nanofibrils*) que pode ser chamada também de celulose nanofibrilada (NFC – *nanofibrillated cellulose*) (MILLER, 2015; BRAZ, 2020).

A obtenção da nanocelulose pode ocorrer de diversas maneiras, promovendo modificações físicas, físico-químicas e químicas, resultando em alterações na sua estrutura cristalina e amorfa (BRAZ, 2020). As CNF estão em sua maior parte presentes na celulose bacteriana, na qual formam um hidro gel, ou podem ser obtidas por meio de plantas, principalmente madeiras, na qual podem ser extraídas por hidrólise, oxidação, mas essencialmente por desintegração mecânica, podendo ser auxiliado por processos enzimáticos ou químicos (MILLER, 2015; BACAKOVA, *et al*, 2019).

As CNFs apresentam uma estrutura na forma de espaguete com dimensões entre 20-300nm de largura e até vários microns de comprimento. Apesar dos materiais nano serem considerados apenas até 100nm, algumas CNFs não se enquadram. Devido as suas propriedades físico-químicas, estas possuem boa resistência, reforço e modificação de reologia (MILLER, 2015).

Nanowhiskers de celulose, nanocristais e nanobastões também são estruturas fibrosas semelhantes em diâmetros as nanofibrilas, mas geralmente mais curtas. Sua estrutura normalmente é feita por meio de hidrólise ácida da celulose, em geral utilizando-se ácido sulfúrico, mas também com ácido fosfórico ou ácido clorídrico, que vão destruir as regiões amorfas, enquanto algumas partes cristalinas de celulose permanecem intactas, como

consequência, possuem um índice de cristalinidade maior (MILLER, 2015; BACAKOVA, *et al*, 2019).

Suas características são típicas de nanomateriais, como uma área superficial alta em relação ao seu volume, alta durabilidade mecânica, como força de resistência, assim como propriedades ópticas, elétricas e químicas, como reatividade aprimorada e ajustável. Além de biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade (MILLER, 2015; TORTORELLA, *et al*, 2020).

A variedade de propriedades referente a nanocelulose a tornam uma grande candidata a vários estudos e aplicações dentro da área industrial, biológica e científica, principalmente devido à alta disponibilidade, baixo custo e serem materiais renováveis. No setor energético, podem ser encontradas algumas aplicações dentro de baterias de íon-lítio como separador poroso, e na forma de compósito com grafeno e sílica como anodo para baterias recarregáveis (BRAZ, 2020).

A nanocelulose pode ter aplicações térmicas, como isolante térmico a partir de nanofibrilas derivadas da madeira com nanopartículas de sílica, podendo ser aplicado em edifícios que tenham deficiência energética, isolamento térmico para aplicações espaciais e isolamento de dispositivos elétricos.

Por meio de estudos realizados a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi constatado que a celulose contém vários grupos funcionais como carboxílicos, hidroxil, metóxi e fenólicos, que são potencialmente ativos na ligação de metais (HOKKANEN, *et al*, 2016), permitindo sua aplicação em áreas como na adsorção de metais e remediação de ambientes contaminados e efluentes.

3.6. ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção é um dos mais comuns na natureza, e é conhecido desde o século XVIII, quando C.W. Scheele observou que substâncias porosas possuíam a característica de adsorver vapores. Estudos foram feitos para analisar mais profundamente sobre adsorção em sólidos e gases, e posteriormente, Lowitz avaliou em soluções (SILVA, 2005).

A adsorção é um processo de transferência de massa, no qual se avalia a propriedade de determinados sólidos em remover determinadas substâncias de fluídos líquidos ou gasosos, e acumular em sua superfície, viabilizando sua separação (ZOLA, 2007). Em razão dos componentes adsorvidos se concentrarem na superfície externa, quanto maior a superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção, por esse motivo, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

A espécie que se acumula na superfície do material será chamada de adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (MAJD, *et al*, 2022).

Segundo Nascimento, *et al* (2014), o processo de separação está baseado em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, o mecanismo de equilíbrio e o mecanismo cinético. O mecanismo estérico é baseado no tamanho dos poros, no qual suas dimensões características permitem apenas determinadas moléculas entrarem, enquanto outras não. O mecanismo de equilíbrio baseia-se nas habilidades de diferentes sólidos para recolher diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos que não eles mesmos. O mecanismo cinético utiliza-se das difusividades presente nos poros adsorventes.

A fixação do adsorvato pode ser separada em quimissorção ou adsorção química e fisissorção ou adsorção física. Esta é baseada principalmente na interação entre a superfície do adsorvato com o adsorvente, normalmente atribuída as forças de Van der Waals, resultando em uma interação mais fraca. Já a quimissorção, por abranger a troca ou compartilhamento de elétrons se torna mais forte, resultante de uma reação química e consequentemente uma nova ligação química (LUZ, 2012; MAJD, *et al*, 2022).

Apesar de apresentarem conceitos diferentes, os dois mecanismos não são completamente independentes, não sendo possível definir se é a interação é totalmente física ou química, podendo os dois serem classificados como princípios de adsorção física (ZOLA, 2007). De maneira geral, ainda sim é possível notar certos aspectos que distinguem uma interação da outra.

A quimissorção é altamente específica e localizada, pois a reação química irá ocorrer apenas em sítios específicos, portanto, nem toda molécula presente em solução será adsorvida, apenas as que tiverem as características para sofrerem a reação. Do ponto de vista termodinâmico, o calor de adsorção está acima de 20 kcal mol^{-1} , caracterizando reação química (LUZ, 2012; SIMS, HARMERE, QUINTON, 2019).

A fisissorção por trabalhar com interações intermoleculares, não ocorre em toda a superfície do adsorvente, se tornando inespecífica quanto a ligação. Sugere-se que as interações irão ocorrer quando as forças intermoleculares entre o adsorvente o adsorvato forem maiores que o adsorvato e o fluido. Desse modo se torna uma reação rápida e de fácil reversão, não alterando a composição do adsorvato. Além da possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (NASCIMENTO, *et al*, 2015).

3.6.1. Fatores que influenciam na adsorção

Devido a adsorção ser uma combinação entre quimissorção e fisissorção, alguns fatores irão influenciar esse processo, tais como a área superficial, propriedades do adsorvente e adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio (RÁPÓ, TONK, 2021).

A área superficial é de bastante importância, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Quanto maior a área superficial maior a capacidade de adsorção, mas muitas vezes se torna inviável, pois nem sempre implica no aumento de poros responsáveis pela adsorção (LUZ, 2012).

Um aspecto determinante da adsorção é a propriedade do adsorvente, pois a capacidade e taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico do poro, sua distribuição, seus grupos funcionais e a natureza do material precursor. Um fator limitante da adsorção é o tamanho do adsorvato, pois seu tamanho determina o transporte intraparticular, do mesmo modo que a polaridade influenciará na afinidade com o solvente ou adsorvente. Substâncias com grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc.) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos, tendo uma boa afinidade com metais (DOMINGUES, 2005; MUINDE, 2017).

No processo de adsorção, a temperatura afeta de um modo direto, principalmente a velocidade de adsorção, pois o aquecimento do sistema ocasiona um aumento da energia cinética e a mobilidade das espécies de adsorvato, provocando um aumento de difusão intrapartícula. Consequentemente a temperatura coordena uma mudança na capacidade de adsorção, e uma desobstrução de poros no interior do adsorvente (JIMENEZ, BOSCO, CARVALHO, 2004; NASCIMENTO, *et al*, 2014).

O pH irá interferir no processo de adsorção, pois determinará a carga da superfície do adsorvente, ditando qual as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. Sua intensidade irá variar conforme as cargas disponíveis na superfície do adsorvente. Um índice usado para estipular as cargas, se tende positivamente ou negativamente, é o valor requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}) (NASCIMENTO, *et al*, 2014; CHENG, *et al*, 2021).

Segundo Apeel, Ma e Rhuel (2003), para valores de pH menores que o pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; para pH maior que pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida. A importância de compreender as cargas disponíveis na superfície do adsorvente e do adsorvato irá indicar se a interação eletrostática será favorável ou não para o processo de adsorção. Principalmente se as substâncias a serem removidas se tratar de metais, pois a distribuição de cada espécie é dependente do pH, e sua variação favorece a formação de uma espécie frente a outra, que então será analisado conforme o ponto de carga zero.

3.6.2. Cinética de adsorção

Uma parte muito importante dentro do tema de processos físico ou químicos é o estudo cinético, e na adsorção, isso não seria diferente. Determinar características como velocidade do processo, constante cinética e a influência da concentração inicial, são aspectos que devem ser avaliados dentro de um estudo de adsorção (OLIVEIRA, 2016).

Segundo Nascimento, *et al* (2014), cinética de adsorção é expressa como sendo a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes para o interior do adsorvente, onde migrarão por meio dos macroporos até as regiões mais interiores da partícula. Em princípio ela pode ser conduzida por diferentes processos, tais como:

- Transferência de massa externa: transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, por intermediação de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- Difusão no poro: propiciada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;

- Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Na primeira etapa de adsorção, a concentração e agitação podem interferir na difusão acelerando o processo. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de adsorção em equilíbrio. A segunda etapa é geralmente considerada a determinante, especialmente em adsorventes microporosos. A velocidade de adsorção pode ser afetada por alguns fatores, tais como pH, temperatura, força iônica, concentração inicial do adsorvato, tamanho das partículas, distribuição e tamanho dos poros e agitação do sistema (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

O tempo de contato do adsorvente com o adsorvato tem um fator indicativo importante na cinética de adsorção, pois indicará o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (ALAQARBEH, 2021).

Os modelos de cinética química são utilizados para compreender quais são os mecanismos controladores do processo de adsorção, e podem ser descritos por uma série de modelos, nos quais por meio de suas respectivas propriedades permitem que o estudo da adsorção se torne mais específico.

3.6.2.1. Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem foi desenvolvido por Lagergren, na qual foi desenvolvida uma equação empírica que descrevia o processo cinético de adsorção em um sistema sólido-líquido (BONETTO, 2016). Sua equação pode ser escrita conforme Equação 1.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

O modelo cinético tem por característica o não compartilhamento ou troca de elétrons entre o metal e o adsorvente e considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres, descrito por um processo de fisissorção (BASTOS, 2015).

3.6.2.2. Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem é dependente da quantidade de sítios ativos na superfície do adsorvente, e assume que a etapa determinante da velocidade compreende o mecanismo de interação adsorvente/adsorvato sendo dependente das interações físico-químicas, descrevendo um processo de quimissorção (BASTOS, 2015). O processo pode ser descrito a partir da Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Linearizando a Equação 2, tem-se a Equação 3:

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

A partir da linearização é possível determinar os valores de q_e e k_2 , por meio da interceptação e da inclinação, respectivamente, da reta obtida de um gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo de pseudosegunda ordem for aplicável, a relação linear da reta deve ser próxima a 1 (OLIVEIRA, 2016).

3.6.2.3. Equação de Elovich

A equação cinética de Elovich foi desenvolvida inicialmente para estudar a adsorção de um gás na superfície de um sólido, por Roginsky e Zeldowitch. Posteriormente, o modelo baseado na equação logarítmica com o tempo foi descoberto por Elovich e seus colegas, tornando-a popular dentro da adsorção (BONETTO, 2016). Apesar de ser apropriada ao uso de adsorção de gases em superfícies sólidas, ela tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido (NASCIMENTO, *et al*, 2014). Ele pressupõe que as superfícies sólidas são energeticamente heterogêneas e a interação entre adsorvente/adsorvato e sua dessorção não poderiam interferir na cinética da adsorção em baixa cobertura (FERREIRA, *et al*, 2019).

A equação em sua forma diferencial, Equação 4, pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (4)$$

Onde: α é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β é a constante de dessorção (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa (mg g^{-1}) utilizada no tempo t ; t é o tempo.

Fazendo a integração e utilizando das mesmas condições de contorno da equação de primeira ordem, não descrita nesse trabalho, e de pseudosegunda ordem, a equação linearizada fica conforme Equação 5, considerando condições de $q=q_t$ em $t=t$ e $q=0$ a $t=0$.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha \beta t) \quad (5)$$

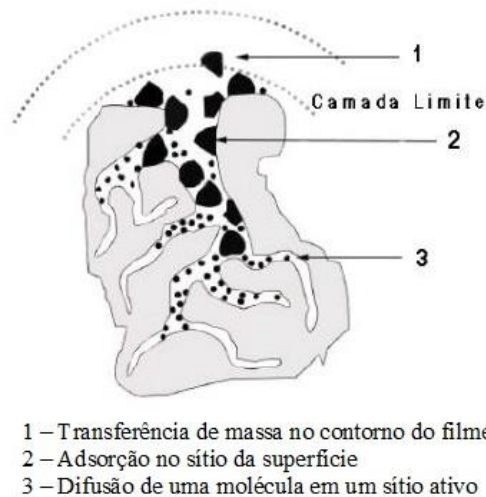
A partir do gráfico de (q) versus $\ln(t)$, a reta obtida fornecerá os parâmetros de α e β , a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente.

3.6.2.4. Modelo de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris ou modelo de difusão intrapartícula, propõe um modelo de transferência de massa externa, na qual a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade e a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

O processo de adsorção pode ser compreendido por três passos, os mecanismos são: (1) transferência de massa no contorno do filme líquido, que envolve o adsorvente; (2) adsorção no sítio na superfície, com a energia dependendo da natureza da adsorção (quimissorção ou fisissorção); (3) difusão de uma molécula em um sítio ativo adsorvativo ou por outro mecanismo de difusão na superfície do sólido. A etapa 2 normalmente é muito rápida, portanto, não deve ser a etapa limitante (OLIVEIRA, 2016).

Figura 2 - Ilustração dos mecanismos de adsorção em um sólido.



Fonte: Oliveira (2016)

Desse modo, o modelo pode ser descrito conforme Equação 6 (YAO, *et al*, 2020).

$$q_t = K_d \times t^{0,5} + C \quad (6)$$

Onde: q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min); K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); C é a constante relacionada com a resistência à difusão.

A construção de uma reta a partir do gráfico de q_t versus $t^{0,5}$ fornecerá na inclinação da reta o valor de K_d e na intersecção o valor de C . Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, quanto mais forte o valor de C , maior o efeito da camada limite. A desvantagem do modelo é não levar em consideração parâmetros importantes como porosidade e raio da partícula, e não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo pois a equação envolve $t^{0,5}$ (WANG, *et al*, 2020).

O processo não é simples, pois envolve vários segmentos de reta, cada uma representada por uma equação, correspondente a uma etapa da adsorção. O equilíbrio é sempre alcançado quando os valores de “ q ” não sofrem mudança, resultando em uma linha constante horizontal. O modelo sugere que para cada segmento de reta, é possível extrair uma informação do processo de adsorção. No primeiro segmento, se o coeficiente linear for igual a zero, ou seja, corta na origem, então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Caso contrário, se o coeficiente linear for diferente de zero, então o processo que controla a adsorção é a difusão intrafilme, cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} (OLIVEIRA, 2016; YAO, *et al*, 2020).

3.6.2.5. Modelo de Boyd

O modelo de Weber e Morris não contém certa precisão em tempos próximos a zero, pois a equação envolve $t^{0.5}$. Deste modo, não é possível determinar com precisão qual o mecanismo predomina nos estágios iniciais. Então Boyd assume que se a difusão dentro dos poros for a etapa limitante da taxa de adsorção, então os resultados podem ser expressos de acordo com a Equação 7 (NASCIMENTO, *et al*, 2014).

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{(-\pi^2 B_t)} \quad (7)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (8)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo t ; B_t é uma função matemática de F .

O valor de B_t é determinado a partir da combinação das duas equações, 9 e 10, desenvolvidas por Reichenberg (SILVA, *et al*, 2018).

$$\text{Para } F > 0,85 \rightarrow B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (9)$$

$$\text{Para } F < 0,85 \rightarrow B_t = (\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)}) \quad (10)$$

Para a aplicação deste modelo, o termo B_t do produto é calculado para cada valor de F , em seguida é construído um gráfico de B_t versus t . Se o gráfico é linear, então a inclinação é igual a B . Caso a reta originada pelo gráfico resulte em uma interceptação em zero, o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção (HOLZMANN, 2019).

4. METODOLOGIA

4.1. FABRICAÇÃO DA NANOCELULOSE

Todo o pré-tratamento da celulose e produção de nanocelulose foi feito pelo Laboratório de Papel e Celulose, localizado na Unesp Itapeva, pela prof. Dra. Daniele Goveia e colaboradores. A metodologia utilizada se encontra descrita no Anexo 1.

4.2. PREPARAÇÃO DE FILMES DE NANOCELULOSE

Para a fabricação dos filmes de nanocelulose foi utilizada uma adaptação de dispositivos plásticos, feitos de polietileno de alta densidade. Na qual foi feito aberturas com diâmetros de 25mm, a fim de possível aplicação direta em dispositivo de Difusão em filmes por gradientes de concentração (DGT), conforme pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Dispositivo adaptado para fabricação de filmes de nanocelulose



Fonte: autoria própria.

Utilizou-se material de silk como filtro, com 60 fios cm^{-2} de tecido, permitindo a remoção e secagem de maneira adequada do filme. A fim de uma homogeneização dos filmes, foi utilizado a metodologia de Magalhães e Claro (2018) para estabelecimento do cálculo da quantidade de celulose a ser usada em cada filme. Após testes, ficou estabelecido que a gramatura mais adequada para a finalidade proposta foi a de 100 g m^{-2} , a partir de uma solução

de nanocelulose a 3%. Para isso, foi utilizado da Equação 11, que determinou a quantidade de nanocelulose em relação a área e a gramatura desejada.

$$gramatura \left(\frac{g}{cm^2} \right) = \frac{massa \text{ de celulose } (g)}{área \text{ da peneira } (m^2)} \quad (11)$$

Foi realizada a adaptação da fórmula, pois na metodologia original utilizada o processo era feito utilizando-se de uma peneira mesh, nesse caso a área da peneira foi substituída pela abertura no dispositivo de 25mm de diâmetro.

A partir da massa de nanocelulose foi determinado a massa em suspensão de nanofibras necessárias levando-se em conta a concentração da solução original, conforme Equação 12.

$$massa \text{ de suspensão de celulose } (g) = \frac{massa \text{ de nanocelulose necessária } (g) \times 100\%}{teor \text{ de nanocelulose na suspensão } (\%)} \quad (12)$$

A massa determinada foi colocada no orifício do dispositivo e levado em estufa por cerca de 5h a 50°C até sua completa secagem.

Figura 4 - Secagem dos discos de nanocelulose em dispositivo adaptado



Fonte: autoria própria

Após secagem os discos foram armazenados por tempo indeterminado em béquer limpo e fechado com plástico filme de PVC para utilização.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE NANOCELULOSE

4.3.1. Difração de Raio X (DRX)

Realizou-se a Difração de Raios X em Difratorômetro de Raios X Panalytical X'Pert Powder, localizado no laboratório multiusuário de caracterização de materiais - LCMAT, na

UNESP – *campus* Sorocaba. As análises foram realizadas em temperatura ambiente, com radiação CuK α e filtro de Cu, voltagem de 45kV e corrente de 40 mA. O ângulo 2 θ de início foi de 10° e de término foi 70°.

A identificação das fases foi obtida por comparação dos difratogramas das amostras com a base de dados de PDF2 ICDD – Centro Internacional de Dados de Difração 2003 e PAN-ICSD – Base de Dados Estrutura Cristal Inorgânica PANalytical 2007 e “X’Pert HighScore Plus”, “2.2^a (2.2.1)”, 2006.

Os dados obtidos foram ajustados no software OriginPro 2021b (versão de estudante).

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado usando a Equação 13 (BRAZ, 2020).

$$CI(\%) = \frac{I_{22,2} - I_{18}}{I_{22,5}} \times 100 \quad (13)$$

Neste estudo por se tratar de uma celulose do tipo I, relaciona-se as intensidades dos picos em 2 θ = 22,5° (região cristalina) ($I_{22,5}$) e em 2 θ = 18° (I_{18}) (BRAZ, 2020; LENGOWSKI, *et al*, 2013).

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura e detector de energia dispersiva (MEV-EDS)

Utilizando-se os filmes secos, foi feita a análise da morfologia e a verificação dos elementos presentes na superfície do filme de nanocelulose por meio de um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010 com tensão de aceleração 2,5kV, pertencente ao laboratório multiusuário de caracterização de materiais - LCMAT, da UNESP – *campus* Sorocaba. Os filmes de nanocelulose foram previamente metalizados com paládio e ouro para facilitar a condutividade e melhorar a qualidade das imagens obtidas, com resolução de 5120x3840 e um tempo de varredura de 80 segundos.

4.3.3. Microscópio de Força Atômica (AFM)

As nanofibras foram previamente diluídas por 40 vezes e sonicadas por 1 minuto a 90% de potência usando o equipamento sonicador de ponta da marca UNIQUE com potência

máxima de 500watts. Na sequência, elas foram depositadas em superfície de silício e secas a atmosfera ambiente e realizadas as análises no microscópio de Força Atômica.

As amostras foram analisadas por AFM em ordem a determinar a morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas por meio do equipamento Nanosurf Easy Scan 2 Basic AFM-pattern BT02217, Nanosurf® Switzerland, em que foram usados catilevers TapA1-G (BudgetSensors®,Bulgaria) para o escaneamento das amostras, em modulo de contato.

4.3.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR tem como finalidade a determinação estrutural de substâncias através da vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. A fim de analisar as estruturas presentes entre os átomos no filme de nanocelulose foi utilizado o Espectrômetro Jasco FTIR – 410 presente no Laboratório multiusuário de caracterização de materiais – LCMAT, da UNESP – *campus* Sorocaba. Os dados obtidos foram ajustados no software OriginPro 2021b (versão de estudante).

4.4. Determinação do pH de carga zero (pH_{pzc})

O procedimento de determinação do pH_{pzc} foi baseado na metodologia de Herrera (2021). Foi preparado 10 Erlenmeyer com 50mL de solução de NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ cada. Cada amostra teve seu pH ajustado entre 2 e 12 (incremento de 2 unidades) usando ácido clorídrico e hidróxido de sódio. A temperatura do sistema foi mantida constante a 25°C .

Foi pesado e colocado em cada Erlenmeyer 6 discos de nanocelulose, com média de $0,106 \pm 0,001 \text{ g}$ de material. O sistema foi agitado durante 24h com agitação de 175 rpm em mesa agitadora. Foi medido o pH do sistema antes do início de agitação, e no final. Com os valores obtido foi feito um gráfico de ΔpH versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, no ponto em que a curva traçada cruzasse com o eixo das abscissas, o pH_{PZC} foi determinado.

4.5. Cinética de adsorção

Para o estudo cinético de adsorção, foram escolhidos os metais zinco, cádmio, chumbo, cobre, manganês e níquel. Os metais escolhidos são considerados de interesse ambiental, estando entre os metais que mais apresentam estudos de interesse ambiental (POURRET, HURSTHOUSE, 2019). Foram preparadas soluções multielementares desses elementos a concentrações de 0,1; 1,0 e 5,0 mg L⁻¹, com força iônica de 0,01 mol L⁻¹ (determinada com NaNO₃) e pH igual a 6, com ajustes feitos com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) (FARIA, 2017).

Para cada erlenmeyer foram colocados 3 discos de nanocelulose, com média total de 0,050g de adsorvente, e em seguida, submetida a agitação constante (Mesa Agitadora Microprocessada, Quimis-225M) a 145rpm por até 53h em temperatura controlada de 25°C (HERRERA, 2021).

Feito isso, foram retiradas alíquotas de 1,8mL em intervalos regulares (0, 15, 30, 60, 120, 360, 720, 1440, 2160, 3180 minutos) até que fosse possível estimar o ponto de equilíbrio e determinar o efeito do tempo sobre o processo de adsorção. Posteriormente, as amostras foram acidificadas em solução de HNO₃ (concentração final de 2% v/v) (FARIA, 2017).

4.6. Determinação de metais

A quantificação dos metais em solução foi realizada por meio de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente, utilizando ICP-OES – series 720 – Agilent, localizado na UNESP – Sorocaba.

Foram preparadas soluções multielementar padrões com concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 10,0 mg L⁻¹, com força iônica de 0,01 mol L⁻¹, assim como solução branco com força iônica. Para a leitura as seguintes linhas de emissão foram selecionadas para cada metal: zinco (213,857), chumbo (220,200), níquel (231,604), manganês (257,610), cobre (327,395) e cádmio (214,439). A partir dos resultados foram analisadas as cinéticas de adsorção tendo como concentração inicial as medidas no tempo zero.

Os limites de detecção e de quantificação das amostras foram analisados a partir de 10 leituras de branco da amostra, permitindo analisar o menor valor de concentração do analito e a menor concentração da amostra com exatidão e precisão. Os valores de LD e LQ foram calculados segundo as Equações 14 e 15 (PENHA, 2017).

$$LD = \frac{3 \times s}{a} \quad (14)$$

$$LQ = 10 \times s \quad (15)$$

Onde: s é o desvio-padrão das leituras de amostra do branco; a é a inclinação da curva analítica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. FABRICAÇÃO NANOCELULOSE

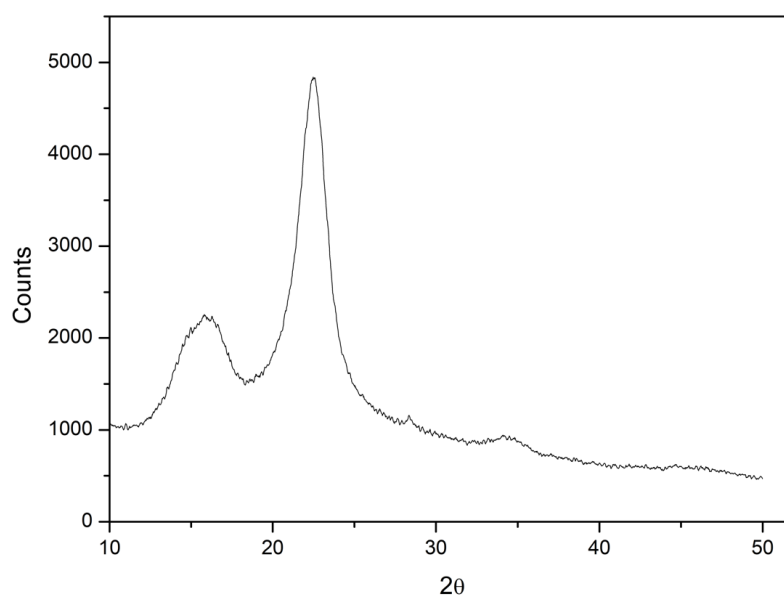
Todo preparo e fabricação da nanocelulose foi feito pela prof^a Dr^a Danielle Goveia e colaboradores na UNESP, *campus* Itapeva. Sendo enviado primeiramente em pequenas quantidades para teste, e posteriormente em grande quantidade para a execução do estudo em particular.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA NANOCELULOSE

5.2.1. Difração de raio X (DRX)

O DRX da amostra de nanocelulose, Figura 5, apresentou seus picos em 16° e $22,5^\circ$, indicando que é do tipo I, onde o halo amorfo e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ (BRAZ, 2020; LENGOWSKI, *et al*, 2013).

Figura 5 - Difratograma da amostra de nanocelulose



Fonte: autoria própria

Os picos obtidos em análise no DRX corresponderam aos valores obtidos em literatura, conforme Tabela 7. Um estudo feito por Bufalino (2014), mostra que o gráfico de DRX tem pouca alteração com a celulose *in natura*, branqueada ou em escala nano.

Tabela 7 - Comparativo entre valores dos picos experimentais e referenciados.

Valor experimental	Outros estudos
16° e 22,5°	18° e 22,5° (CNC) (BRAZ, 2020) 16,5° e 22,6° (CNF) (BUFALINO, 2014) 15° e 22,5° (CNC) (SANTOS, 2016) 16° e 22,5° (CNC) (LENGOWSKI, <i>et al</i> , 2013)

Fonte: Autoria própria

Segundo Lengowski, *et al* (2013), a proporção entre as regiões cristalinas e amorfas determinam o índice de cristalinidade (IC) da celulose, que em conjunto da orientação dos domínios cristalinos e amorfos influenciam nas propriedades mecânicas das fibras de celulose.

O valor do pico amorfo, I_{18} , da amostra foi de 1584, e para o pico cristalino, $I_{22,5}$, foi de 4842, o que resultou em um índice de cristalinidade (IC) de 67,3%. Comparando-se o valor obtido com estudos de referência (NAVARRO, 2011; LENGOWSKI, *et al*, 2013; BRAZ, 2020), percebe-se que o IC varia conforme a origem da celulose e quanto ao tratamento utilizado na amostra, quanto maior o aumento desse parâmetro, maior a resistência dos materiais (BUFALINO, 2014).

O índice de cristalinidade (IC) obtido neste estudo está dentro dos parâmetros vistos, que podem variar de 54% a 94%. Bufalino (2014), fazendo uso do Moinho microfibrilador modelo Super Masscolider (Masuko®), obteve em suas amostras valores em torno de 72 a 77%, variando conforme a espécie utilizada, *C. goeldiana*, *B. parinarioides*, *P. gigantocarpa*, *E. grandis*. Tal comparativo pode ser visto conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Comparativo entre IC obtido experimentalmente e outros estudos, assim como a fonte de celulose e qual nanocelulose foi obtida

Valor experimental	Outros estudos	Fonte da celulose	Referências
67,3%	69,1%	Coco – CNC	Machado (2011)
	82,53%	Kraft de <i>Eucaliptus</i> spp. - CNF	Lengowski, <i>et al</i> (2013)
	77,27%	Bagaço de cana - CNC	Santos (2016)
	73%	<i>C. Goeldiana</i> *	Bufalino (2014)
	68%	<i>B. paranarioides</i> *	
	74%	<i>P. gigantocarpa</i> *	
	72%	<i>E. grandis</i> *	
	80,64%	<i>Pinus sp.</i> - CNF	Lengowski (2016)
	64,62%	Fibras do mesocarpo de açai - CNF	Braga (2019)
	75%	α -celulose sigma - CNC	Braz (2020)

Fonte: Autoria propria. * CNF

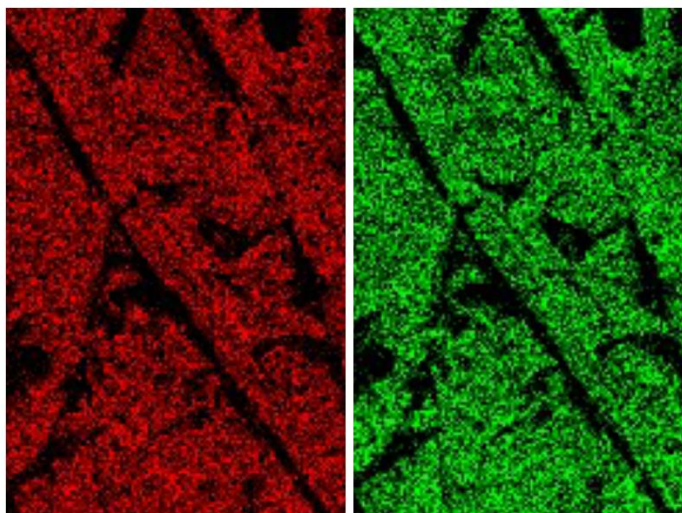
O IC de um material lignocelulósico irá determinar as propriedades mecânicas do material, pois a partir do valor obtido é possível inferir se o material é mais ou menos denso, visto que quanto mais cristalino é o material, menos espaço vazio este terá em sua estrutura, devido principalmente a associação do IC aos domínios amorfo e cristalino (SOUZA, 2021).

O alto grau de cristalinidade está associado ao mecanismo de obtenção da nanocelulose, na qual durante a desfibrilação mecânica, o processo faz com que as microfibrilas se desfaçam em partes cristalinas mais curtas e com alto grau de cristalinidade (VIJAYAN, PRABHU, 2022).

5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura

Foi utilizado do MEV para mapeamento da amostra em diferentes regiões e com variação de aumento das imagens. Utilizou-se da quantificação do EDS para avaliar a composição da amostra conforme visto em Figura 6.

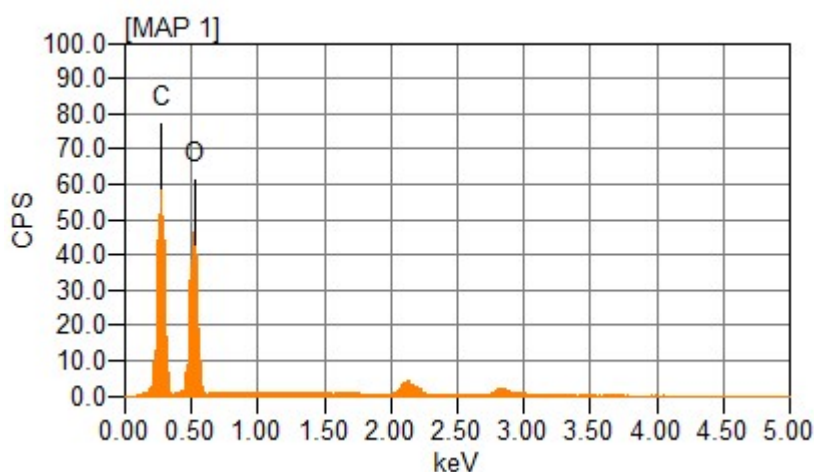
Figura 6 - Composição da amostra de nanocelulose, em verde composição de oxigênio e em vermelho de carbono



Fonte: autoria própria

Observa-se que a amostra em sua composição é composta basicamente de carbono e oxigênio, o que confere com a estrutura básica da celulose, podendo averiguar que não houve a contaminação da amostra durante processo de fabricação e preparo dos filmes. O conteúdo semiquantitativo dos elementos nas amostras pode ser visto na Figura 7.

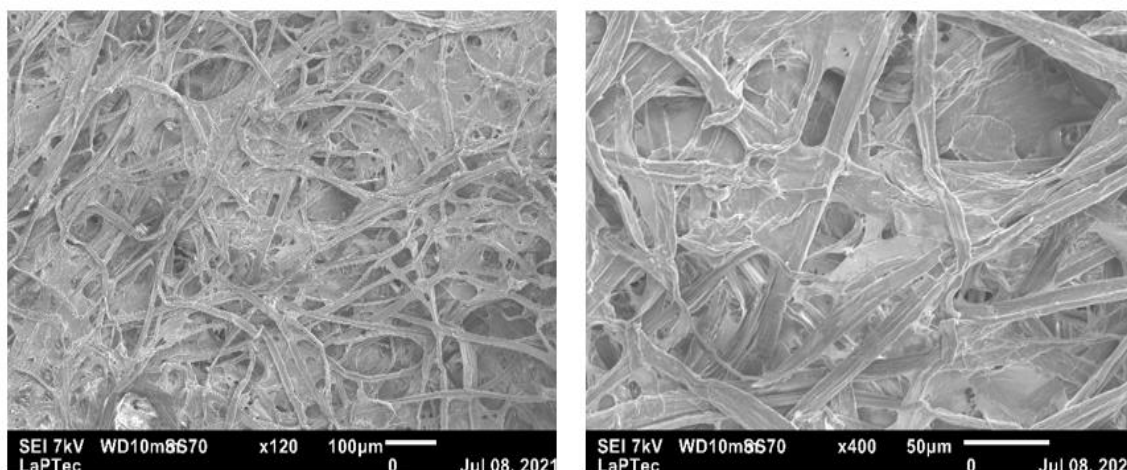
Figura 7 - Porcentagem de elementos em amostra analisada via EDS



Fonte: autoria própria

Na Figura 8 é possível observar a caracterização do MEV feito em uma pequena parte do filme de nanocelulose, ambas são do mesmo filme com ampliações diferentes, na imagem a esquerda tem-se a ampliação de 120x e na direita uma ampliação de 400x.

Figura 8 - MEV da celulose, na esquerda com aumento de 120 X e direita com 400 X



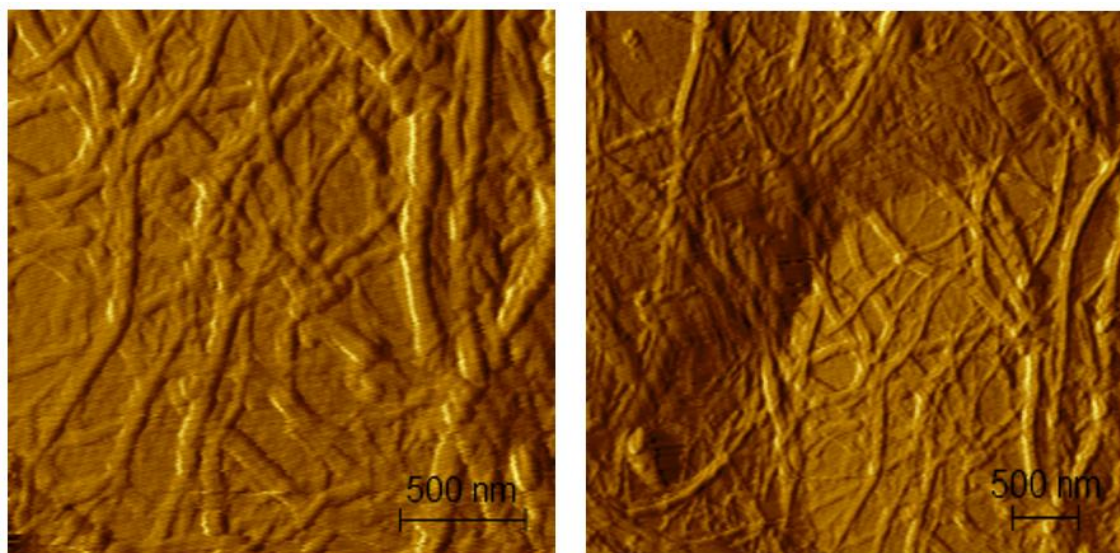
Fonte: autoria própria

Foi possível notar que se tem as nanofibras com um comprimento mais longo, com diâmetros estreitos formando um emaranhado, o que caracteriza a nanocelulose como nanofibra ao invés de nanocristal, cujo comprimento é menor, se assemelhando a cristais. Observando a Figura 11, foi possível notar que a desfibrilação causou o rompimento da estrutura original da celulose devido ao cisalhamento de partes da estrutura, o que é previsto dentro do uso de moagem para a obtenção de nanocelulose.

5.2.3. Microscopia de Força Atômica - AFM

A microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para calcular o diâmetro das fibras de nanocelulose, conforme Figura 9. Foi observado que as estruturas se encontravam com aspecto parecido as imagens do MEV, no qual foi possível ver o emaranhado de fibras, uma sobreposta a outra.

Figura 9 - Imagem AFM da nanocelulose



Fonte: autoria própria

A média de espessuras das nanofibras foi realizada pelo software image J 1.52a, em um total de 50 nanofibras. Os valores obtidos foram de 100nm a 177nm com média de 131,8nm e um desvio padrão de 17,4nm. Alguns aspectos podem influenciar no tamanho das nanofibrilas obtidas, como o pré-tratamento realizado na amostra, assim como a fonte da celulose, que pode alterar o tamanho final da estrutura obtida. Comparando-se os diâmetros obtidos com outros estudos, foi possível notar que este encontra-se acima da média encontrada.

Para BRAZ (2020), foi obtido uma média de $9,99 \pm 2,58\text{nm}$, com máxima de 22nm, valendo ressaltar que a nanocelulose em particular foi obtida a partir de hidrólise ácida. Para Lengowki (2016), o diâmetro médio foi de 22,28nm para a nanocelulose branqueada, e 15,32nm para a não branqueada.

Na Tabela 9 encontram-se valores obtidos em outros estudos a partir da mesma técnica aplicada nesta pesquisa, a fim de comparar os resultados obtidos.

Tabela 9 - Comparativo de diâmetros obtidos experimentalmente com estudos utilizando nanofibrila de celulose

Valor experimental	Referencial	Obtenção	Referência
131,8 ± 17,4nm	20 a 40nm 65 a 70nm 60 a 70nm 24nm	<i>C. Goeldiana</i> <i>B. paranarioides</i> <i>P. gigantocarpa</i> <i>E. grandis</i>	Bufalino (2014)
	22,28nm	<i>Pinus sp.</i>	Lengowski (2016)
	30 a 100nm	Resíduos de papel	Wang, Li, Zhang (2013)
	9,0 – 170nm (48±45nm)	Kraft branqueada de eucalipto	Qing, <i>et al</i> (2013)
	50 ± 40nm	<i>Eucalyptus</i>	Mirmehdi, <i>et al</i> (2018).

Fonte: autoria própria

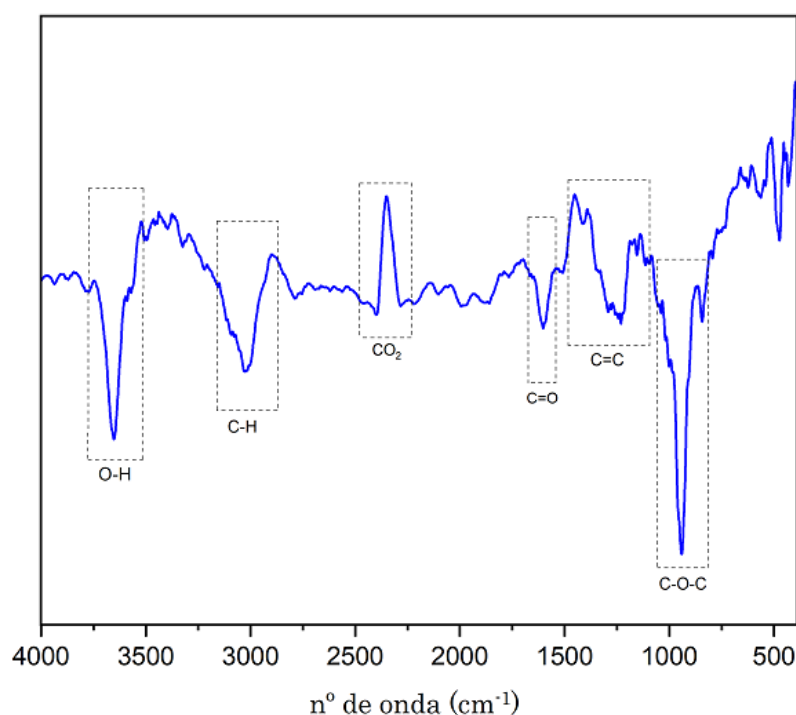
Comparando-se o valor obtido neste estudo em relação ao de referência que fizeram uso de moínho para a produção da nanocelulose, foi observado um valor acima da média, entretanto valores acima podem estar associados a quantidade de grupos hidroxilas livres na superfície. Os valores podem variar principalmente em relação ao processo de isolamento utilizado e à natureza das fibras vegetais empregadas.

5.2.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise por FTIR é importante devido a caracterização de substâncias a partir de sua estrutura, pois ao formarem moléculas, os átomos geram vibrações que variam conforme sua estrutura, composição e o modo de vibração, o que permite uma análise mais detalhada da amostra em estudo.

Os dados obtidos foram processados e analisados pelo software OriginPro® e pode ser analisado na Figura 10.

Figura 10 - Análise de FTIR da nanocelulose



Fonte: autoria própria

Iniciando a análise do gráfico em ordem decrescente de nº de onda, foi possível notar um primeiro pico mais acentuado logo no início, associado aos grupos funcionais hidroxilas que tendem a formar ligações de hidrogênio, justificado pelas bandas características com picos entre 3220 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , que representam vibrações de estiramento da ligação O-H (BRAZ, 2020).

A absorção referente ao estiramento simétrico da ligação C-H pode ser verificada pela banda aproximada em 2900 cm^{-1} (BUFALINO, 2014; BRAZ, 2020). O terceiro pico verificado não é usual de aparecer em FTIR de nanocelulose, sendo correspondente ao grupo CO_2 , que tende a aparecer em bandas em torno de 2340 a 2400 cm^{-1} (LIAO, *et al*, 2002). A presença desta substância pode estar associada a leitura base do branco não ter eliminado sua presença, durante a fabricação da nanocelulose ou a decomposição da amostra, mesmo esta não apresentando aspectos.

O pico na banda de 1600 cm^{-1} está relacionado a vibrações de estiramento das ligações C=O, que é atribuída aos grupos éster-urônicos e acetil das hemiceluloses ou as ligações éster do grupo carboxílico da lignina (BUFALINO, 2014).

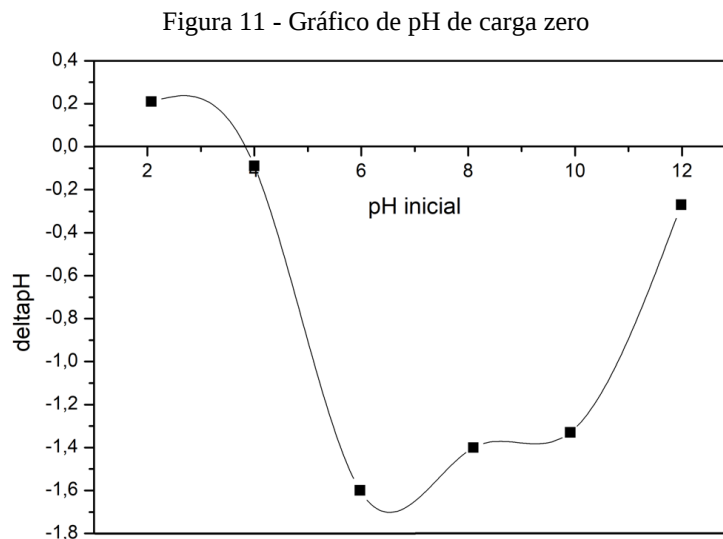
Entre 1440 e 1100 cm^{-1} ocorrem picos que retratam a deformação axial de C=C dos anéis aromáticos da lignina. Por fim, a banda localizada próximo aos 1000 cm^{-1} , está

relacionada a vibrações de estiramento da ligação C-O-C nas ligações glicosídicas β -1,4 (BRAZ, 2020). As bandas obtidas são condizentes com estudos feitos em celulose e nanocelulose (QING, *et al*, 2013; LENGOWSKI, *et al*, 2013; BUFALINO, 2014; BRAZ, 2020), não sendo observado variação durante a redução para escala nano.

5.3. pH de carga zero (pH_{PZC})

O pH de carga zero irá representar o valor de pH na qual a carga superficial total, interna e externa, dos locais positivos é igual à dos negativos no adsorvente. Por meio do valor de pH_{PZC} , é possível determinar o melhor pH para os estudos de adsorção e a caracterização do comportamento de protonação-desprotonação das superfícies, a fim de avaliar os mecanismos de adsorção e qual a facilidade do adsorvente em adsorver íons (HERRERA, 2021).

O gráfico com os valores de pH inicial e suas variações de pH durante a análise podem ser visto conforme Figura 11.



Fonte: Autoria própria

Com a construção dos valores de pH obtidos, foi observado que o momento em que há o cruzamento com o eixo das abscissas é em torno do pH 3,8. Segundo Ahmed e Ahmaruzzaman (2016), a dinâmica do pH_{PZC} são três: $\text{pH}_{\text{solução}} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, tem-se uma superfície carregada positivamente; quando $\text{pH}_{\text{solução}} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, a carga da superfície é carregada negativamente, e neutra quando $\text{pH}_{\text{solução}} = \text{pH}_{\text{PZC}}$.

De tal modo, para soluções com pH acima de 3,8, a superfície ficará carregada negativamente, favorecendo a adsorção de íons positivos; para pH abaixo de 3,8, o favorecimento será de íons negativo, visto que a superfície ficará carregada positivamente. O conhecimento e determinação do pH de carga zero é de suma importância na adsorção, a fim de otimizar o processo.

Apesar de sua importância, foram encontrados poucos estudos na qual o teste de pH_{PZC} , fora realizado em nanocelulose. Os valores encontrados podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparativo de valores para pH de carga zero (pH_{PZC})

Valor experimental	Valor de outros estudos	Fonte
3,8	4,1	Azeez, <i>et al</i> (2020)
	3,1	Đorđević, <i>et al</i> (2016)
	5,4	Abdelaziz, <i>et al</i> (2022)
	5,25	Adejumo, <i>et al</i> (2020)

Fonte: autoria própria

O valor de pH de carga zero encontra-se de acordo com as fontes consultadas, e a variação desses valores pode ser oriunda da metodologia de obtenção da nanocelulose, assim como parâmetros estabelecidos durante as respectivas metodologias.

5.4. Cinética de adsorção

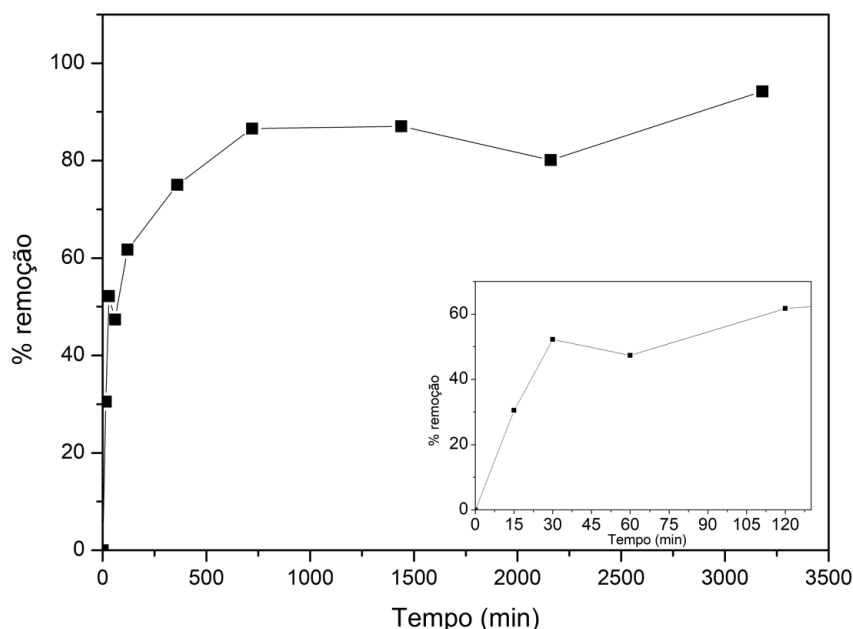
A fim de avaliar, inicialmente, os metais que irão responder mais adequadamente a adsorção com nanocelulose, foi realizado o teste com solução multielementar e três concentrações diferentes (0,1; 1,0 e 5,0 mg L^{-1}). Os resultados obtidos para as concentrações mais baixas (0,1 e 1,0 mg L^{-1}) não foram satisfatórios a ponto de ser possível a aplicação de modelos cinéticos de adsorção, sendo possível apenas para a concentração de 5,0 mg L^{-1} .

Em análise geral, a aplicação de modelo de pseudoprimeira ordem não se encaixou para todos os metais, visto que a presença de $\ln$ em sua equação resultou em valores de “q” negativos, ou até mesmo com “erro”, havendo a construção de linearizações parciais. Foi aplicado de modo satisfatórios os modelos de pseudosegunda ordem, Weber e Morris, Elovich e Boyd. Primeiramente foram analisados os parâmetros de modo individual para cada elemento, posteriormente comparado em relação a todos em conjunto.

5.4.1. Zinco

O estudo se iniciará com os modelos cinéticos aplicáveis ao íon metálico de zinco, mas primeiramente foi analisado o tempo de equilíbrio, na qual o íon Zn^{+2} , em solução com pH = 6, força iônica de 0,01M foi deixado em contato com o adsorvente, a nanocelulose. O efeito do tempo de contato é apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Adsorção do Zn^{+2} em solução com nanocelulose em função do tempo, destaque para os tempos iniciais.

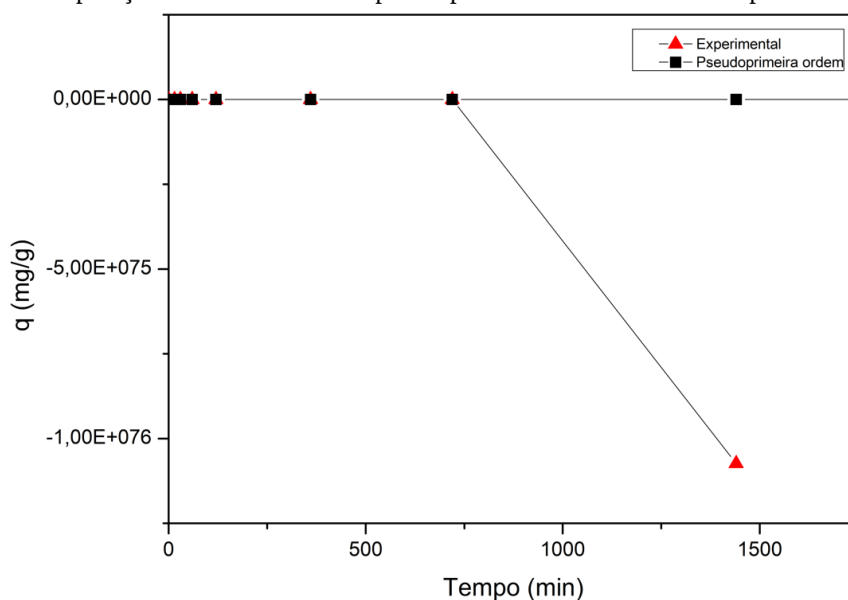


Fonte: autoria própria

Foi possível verificar que a remoção aumenta rapidamente nos primeiros 120 min do ensaio, com adsorção de concentrações menores até 500 min, atingindo o equilíbrio em 720 min de adsorção. Nos primeiros 15 minutos, cerca de 30% dos íons metálicos foram adsorvidos, chegando a aproximadamente 50% em 30 minutos. Após 60 minutos de experimento, foi observado uma redução da remoção do íon, para aproximadamente 47%, o que pode indicar uma pouca mudança na adsorção durante o intervalo de 30 a 60 minutos. Voltando a aumentar até atingir o equilíbrio com aproximadamente 87% de remoção.

Foi aplicado no estudo da adsorção de zinco com nanocelulose os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e a equação de Elovich. O modelo pseudoprimeira ordem não correspondeu bem aos resultados obtidos, conforme Figura 13.

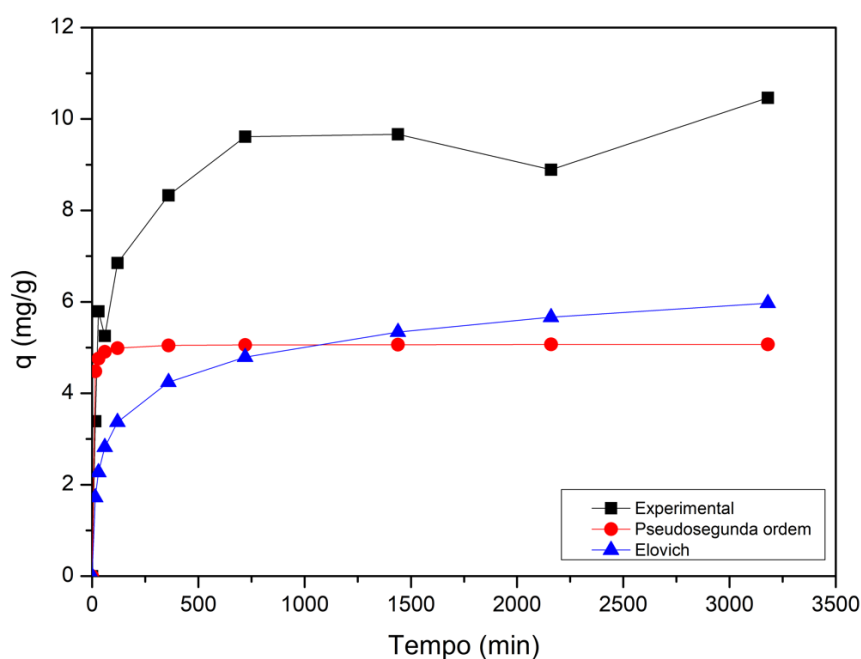
Figura 13 - Comparação modelo cinético de pseudoprimeira ordem e valores experimentais de zinco



Fonte: autoria própria

A não aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem no estudo cinéticos em questão indica que o processo não é controlado por difusão externa e independe da concentração de adsorvato. Pode-se concluir que não se trata de um mecanismo de fisissorção. Desse modo deve ser analisado outros métodos a fim de compreender qual modelo cinético melhor se aplica, conforme Figura 14.

Figura 14 - Cinética de adsorção do íon metálico zinco

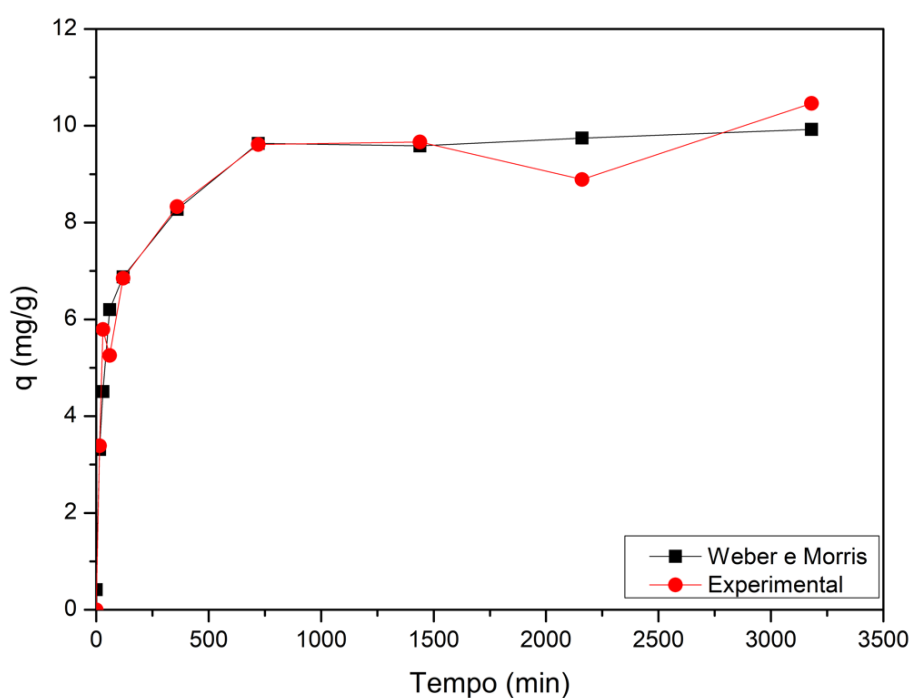


Fonte: autoria própria

Avaliando os modelos em comparação, foi possível observar que no início do experimento, todos se encontraram com parâmetros próximos ao experimental, com exceção do modelo de Elovich que logo nos primeiros instantes “foge” aos parâmetros estabelecidos. O modelo de pseudosegunda ordem se aplicou de modo adequado aos valores iniciais, indicando uma fixação do tipo de quimissorção.

Analisado o tipo de fixação estabelecido entre o zinco e a nanocelulose, foi necessário estabelecer o mecanismo de adsorção. Na Figura 15, pode-se observar o modelo de difusão proposta por Weber e Morris. O gráfico mostra que há uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais, indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção.

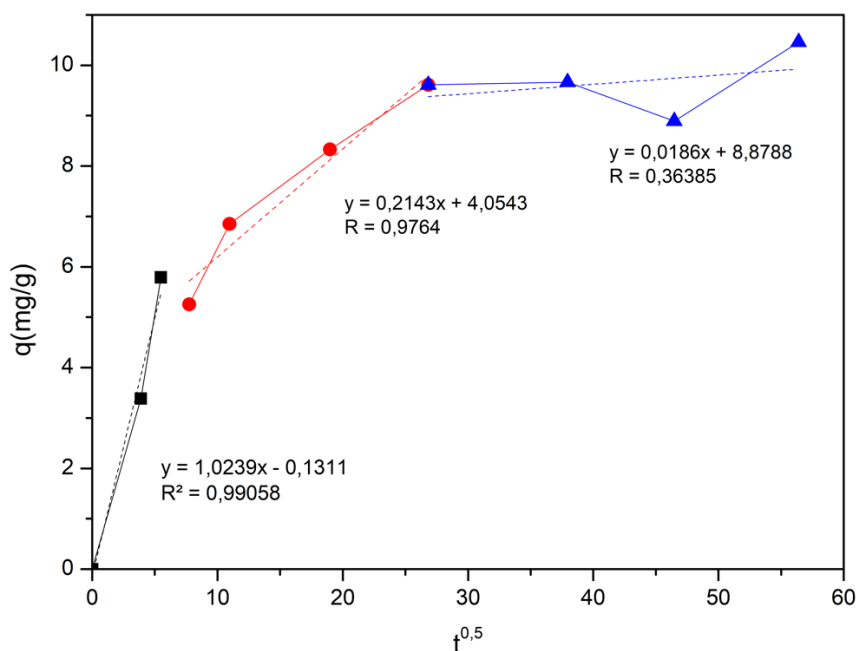
Figura 15 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de zinco



Fonte: autoria própria

O modelo de Weber e Morris se baseia na análise por segmentos de reta, conforme Figura 16, na qual cada mecanismo do processo de adsorção pode ser descrito por um segmento da reta. A partir de cada segmento foi possível extrair uma informação sobre o mecanismo de adsorção.

Figura 16 - Segmentos de reta que descrevem o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

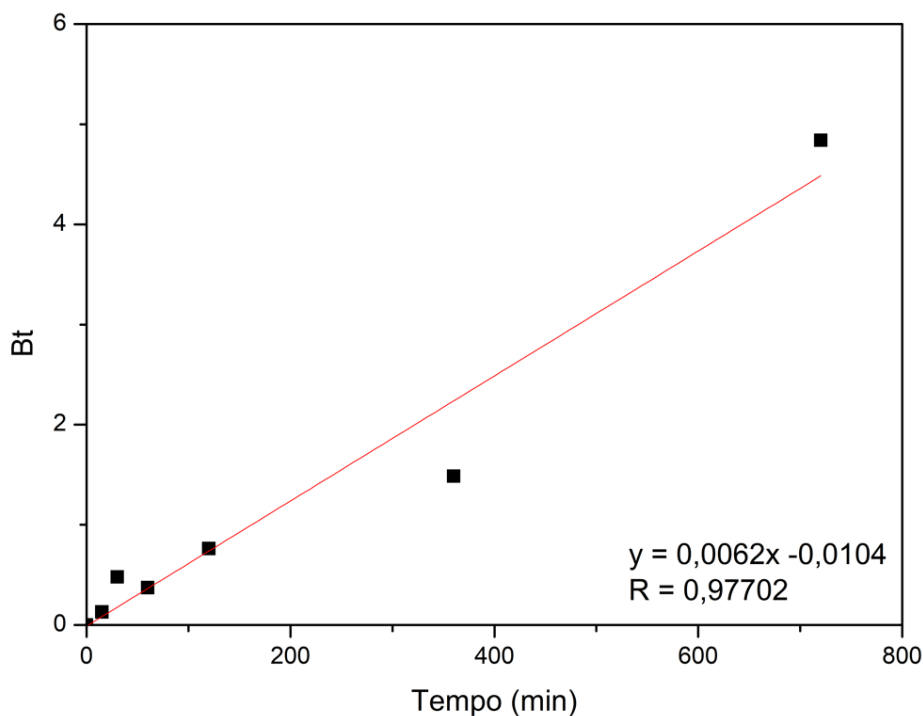


Fonte: autoria própria

O primeiro segmento de reta se apresentasse um coeficiente linear igual a zero indicaria que a difusão intraporo controla o processo, e ao analisar a equação da reta, notou-se que este apresenta um coeficiente próximo a zero (0,1311), mas indicando que a adsorção ocorre por meio de uma difusão intrafilme. Entretanto, o modelo de Weber e Morris não se apresenta favorável para tempos próximos de zero, pois $t^{0,5}$. A diminuição de K_d durante as análises indicam que há uma diminuição da difusão intrapartícula, característico de um processo que está entrando no equilíbrio.

Na Figura 17 foi possível observar a aplicação do modelo de Boyd a adsorção de zinco com nanocelulose. Não foi analisado a aplicação do modelo para todos os tempos, pois para os tempos de 1440 e 3180 minutos não foi possível calcular B_t , então foi analisado apenas até o tempo de 720 minutos.

Figura 17 - Aplicação do modelo de Boyd a adsorção de zinco



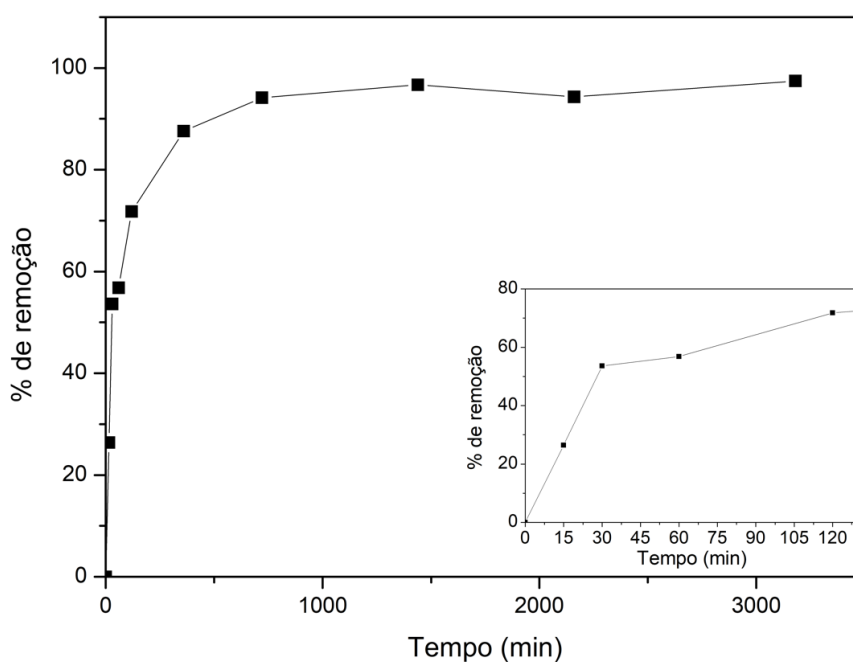
Fonte: autoria própria

Pode-se observar que segundo o modelo de Boyd, para todo o processo o mecanismo de adsorção não foi do tipo intraporo, o coeficiente linear é próximo de zero, indicando uma discrepância para com os resultados obtidos no modelo de Weber e Morris, mas devido a limitação referente ao tempo no modelo, pode-se dizer que o mecanismo se inicia como intraporo, alterando-se para intrafilme ao longo da adsorção.

5.4.2. Chumbo

A análise feita em relação ao chumbo apresentou resultados satisfatórios de adsorção apenas para a concentração de 5,0 mg L⁻¹. Para as concentrações de 0,1 e 1,0 mg L⁻¹ foi apresentado uma remoção de no máximo 30%, mas em questões de massa de adsorvato removido da solução, chegando em no máximo 0,03g, o que foi considerado como insatisfatório devido a pequena remoção. Portanto, a remoção de íons metálicos de chumbo em relação ao tempo de contato para a adsorção de uma concentração de 5,0 mg L⁻¹ pode ser vista na Figura 18.

Figura 18 - Porcentagem de remoção do chumbo em função do tempo, com destaque para os tempos iniciais.

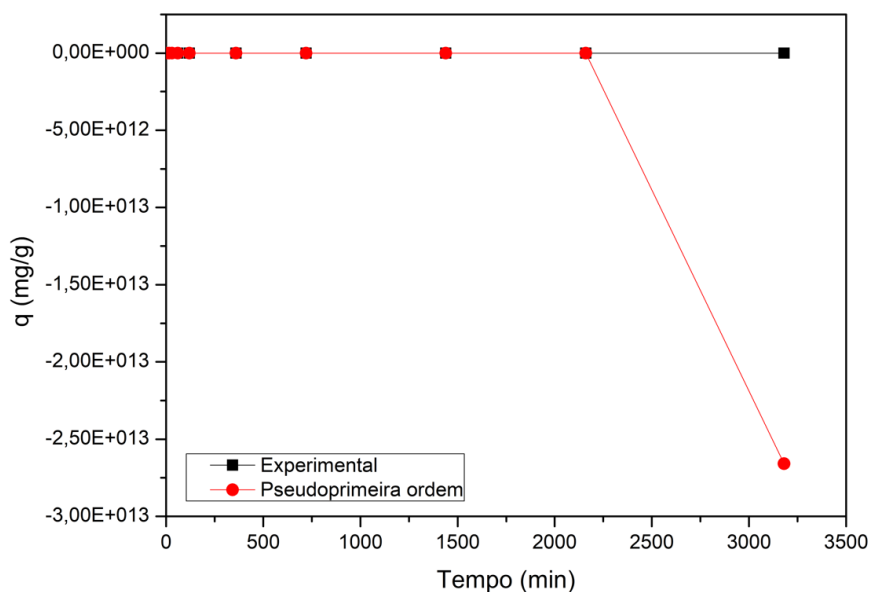


Fonte: autoria própria

Notou-se que nas duas primeiras horas de experimento a maior parte dos íons disponíveis em solução foram adsorvidos mais rapidamente, e as taxas de remoção menores foram até cerca de 720 min, onde o equilíbrio foi atingido. Na primeira hora de experimento houve aproximadamente uma remoção de 60% de íons disponíveis, chegando a 71% com 2h de contato. No equilíbrio há uma estimativa de remoção de 95% de todo o íon disponível.

Na Figura 19 foi visto a aplicação do modelo de pseudoprimeira ordem aplicado a adsorção de chumbo. Apesar de aparentar uma certa concordância entre os resultados, os valores obtidos estão acima do esperado, não indicando a aplicabilidade do modelo, consequentemente, indicando que não se trata de uma adsorção de interação de fisissorção.

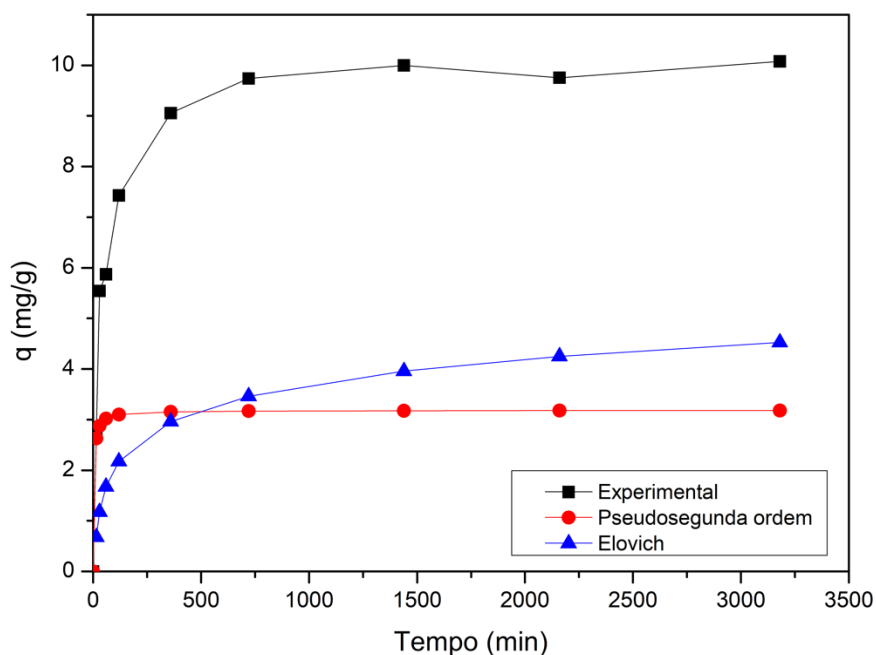
Figura 19 - Comparativo entre modelo de pseudoprimeira ordem e adsorção experimental do chumbo



Fonte: autoria própria

Visto que o modelo de pseudoprimeira ordem não respondeu positivamente aos resultados esperados, foi analisado a aplicação do modelo de pseudosegunda ordem e o modelo de Elovich, ambos caracterizando um mecanismo de quimissorção, conforme Figura 20.

Figura 20 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de chumbo a nanocelulose



Fonte: autoria própria

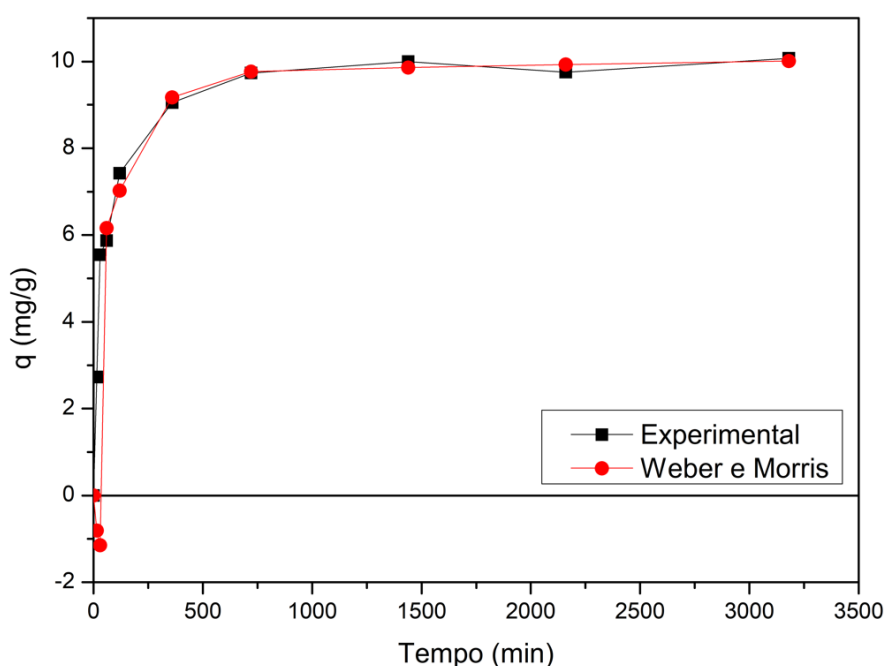
Dentre os dois modelos, o que melhor apresentou valores correlatos em relação ao experimental foi o modelo de pseudosegunda ordem, onde os valores iniciais se aproximam em

comparação com o de Elovich, de todo modo, a adsorção dos íons de chumbo pode ser classificada como quimissorção.

O modelo de Weber e Morris aplicado aos valores experimentais mostraram boa concordância, indicando que o modelo explica bem o mecanismo de adsorção ocorrido no ensaio, conforme Figura 21.

O modelo de Weber e Morris, que analisa o tipo de mecanismo que predomina a adsorção em análise pode ser visto na Figura 21, e pode-se observar que este apresentou uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais, indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção.

Figura 21 - Mecanismo de adsorção de Weber e Morris na adsorção de chumbo

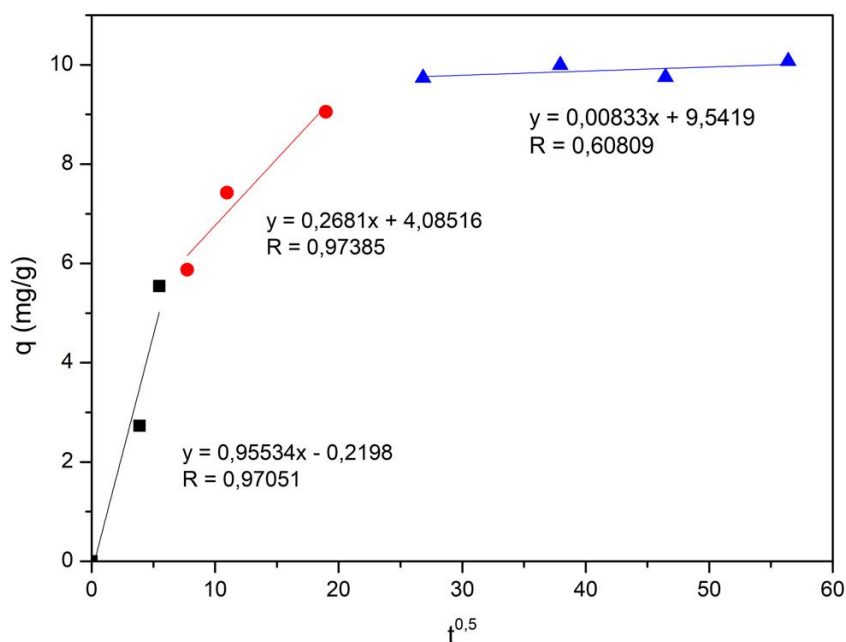


Fonte: autoria própria

Notou-se que para os tempos compreendidos entre 0 e 30 minutos, os valores obtidos de Weber e Morris não se enquadraram com os obtidos experimentalmente, indicando que para o início da reação, este não correspondeu de modo adequado ao mecanismo de adsorção do chumbo com a nanocelulose. A análise por segmentos de reta de Weber e Morris pode ser vista na Figura 22.

Como o esperado para os valores iniciais o modelo de Weber e Morris não se aplicaram adequadamente aos valores obtidos experimentalmente para os tempos iniciais entre zero e 30 minutos. Para os valores tempos posteriores o modelo mostrou uma concordância entre os valores obtidos. Os segmentos de reta característicos do modelo podem ser vistos na Figura 25.

Figura 22 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de chumbo em nanocelulose

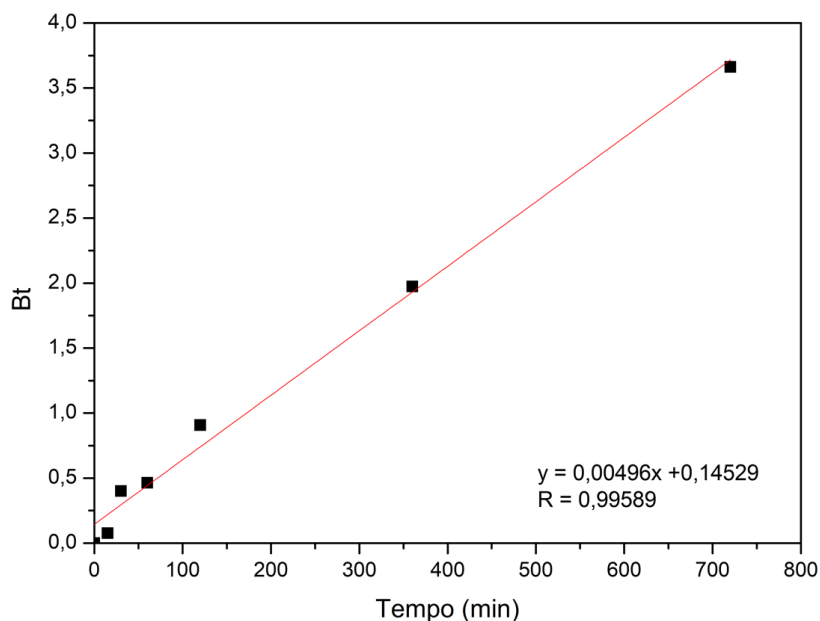


Fonte: autoria própria

O primeiro segmento de reta apresentou um coeficiente linear diferente de zero, indicando que o processo que gerenciou a adsorção durante o ensaio foi do tipo difusão intrafilme. O decaimento do valor de K_d indica uma diminuição da adsorção ao longo do tempo, característico da estabilização e chegada do equilíbrio. A diminuição dos valores de K_d indicam que a difusão está diminuindo a sua velocidade de adsorção, caracterizando o equilíbrio da adsorção.

Para a construção do gráfico do modelo de Boyd, não foram usados os tempos finais, por motivos de impossibilidade de cálculo do valor de B_t , analisando apenas até o tempo de 760 minutos, conforme Figura 23.

Figura 23 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de chumbo



Fonte: autoria própria

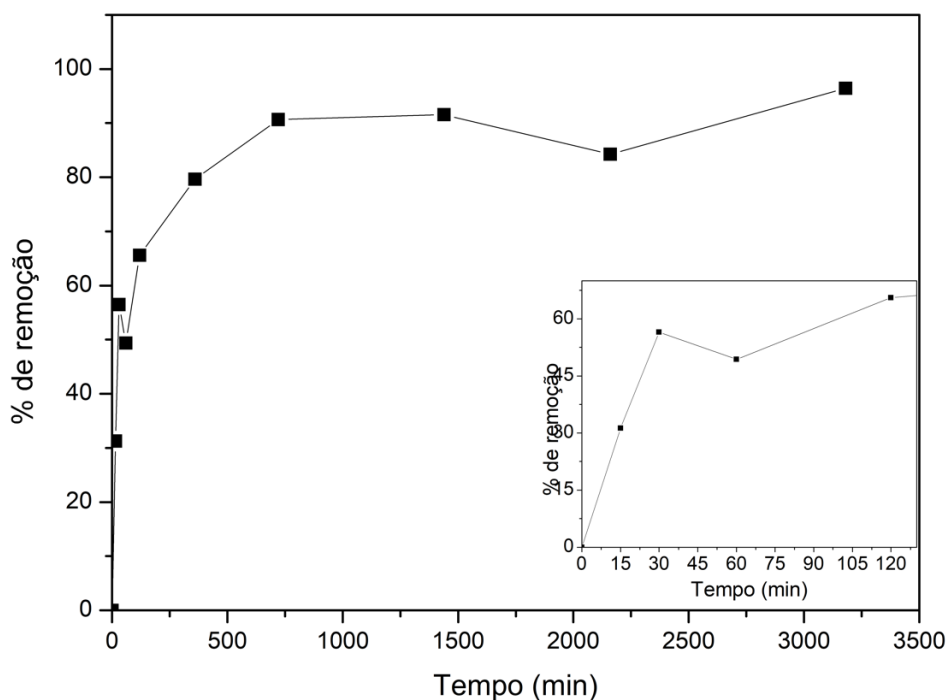
Se na construção do gráfico de B_t versus tempo, este apresentar uma reta ou se passar pela origem, mecanismo de difusão é intraporo. Portanto, analisando os resultados obtidos por Weber e Morris e de Boyd, foi possível compreender que inicialmente um mecanismo de intraporo regeu para os tempos iniciais de até 30 minutos, e depois caracterizado como intrafilme ou difusão externa, conforme Weber e Morris.

Analisando a regressão linear obtida, notou-se que o coeficiente linear foi diferente de zero, caracterizando uma difusão diferente da intraporo, indicando que o transporte externo governa a difusão, coincidindo com as características obtidas pelo modelo de Weber e Morris.

5.4.3. Níquel

O estudo envolvendo a adsorção de níquel apresentou resultados satisfatórios apenas para as concentrações de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, para as mais baixas não foi possível a adsorção de massas consideráveis. A porcentagem de adsorção em relação ao tempo de contato pode ser vista na Figura 24.

Figura 24 - Porcentagem de remoção de níquel em função do tempo de contato, com destaque para os tempos iniciais

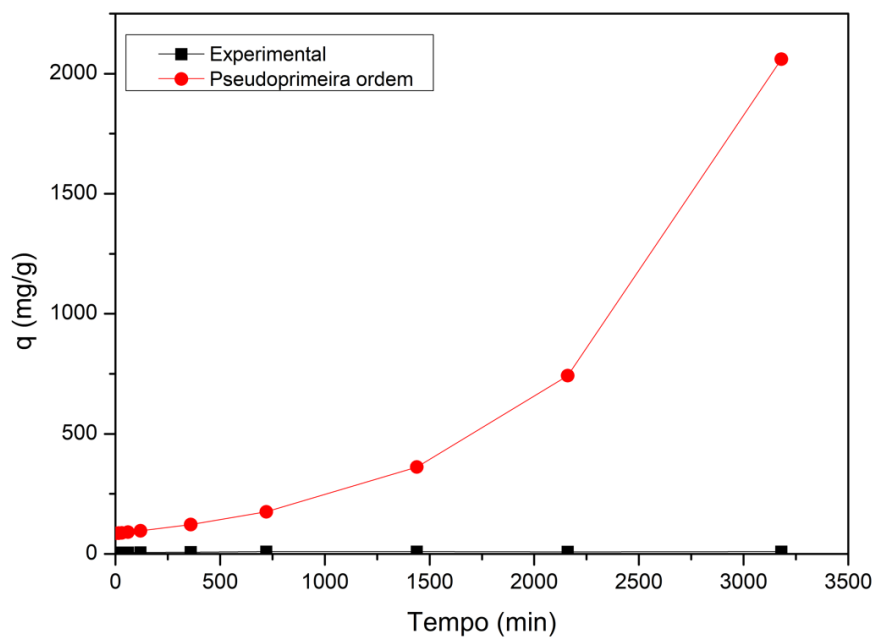


Fonte: autoria própria

Na primeira hora do experimento foi possível notar que aproximadamente 50% de todo o metal foi adsorvido. Como visto em outros metais, houve uma adsorção maior em 30 minutos, 56,4%, entretanto houve um decaimento para 60 minutos, para 49%. É possível que esse fenômeno tenha ocorrido por conta da competição entre os íons pelo adsorvente, pois em alguns metais isso aconteceu enquanto para outros não. Após a primeira hora, a adsorção ocorreu de modo mais lento, sendo removido cerca de 10% entre cada intervalo de tempo, até o tempo de 720 min, onde o equilíbrio foi estabelecido, e uma com uma remoção média de 90%.

O modelo de pseudoprimeira ordem pode ser visto na Figura 25, e foi possível notar que este não correspondeu de modo adequado aos valores obtidos experimentalmente, indicando que o mecanismo não se enquadra nos parâmetros e definições estabelecidos pelo modelo.

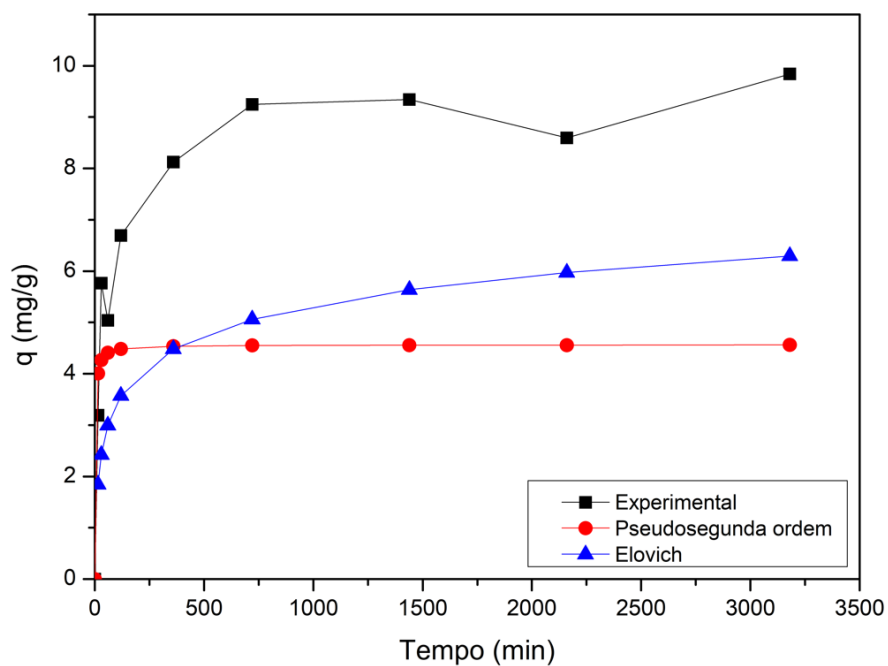
Figura 25 - Modelo de pseudoprimeira ordem aplicado a adsorção de níquel



Fonte: autoria própria

Como se possível observar, este modelo não se aplica aos resultados obtidos. Comparando os outros modelos analisados, Figura 26, o modelo de pseudosegunda ordem apresentou resultados compatíveis para os tempos iniciais com os valores experimentais.

Figura 26 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de níquel a nanocelulose

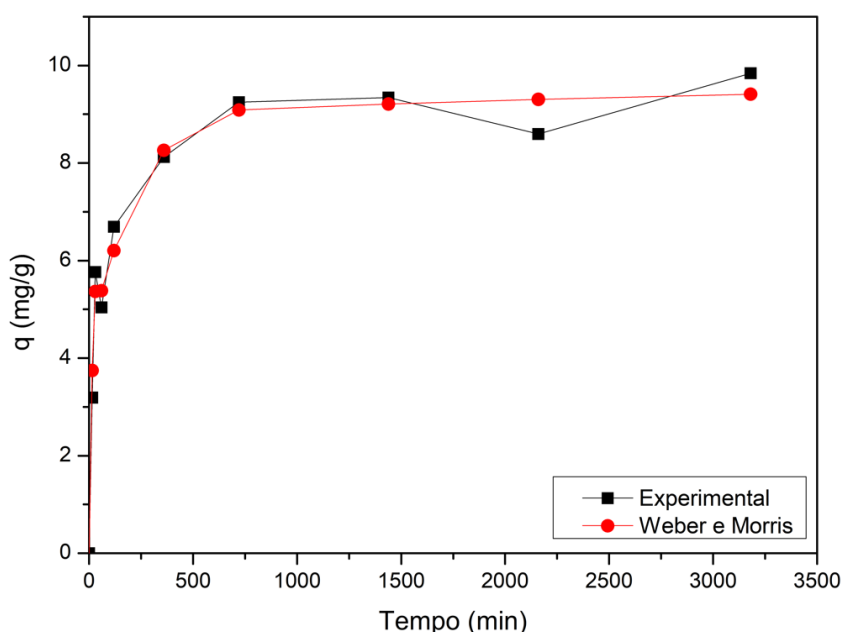


Fonte: autoria própria

A partir da análise dos modelos, notou-se que o modelo de pseudosegunda ordem se aplica muito bem apenas ao início do ensaio realizado, mas a partir de 60 minutos, ele seguiu com valores inferiores ao obtidos experimentalmente, indicando uma adsorção do tipo quimissorção.

O mecanismo de adsorção proposto pelo modelo de Weber e Morris apresentaram valores adequados ao obtido experimentalmente, conforme Figura 27.

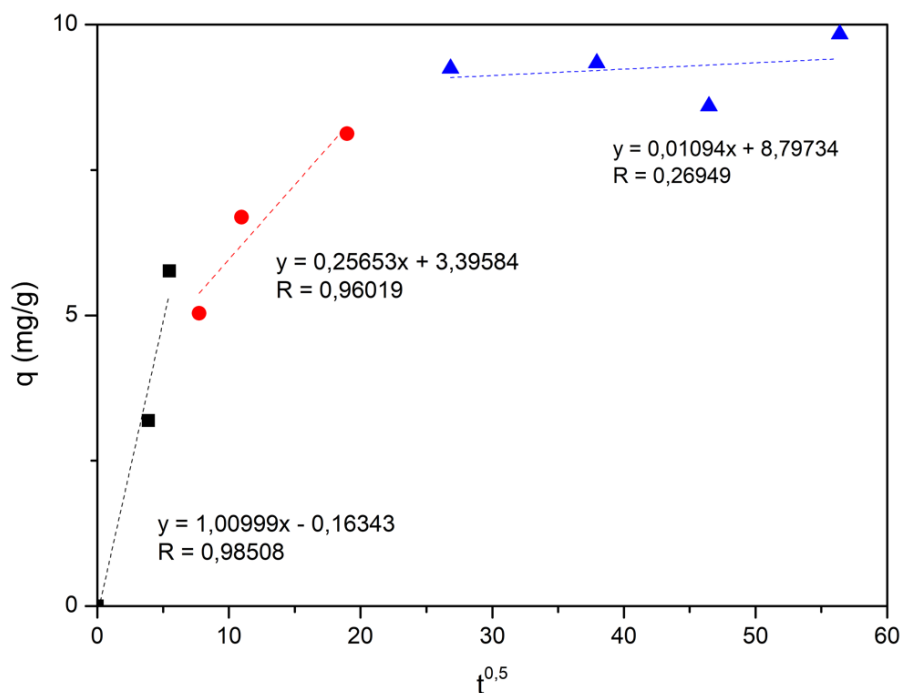
Figura 27 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de níquel



Fonte: autoria própria

Na Figura 28 foi observado a evolução do mecanismo de adsorção, onde a diminuição do valor de K_d indica uma diminuição na taxa de adsorção, caracterizando o atingimento do equilíbrio. O valor de C diferente de zero, não passa pela origem, o que pode indicar que o mecanismo de adsorção determinante foi do tipo intrafilme, com a espessura atribuída ao coeficiente linear, em mg g^{-1} .

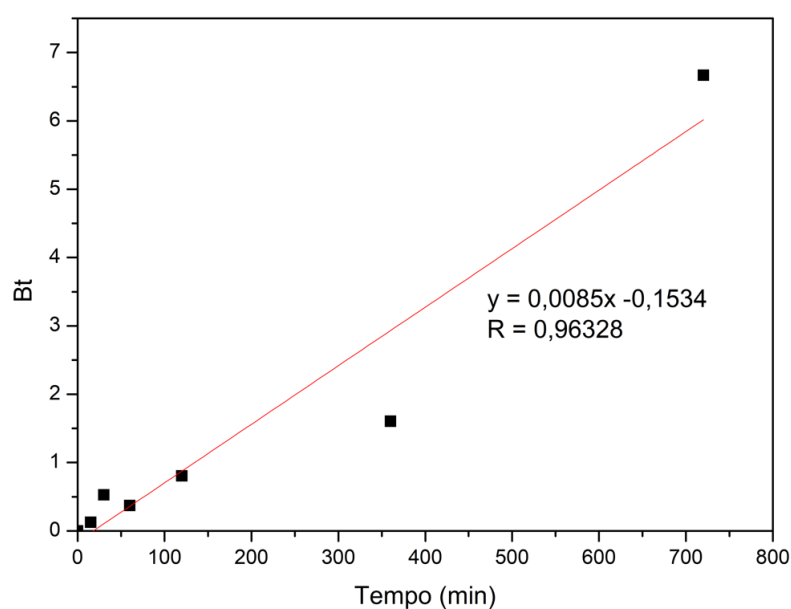
Figura 28 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de níquel em nanocelulose



Fonte: autoria própria

O modelo de Boyd foi analisado a fim de compreender o mecanismo para os tempos iniciais, próximos de zero. Os valores de B_t não foram possíveis de serem determinados para os tempos de 1440 e 3180 minutos, portanto para a construção do gráfico, foram utilizados os intervalos de tempo de 0 a 720 minutos, conforme Figura 29.

Figura 29 - Modelo de Boyd para adsorção de níquel



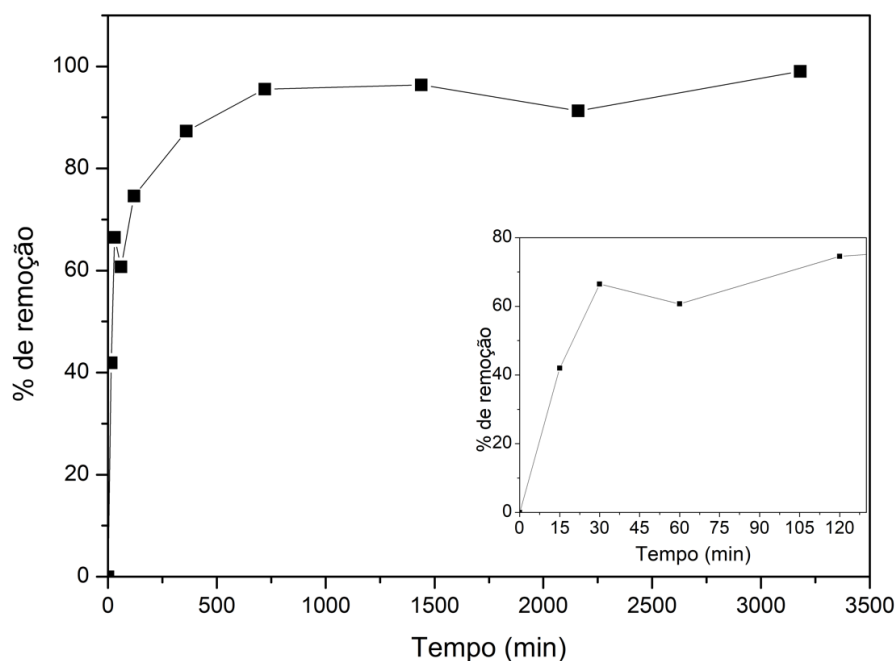
Fonte: autoria própria

Se a construção do gráfico resulta em uma reta que passa pela origem, então poderia ser determinado que a difusão intraporo é controladora do processo, entretanto, o coeficiente linear foi diferente de zero (0,1534), podendo compreender que o mecanismo que regeu a adsorção não foi do tipo intraporo.

5.4.4. Manganês

A remoção de íons metálicos se mostrou positiva quanto a remoção em nanocelulose apenas para a concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, para as mais baixas, de $0,1$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ os valores adsorvidos não se mostraram promissores. A porcentagem de remoção em relação ao tempo de contato pode ser vista conforme Figura 30.

Figura 30 - Porcentagem de remoção do manganês em função do tempo de contato



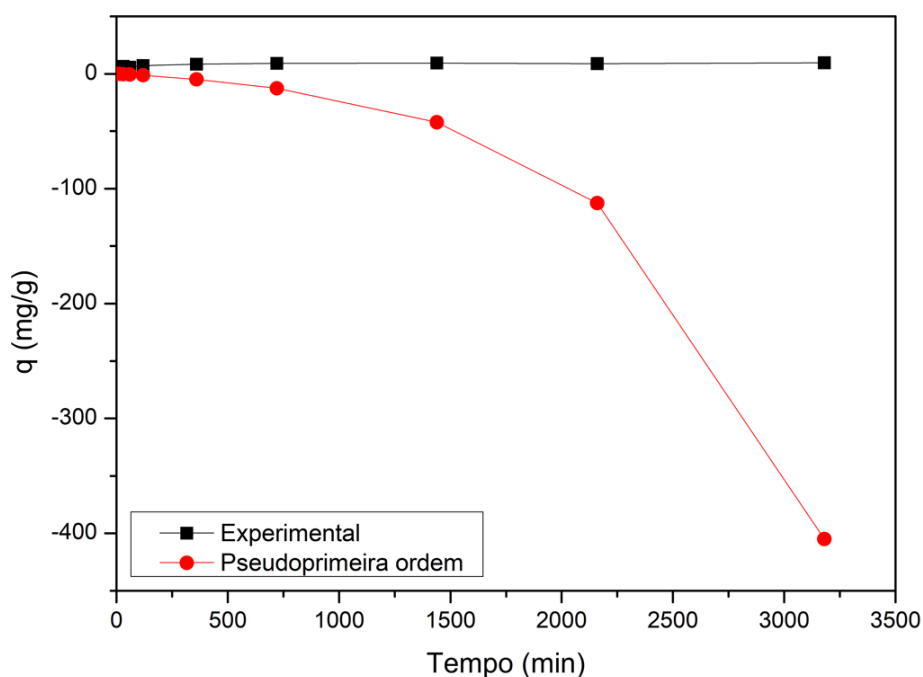
Fonte: autoria própria

Notou-se que nos primeiros momentos do ensaio a maior parte dos íons metálicos foram adsorvidos, nos primeiros 15 minutos aproximadamente 42% foram retirados da solução, passando para quase 70% nos primeiros 30 minutos. Para 60 minutos foi visto uma redução para 60% de metal adsorvidos, o que pode indicar a competição de íons metálicos que ocorrem na solução multielementar. Após a primeira hora a adsorção continua ocorrendo, mas de modo

mais lento, atingindo o equilíbrio em 720 minutos, com uma adsorção média de 97%, chegando na última alíquota medida a um valor de 99% de metal removido.

O modelo de pseudoprimeira ordem foi calculado e seu gráfico pode ser visto na Figura 31. Com os valores obtidos referente a q_t , notou-se que este não se aplica ao modelo experimental em estudo, indicando que a adsorção não pode ser classificada como do tipo de fisissorção.

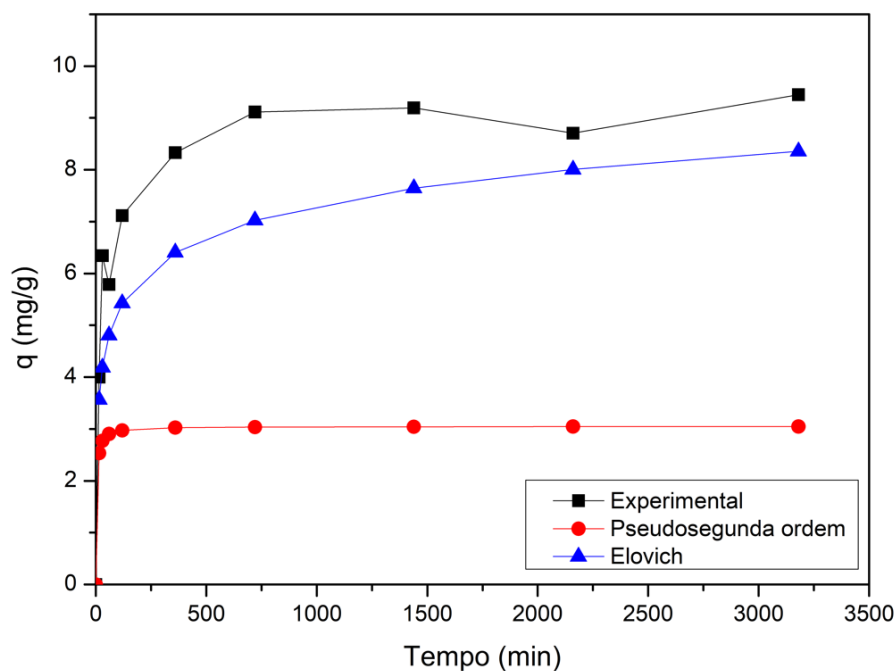
Figura 31 - Modelo cinético de pseudoprimeira ordem aplicado a adsorção de manganês



Fonte: autoria própria

Como o esperado com base nos resultados dos modelos cinéticos anteriores, o modelo de pseudosegunda ordem apresentou valores correlatos e significativos em relação ao modelo cinético de adsorção, que pode ser visto na Figura 32, onde foi comparado com os valores obtidos pelo modelo de Elovich.

Figura 32 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de manganês

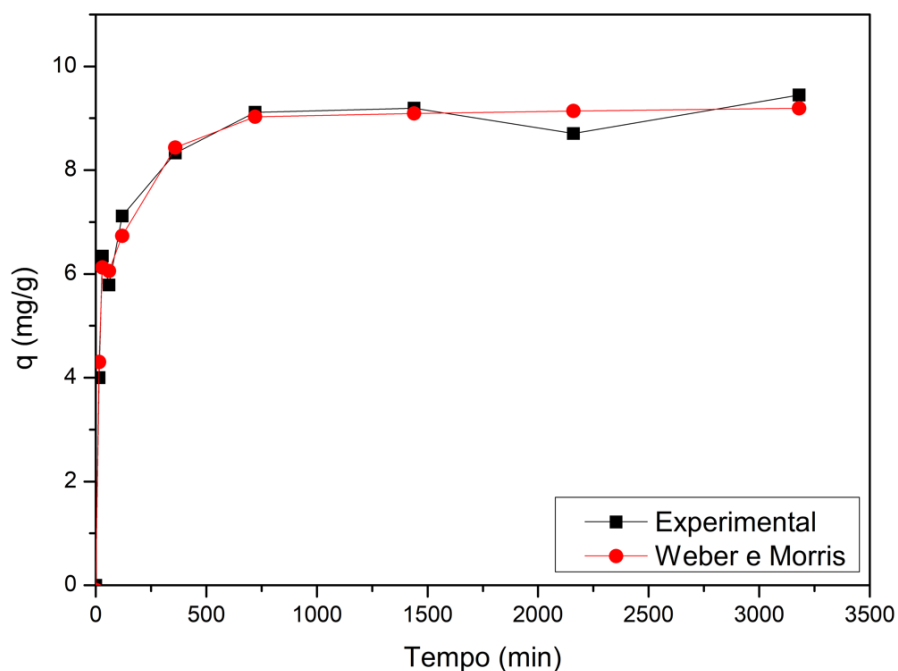


Fonte: autoria própria

O modelo de pseudoprimeira ordem apresentou um resultado mais favorável do que em relação aos outros metais vistos anteriormente, com valores de q_t mais próximos dos experimentais, indicando que o processo de quimissorção presente foi mais significativo do que os anteriores. A proximidade dos valores obtidos pode indicar uma interação mais forte e diferente que os anteriores.

Para isso foi analisado o mecanismo que estabelece a fisissorção, primeiramente analisado o modelo de Weber e Morris, que assim como o esperado por meio dos outros modelos, resultou em valores significativamente mais próximos dos obtidos experimentalmente, conforme Figura 33.

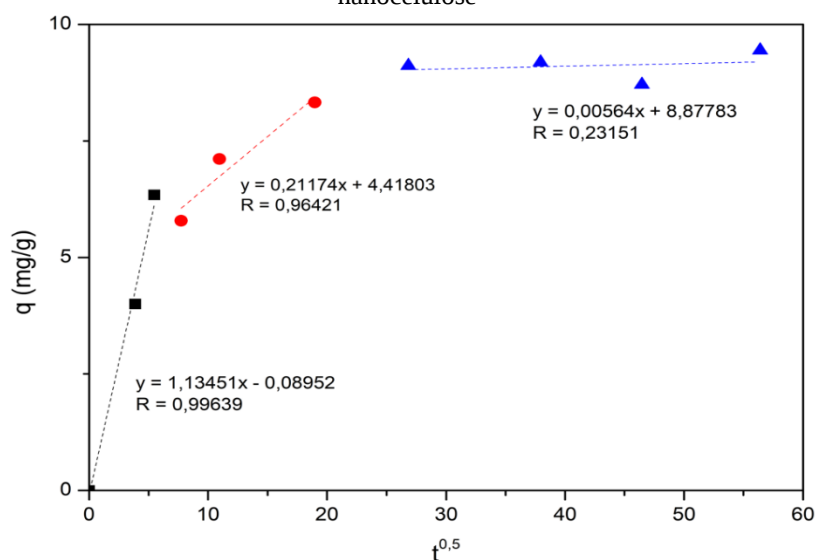
Figura 33 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de manganês



Fonte: autoria própria

Em relação a análise a partir dos segmentos de reta, Figura 34, notou-se que os valores de K_d continuam diminuindo em relação ao tempo, indicando a proximidade com o equilíbrio. Entretanto, no primeiro segmento de reta, o valor obtido de C foi próximo de zero, o que sugere que uma difusão intraporo, e posteriormente se alterando para uma difusão intrafilme, devido a valores de C diferentes de zero.

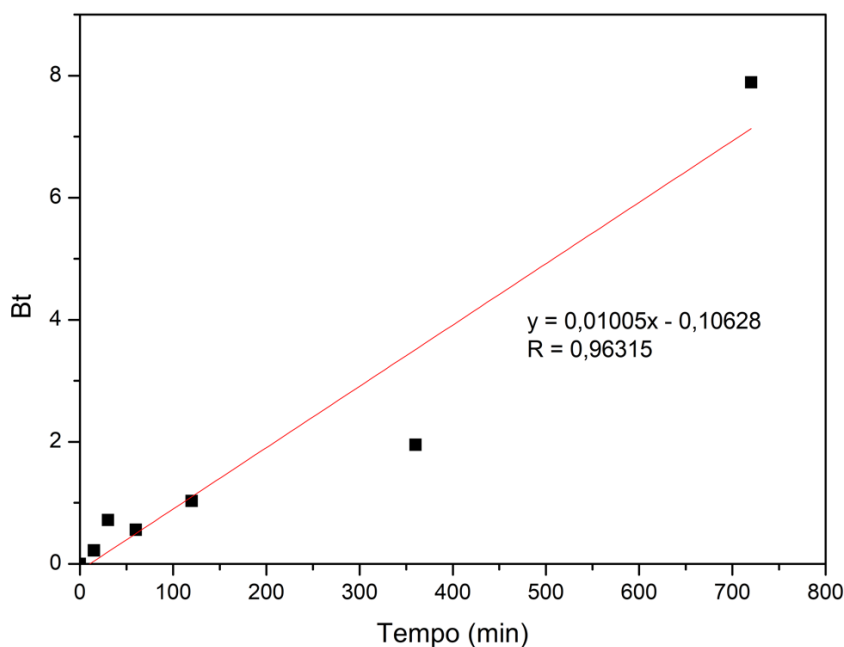
Figura 34 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de manganês em nanocelulose



Fonte: autoria própria

A fim de comparar o resultado obtido por Weber e Morris, o modelo de Boyd também foi aplicado aos resultados, os valores de B_t foram parciais, não sendo possível o cálculo para os valores de 1440 e 3180 minutos, portanto analisados apenas até o tempo de 720 minutos, conforme Figura 35.

Figura 35 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de manganês



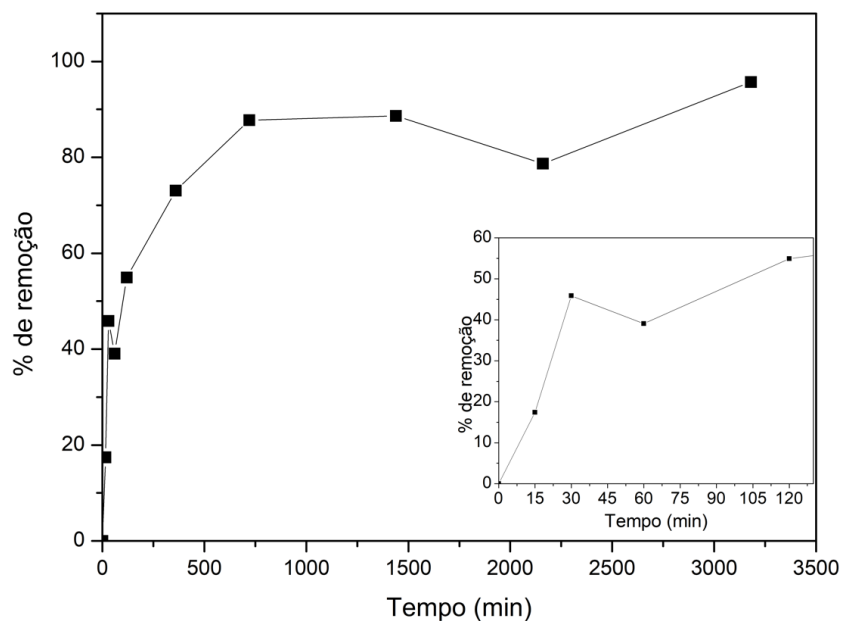
Fonte: autoria própria

O coeficiente diferente de zero indica um mecanismo diferente de intraporo, o que não condiz com o resultado obtido por Weber e Morris, mas devido a limitação de $t^{0,5}$ do modelo, pode-se dizer que a adsorção se iniciou no modo diferente do intraporo, permanecendo como intrafilme nos tempos posteriores aos iniciais.

5.4.5. Cádmio

A porcentagem de remoção do cádmio em relação ao tempo de contato se mostrou favorável, mas em comparação com os metais analisados até o momento, apresentou valores inferiores de adsorção em função do tempo, conforme Figura 36.

Figura 36 - Porcentagem de remoção do cádmio em função do tempo de contato, com destaque para os tempos iniciais

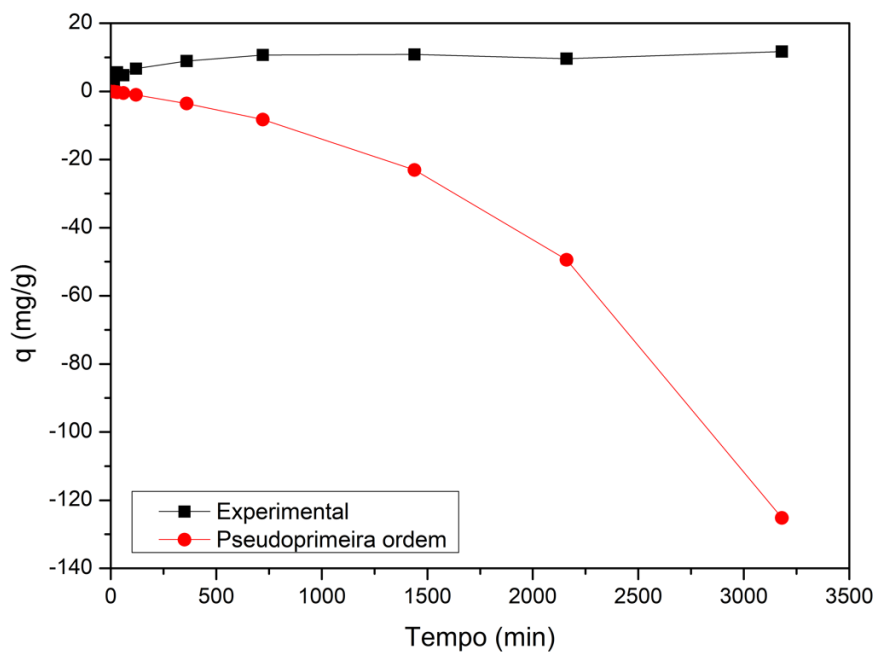


Fonte: autoria própria

Nos primeiros 15 minutos apenas 32% dos metais disponíveis foram removidos da solução, chegando a pouco menos de 50% nos primeiros 30 minutos, reduzindo para a aproximadamente 48% em 60 minutos de ensaio. A redução durante o tempo de 30 e 60 minutos não é incomum como visto nos resultados anteriores, mas a porcentagem de remoção se mostrou uma das mais inferiores até o momento. Após 120 minutos a adsorção transcorreu de modo mais lento, característico do processo de adsorção, atingindo o equilíbrio em 720 minutos, com uma média de 87% de remoção.

Os parâmetros referente ao modelo de pseudoprimeira ordem não foi possível calcular pois o $\ln(q_e - q_t)$ não foi calculado nos tempos 720, 1440 e 3180 minutos, pois $q_e > q_t$, e $\ln$ não é calculado para valores inferiores a zero. A linearização obtida então é parcial, não correspondendo a todos os valores obtidos. O resultado obtido pode ser visto na Figura 37.

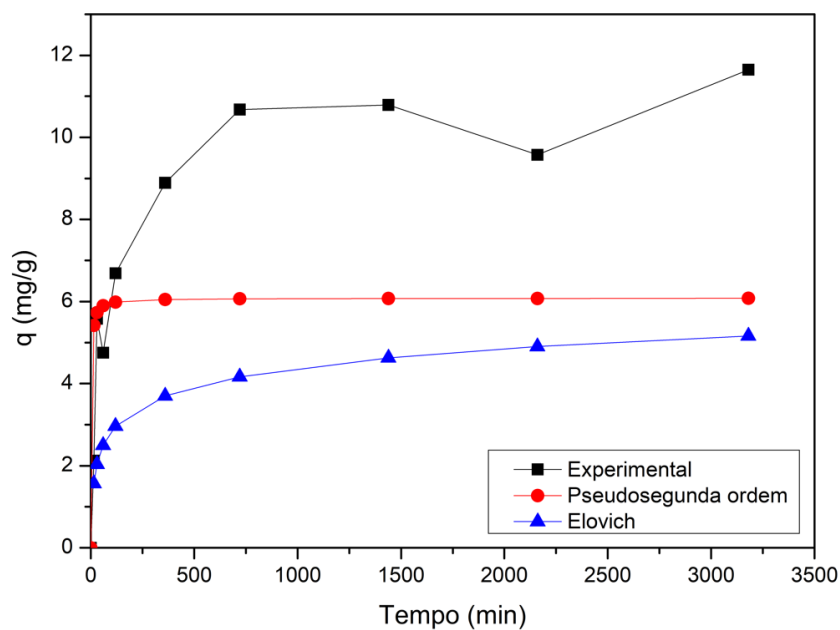
Figura 37 - Comparativo entre o modelo de pseudoprimeira ordem e valores experimentais da adsorção do cádmio



Fonte: autoria própria

A aplicação do modelo de pseudoprimeira ordem não se mostrou favorável em relação aos resultados obtidos, indicando que não se trata de uma adsorção do tipo de fisissorção. Para os modelos de Elovich e de pseudosegunda ordem o resultado obtido pode ser visto na Figura 38.

Figura 38 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de cádmio

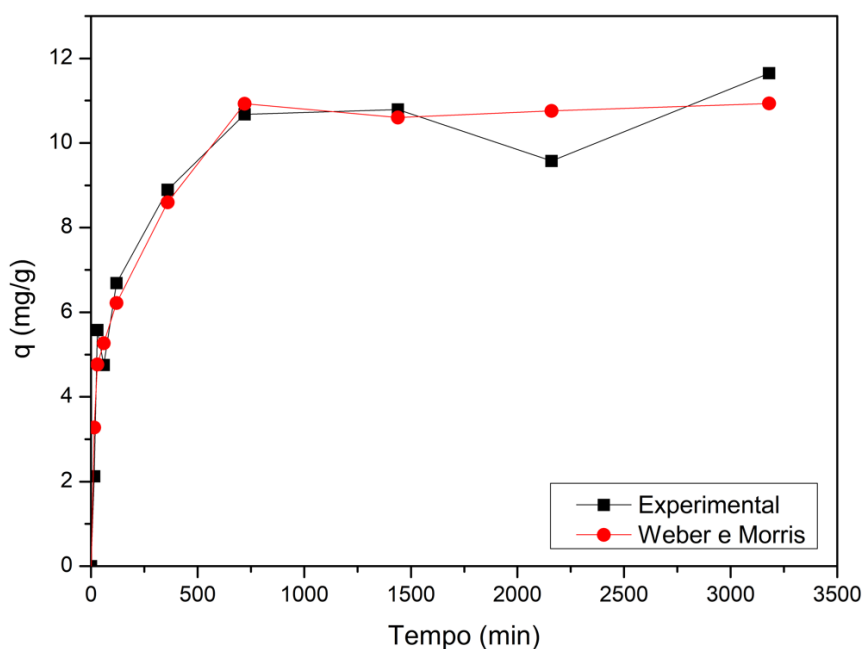


Fonte: autoria própria

Apesar do modelo de pseudosegunda ordem se aplicar favoravelmente nos resultados obtidos para o início do ensaio, tanto Elovich quanto pseudosegunda ordem apresentaram como base a quimissorção como tipo de fixação estabelecido.

Com base nos resultados obtidos na Figura 39, o modelo de Weber e Morris se aplicaram de modo favorável aos resultados obtidos, indicando o mecanismo que gerenciou a adsorção entre o cádmio e a nanocelulose.

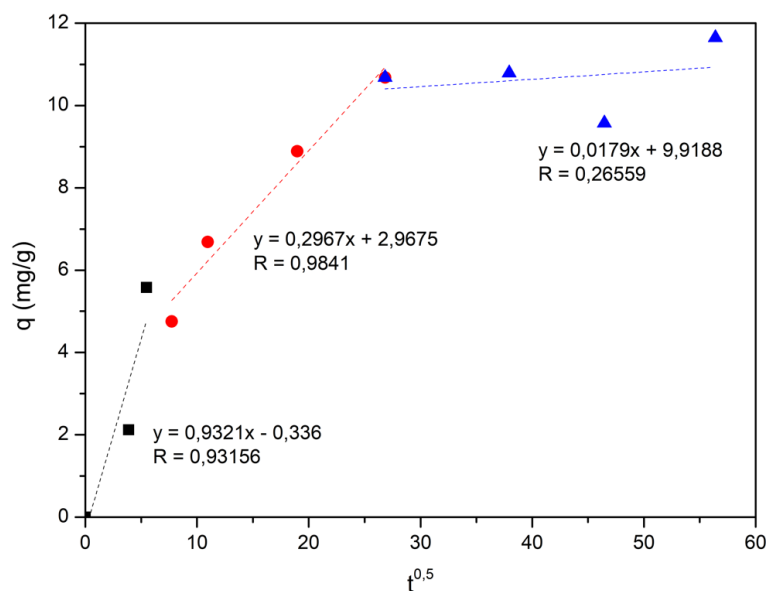
Figura 39 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de cádmio



Fonte: autoria própria

A análise por segmentos de reta de Weber e Morris pode ser visto na Figura 40.

Figura 40 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de cádmio em nanocelulose

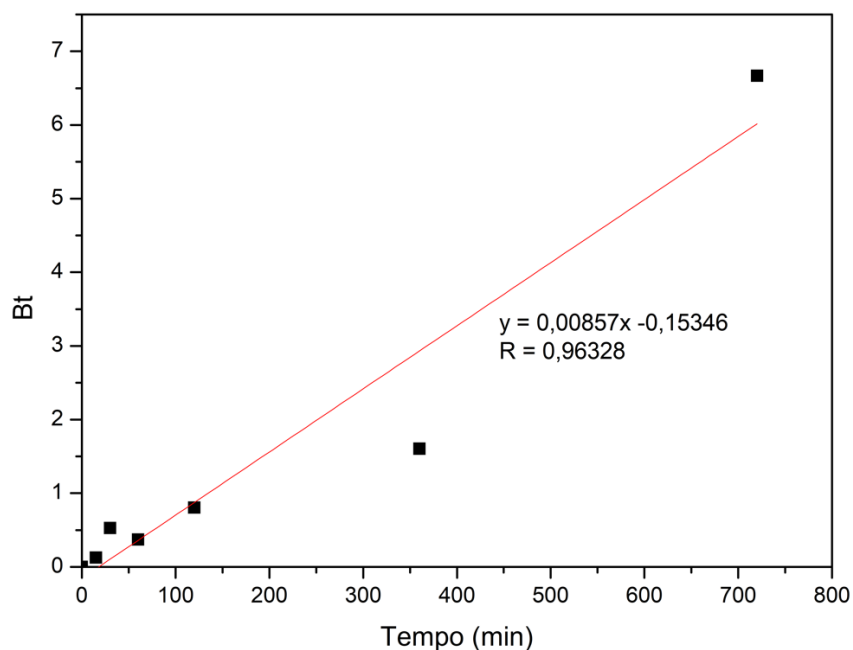


Fonte: autoria própria

O valor de C obtido indicou que nas primeiras medidas o mecanismo que gerencia a adsorção foi do tipo intrafilme, pois $C \neq 0$, e os valores da constante K_d diminuindo ao longo dos segmentos indicam a aproximação do equilíbrio, visto que estes diminuem ao longo do tempo.

O modelo de Boyd para o cádmio apresentou uma modificação em relação ao cálculo dos valores de B_t , pois não foi possível calcular para os tempos de 720, 1440 e 3180 minutos, portanto a linearização foi feita apenas até o tempo de 360 minutos, conforme Figura 41.

Figura 41 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de cádmio



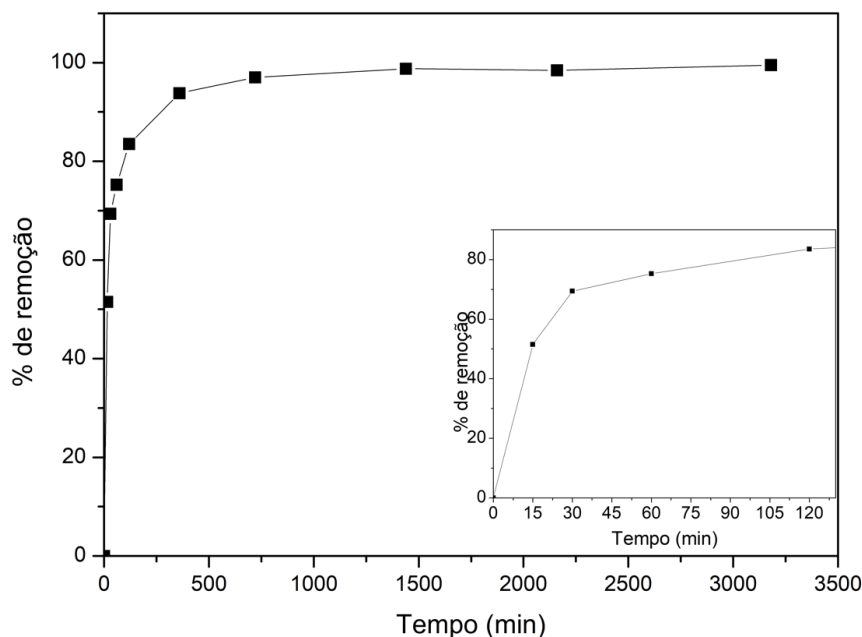
Fonte: autoria própria

O coeficiente linear apresentou uma boa proximidade com a origem, indicando que o mecanismo de adsorção foi do tipo intraporo, contradizendo os valores obtidos por Weber e Morris, portanto pode-se concluir que nos estágios iniciais o mecanismo foi do tipo intraporo, evoluindo para intrafilme.

5.4.6. Cobre

O estudo cinético sobre a remoção de cobre em adsorvente de nanocelulose se mostrou promissor, com valores próximos a 100% de remoção, conforme Figura 42, apenas para concentrações de 5,0 mg L⁻¹. Para as concentrações menores, 0,1 e 1,0 mg L⁻¹ a adsorção não se mostrou favorável, com uma remoção máxima de 22% para ambas.

Figura 42 - Porcentagem de remoção do cobre em função do tempo de contato, com destaque para os tempos iniciais

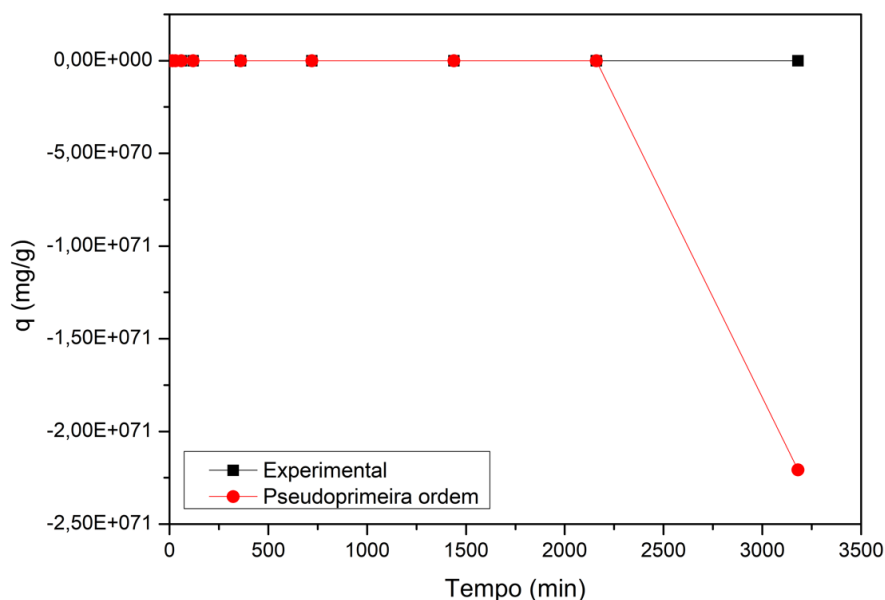


Fonte: autoria própria

O cobre se mostrou o metal com melhor taxa de remoção dentre os metais analisados, pois no tempo de 15 minutos, 51,5% dos metais disponíveis foram adsorvidos, o que se mostrou mais promissor em relação aos outros metais. Na primeira hora do ensaio 75% dos íons foram removidos, aumentando para 83% em 120h, e se aproximando do equilíbrio em 360min, o mais rápido notado em comparação aos outros metais. O equilíbrio foi realmente estabelecido em 720 min, assim como os outros, a uma taxa de 98% de remoção total dos íons disponíveis. Notou-se que não houve um decaimento da adsorção entre o tempo de 30 e 60 min.

A aplicação do modelo de pseudoprimeira ordem não se mostrou favorável, durante o processo de linearização a subtração entre q_e e q_t não foi possível pois $q_e > q_t$, inviabilizando a aplicação em $\ln(q_e - q_t)$, resultando em uma reta com os valores de equilíbrio em falta, resultando em uma linearização com valores parciais, que pode ser vista na Figura 43.

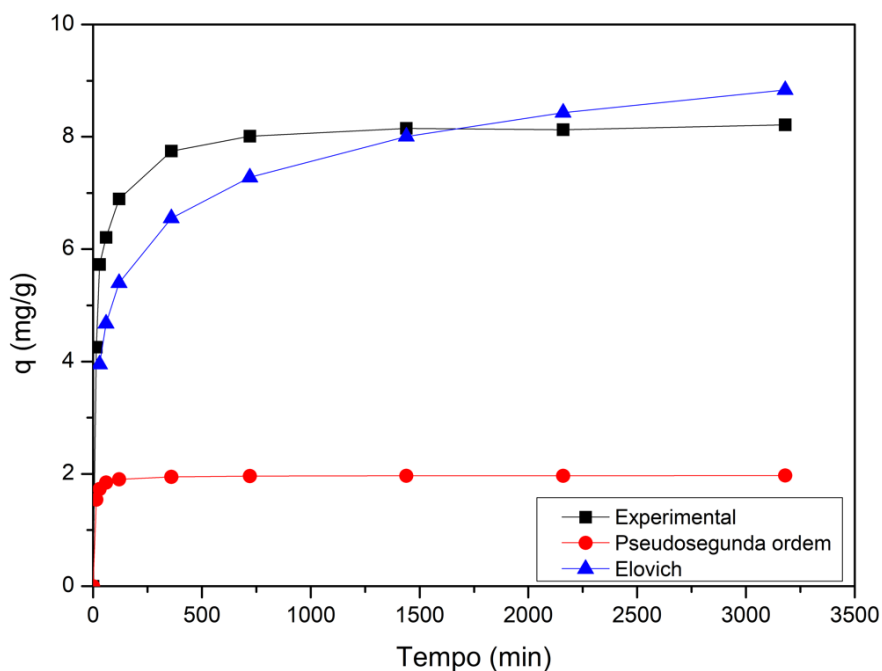
Figura 43 - Modelo de pseudoprimeira ordem aplicado a adsorção de cobre



Fonte: autoria própria

O modelo de pseudoprimeira ordem não se aplicou de modo favorável aos resultados obtidos, indicando que o tipo de adsorção não é fisissorção. Os modelos de pseudosegunda ordem, e de Elovich estão representados na Figura 44.

Figura 44 - Modelos cinéticos aplicados a adsorção de cobre



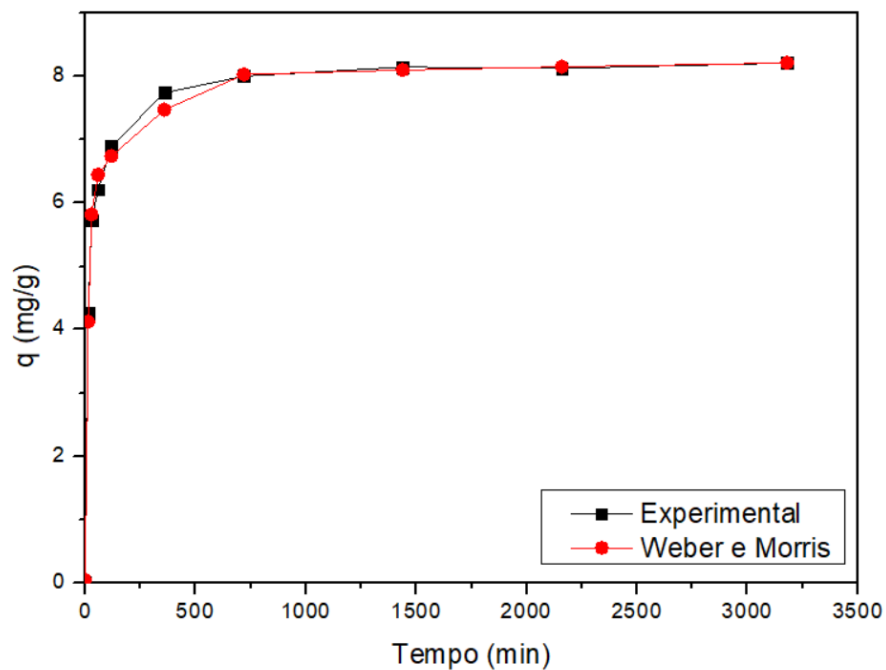
Fonte: autoria própria

O modelo cinético que mais se aplicou ao processo de adsorção do cobre foi o modelo de Elovich, se aproximando de modo favorável em relação aos dados obtidos

experimentalmente. O modelo de Elovich indicou que ocorreu uma quimissorção entre os íons de cobre e nanocelulose, por ter sido o único metal que teve o modelo como favorável, isso indicou uma interação diferente em relação entre o adsorvente e o adsorvato.

Para o modelo de Weber e Morris, este também apresentou boa concordância entre os dados teóricos e experimentais, indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção, conforme Figura 45.

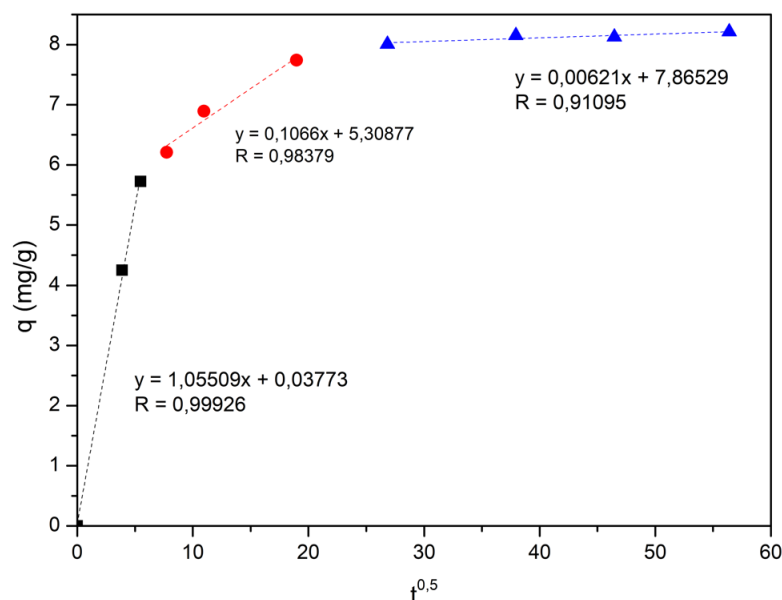
Figura 45 - Modelo de Weber e Morris aplicado a adsorção de cobre



Fonte: autoria própria

Na Figura 46 é possível observar a evolução da adsorção com base nos segmentos de reta propostos por Weber e Morris.

Figura 46 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção de cobre em nanocelulose

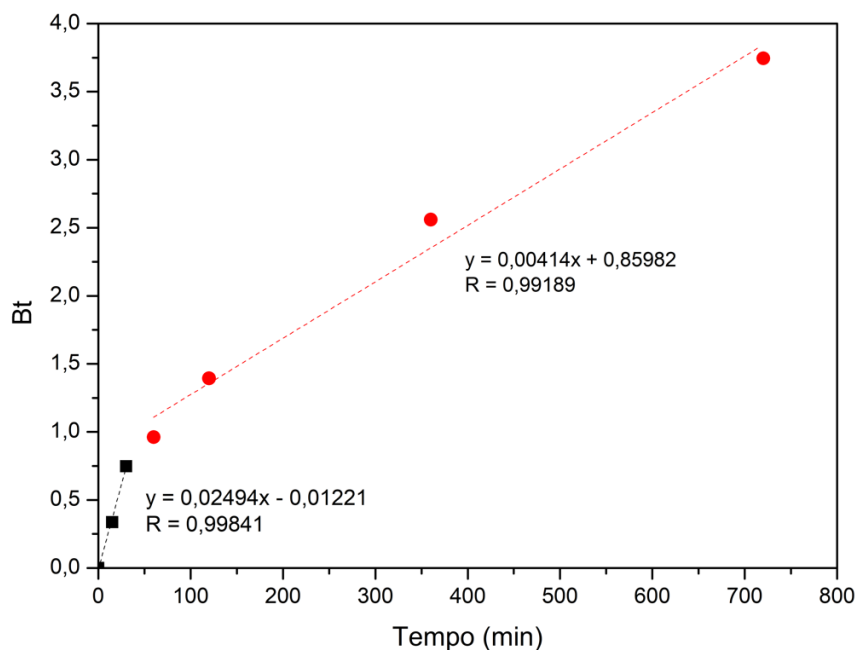


Fonte: autoria própria

Os vários segmentos indicaram de modo preciso o mecanismo ao longo de todo o processo, para o primeiro segmento de reta, C está próximo de zero, indicando que o mecanismo foi do tipo intraporo, evoluindo para intrafilme no restante da adsorção. A diminuição de K_d ao longo do ensaio indicou a diminuição da difusão intrapartícula, até atingir o equilíbrio, próximo ou igual a zero.

O modelo de Boyd precisou ser analisado por segmentos de reta, seguindo o mesmo conceito de Weber e Morris. Os valores de B_t não foram possíveis de ser calculados para os tempos de 1440, 2160 e 3180 minutos. O gráfico de B_t versus tempo pode ser observado na Figura 47.

Figura 47 - Modelo de Boyd aplicado a adsorção de cobre



Fonte: autoria própria

Os resultados conferem com os obtidos por Weber e Morris, pois no primeiro segmento de reta pode-se dizer que esta passa pela origem, indicando um mecanismo do tipo intraporo, enquanto a segunda reta indicou uma adsorção que não é intraporo.

5.5. Estudo comparativo dos resultados dos modelos de adsorção

Tendo em vista que a aplicação dos modelos cinéticos de adsorção foram calculados a partir da adsorção dos metais em solução, foi necessário calcular os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) a fim de compreender se as curvas de calibração estabelecidas pelo ICP-OES apresentou concentrações com certo nível de confiança ou com exatidão e precisão. Os valores obtidos para cada elemento são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Linhas de emissão e valores de limite de detecção e quantificação para cada íon metálico analisado.

Metais	Linhas de emissão	Limite de detecção (LD) (mg L ⁻¹)	Limite de quantificação (LQ) (mg L ⁻¹)
Zinco	213,857	0,007	0,024
Chumbo	220,200	0,090	0,30
Níquel	231,604	0,039	0,130
Manganês	257,610	0,0004	0,0014
Cobre	327,395	0,0036	0,012
Cádmio	214,439	0,0043	0,014

Fonte: autoria própria

Os valores de LD e LQ indicaram que os valores obtidos de concentração para os metais apresentam resultados de precisão e exatidão, visto que o maior valor obtido de LD foi para o chumbo com 0,30 mg L⁻¹, e para todos os metais a concentração analisada para aplicação dos modelos cinéticos foi de 5,0 mg L⁻¹.

Desse modo, a partir da linearização dos modelos vistos anteriormente, foram analisados os parâmetros de adsorção de modo individual, para compreender qual a natureza das forças estabelecidas e seus principais mecanismos de adsorção. Os parâmetros obtidos para os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e modelo de Elovich pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12 - Comparativo entre os parâmetros obtidos linearizados para os metais selecionado nos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich

Modelos	Parâmetros	Zinco	Chumbo	Níquel	Manganês	Cobre	Cádmio
Pseudoprimeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	-124,7	-6,6.10 ¹²	835,1	-41,8308	-5,52.10 ⁷⁰	-51,504
	k_1 (min ⁻¹)	-0,012	-0,0009	-0,001	-0,0012	-0,051	-0,0008
	R ²	0,266	0,3612	0,5244	0,5355	0,8964	0,6513
Pseudosegunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	5,0715	3,182	4,5632	3,0505	1,9708	6,081
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0992	0,099	0,1045	0,1075	0,1215	0,0893
	R ²	0,9857	0,9996	0,9945	0,998	0,9999	0,988
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,4635	0,1231	0,5093	1,1533	0,9546	0,4639
	β (mg g ⁻¹)	1,2603	1,3915	1,2034	1,1193	1,5149	1,4917
	R ²	0,9347	0,9574	0,9475	0,9249	0,8909	0,9284

Fonte: autoria própria

Para cada modelo foi possível extrair uma informação em relação ao modelo cinético de adsorção e como este se estabelece. Os modelos de pseudoprimeira ordem não apresentaram parâmetros satisfatórios, inviabilizando sua análise em todos os metais analisados.

Os modelos de pseudosegunda ordem partem da teoria que se a plotagem do gráfico de (t/q_t) versus t apresentar uma reta com correlação linear próxima a 1, o modelo em questão é aplicável ao sistema. Apesar de bons valores de correlação linear, os resultados teóricos experimentais não apresentaram, obrigatoriamente, valores satisfatórios. Como foi possível observar na Tabela 12, os valores obtidos para os metais apresentaram valores próximos a um, indicando que o modelo descreve com precisão o tipo de adsorção que foi trabalhado, no estudo em questão está se trabalhando com a adsorção de quimissorção.

Os valores de k_2 obtidos no modelo de pseudosegunda ordem irão indicar a taxa de adsorção de adsorvato por cada mg de adsorvente por minuto ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), possibilitando entender para cada metal, qual apresentou uma adsorção mais rápida em relação ao tempo. Em ordem decrescente, teve-se cobre ($0,1215 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), manganês ($0,1075 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), níquel ($0,1045 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), zinco ($0,0992 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), chumbo ($0,0990 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) e cádmio ($0,0893 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), com o primeiro apresentando a constante de adsorção mais rápida em função do tempo.

No modelo de Elovich, foi possível determinar por meio de α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) a taxa de adsorção inicial e β (mg g^{-1}) a constante de dessorção do mecanismo (SILVA, *et al*, 2018), compreendendo como o tempo influência na adsorção e a influência na dessorção do processo. Os valores correspondentes a α variaram para cada metal analisado, o chumbo apresentou a menor taxa de adsorção inicial, $0,1231$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) enquanto o manganês a maior, com $1,1533$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Entretanto foi possível notar que ao mesmo tempo que a sua adsorção inicial foi boa em relação aos outros metais, ele apresentou uma dessorção com taxa similar, de $1,1193 \text{ g mg}^{-1}$.

Para valores maiores de α é associado a maior afinidade com os poluentes analisados, portanto, notou-se que a nanocelulose apresentou uma maior afinidade com manganês e cobre, seguida por níquel, cádmio e zinco, com a pior afinidade para os íons de chumbo.

Notou-se que para todos os metais, com exceção do manganês, a taxa de dessorção dos íons metálicos foi maior que a de adsorção inicial. Como foi trabalhado a partir de uma solução multielementar, pode-se entender que eles apresentaram um equilíbrio de adsorção e dessorção proporcional entre todos os metais na solução. Mesmo estes apresentando valores de correlação linear inferior ao modelo de pseudosegunda ordem, pode-se entender que os dados obtidos podem auxiliar nas informações sobre o modelo cinético de adsorção atuante. Na qual assume

que as superfícies são heterogêneas, e nem a dessorção e a quimissorção, podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície.

O comparativo entre os modelos que analisam os mecanismos de adsorção pode ser visto na Tabela 13. Foram considerados os modelos de Boyd e Weber e Morris. Para este último, foi analisado apenas os parâmetros dos primeiros segmentos de reta de cada íon metálico, pois os parâmetros para as outras retas indicaram de modo unânime que o mecanismo de adsorção foi do tipo intrafilme, pois os valores dos coeficientes de intersecção da reta não cruzavam na origem do gráfico.

Tabela 13 - Comparativo de parâmetros para os mecanismos de adsorção de Boyd e Weber e Morris

Modelos	Parâmetros	Zinco	Chumbo	Níquel	Manganês	Cobre	Cádmio
Weber e Morris	$K_a (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5})$	1,0239	0,9553	1,01	1,1345	1,0551	0,9321
	$C (\text{mg g}^{-1})$	0,1311	0,2198	0,1634	0,0895	0,0377	0,3369
	R^2	0,9812	0,9419	0,9704	0,9928	0,9985	0,8678
Boyd	B (constante de Boyd)	0,0062	0,00496	0,0085	0,0101	0,0249	0,00857
	R^2	0,97702	0,9959	0,96328	0,96315	0,99841	0,9632

Fonte: autoria própria

Segundo o modelo de Weber e Morris, conforme o valor de C fornece informações sobre a espessura do filme formado entre o adsorvente e a solução, e quanto maior o seu valor, maior a espessura do filme, por consequência maior será o efeito na taxa de adsorção, caracterizando um mecanismo de intrafilme. Com base nos valores obtidos experimentalmente o valor de C apresentou maior valor no cádmio e chumbo. Esses valores podem ser associados ao tamanho dos íons metálicos, Tabela 14, na qual ambos apresentam os maiores raios atômicos em sua forma de íon.

Tabela 14 - Raios atômicos dos íons metálicos

Metal	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)
Zinco	142	74
Chumbo	154	84
Níquel	149	69
Manganês	161	83
Cobre	145	65
Cádmio	161	95

Fonte: SHANNON (1976)

De modo semelhante, o cobre apresentou o menor valor para C, $0,0377 \text{ mg g}^{-1}$, indicando que o mecanismo foi do tipo intraporo, o que pode ser associado ao valor de seu raio iônico, dentre os metais analisados, ele foi o que apresentou o menor valor. A associação entre o mecanismo de intraporo e o tamanho do íon permitiu inferir que o fato dos outros metais não estarem entrando nos poros, foi devido ao tamanho de seu raio, impossibilitando o contato direto com todos os sítios presentes no adsorvente.

6. CONCLUSÃO

O estudo se mostrou promissor a obtenção de nanofibra de celulose a partir do uso de moinho e sua produção de filmes que pode ser confirmado com as imagens de MEV, com a presença de fibras longas e de diâmetro reduzidos. O índice de cristalinidade se encontra dentro dos parâmetros analisados de estudos de referência.

Apesar dos diâmetros obtidos na caracterização por AFM estarem acima do esperado, os resultados são concordantes com valores de escala nano. Por meio da análise de FTIR foi visto resíduos de lignina, o que pode ter influenciado no aumento do diâmetro da celulose, e consequentemente seu aspecto mais esbranquiçado quando feito os filmes.

O estabelecimento do tempo de equilíbrio se manteve constante para todos os metais, em torno de 720 minutos. Para os tempos iniciais a porcentagem de remoção dos íons da solução se mostrou positiva, indicando uma adsorção bastante favorável ao ser aplicada a nanocelulose.

Os testes de estudo cinético se mostraram favoráveis para adsorção de metais, com destaque para os íons metálicos de manganês e cobre, que logo nos tempos iniciais apresentaram uma remoção de maior que o restante. O modelo cinético que mais se adequou a adsorção foi o de pseudosegunda ordem, indicando que ocorre uma adsorção do tipo de quimissorção entre o adsorvente de nanocelulose e os adsorvatos. O modelo de Elovich concorda com o tipo de ligação estabelecida, e permite a análise dos valores de dessorção que ocorre na solução, principalmente pelo fato de se tratar de uma solução multielementar.

Para os modelos de mecanismo de adsorção, o modelo de Weber e Morris apresentou boa concordância com os valores experimentais, e por meio de sua análise por segmento de reta linear foi possível observar que os resultados apresentaram uma adsorção do tipo intrafilme durante todo o processo, se processando, portanto, dentro da camada limite formada entre a solução e o adsorvente. Desse modo é possível compreender que a nanocelulose apresentou resultados válidos para a remoção de íons metálicos de solução.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELAZIZ, Radwa Mohamed; *et al.* Biodegradable cellulose nanocrystals hydrogels for removal of acid red 8 dye from aqueous solutions. **Scientific Reports**, v.12, artic number: 6424, 2022.

ADEJUMO, Ayoade; *et al.* Nanostructured and surface functionalized corncob as unique adsorbents for anionic dye remediation. **SN Applied Sciences**, v. 2, 301, 2020.

AHMED, Md. Juned K.; AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p. 39-47, 2016.

AKMAL, Tanzila; JAMIL, Faisal. Assessing health damages from improper disposal of solid waste in metropolitan Islamabad-rawalpindi, Pakistan. **Sustainability**, v. 13, n.5, 2021.

ALEXANDRE, Juliana R. *et al.* Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. **Natureza online**, v. 10, n. 1, p. 23-28, 2012.

ANDRADE, Maria Lúcia A. **Níquel – novos parâmetros de desenvolvimento**. BNDS, 2000.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R.D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 133, p. 77-93, 2003.

AQUINO, Wagner F.; TONELLO, Paulo S.; RESENDE, Pedro R. Experimentation and indirect methods applied to investigate the contaminated areas. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade – GeAS**, v. 8, n.3, p. 568-586, 2019.

ARTIOLA, J.F.; PEPPER, I.L.; BRUSSEAU, M.L. Monitoring and characterization of the environment. *In: Environmental Monitoring and Characterization*. Academic Press: 2004.

AZEEZ, Luqmon; *et al.* Synthesis, characterization and anionic dye sequestration capacity of cellulose nanocrystals derived from sugarcane bagasse: experimental and regression modelling. **Research Square**, v.1, 2020.

BACAKOVA, Lucie; *et al.* Versatile application of nanocellulose: from industry to skin tissue engineering and wound of healing. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p.164, 2019.

BASTOS, Andréa de Castro. **Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol**. Dissertação (Doutorado em Ciência dos materiais), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.

BERTOLINI, T.C.R.; FUNGARO, D.A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão. *In: 3rd Internacional Workshop – Advances in Cleaner Production*, 2011.

BONETTO, Luis Rafael. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e ciência dos materiais), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

BRAGA, Dayse Gonzaga. **Tratamentos químicos das fibras do mesocarpo de açaí para a produção de filmes de nanocelulose e nanocompósitos de quitosana**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2019.

BRAIT, Carlos Henrique Hoff. **Monitoramento ambiental de metais utilizando biomonitores e sistema passivo de coleta de poluentes**. Dissertação (Doutorado em Ciências Ambientais) – Universidade Federal de Goiás, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<https://www.jusbrasil.com.br/diarios/501408/pg-58-secao-1-diario-oficial-da-uniao-dou-de-18-03-2005>> Acesso em: 26 ago. 2022.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Atenção à saúde dos trabalhadores expostos ao chumbo metálico**. Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde, Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, seção:1, [Brasília], ed. 85, p. 127, 4 mai 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562> . Acesso em: 10 out. 2022.

BRASIL. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2021: relatório pleno**. Brasília: ANA, 2022. Disponível em: <https://www.snirh.gov.br/portal/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conjuntura_2021_pdf_final_revdirec.pdf>. Acesso em: 18 set. 2022.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **O que é o CONAMA?** Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 11 Jul. 2022. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/o-que-e-o-conama>. Acesso em: 09 out. 2022.

BRAZ, Wanderson Ferreira. **Síntese, funcionalização e caracterização de nanocelulose e estudo da sua aplicação na adsorção de cátions metálico**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais) – PUC – Rio, 2020.

BUFALINO, Lina. **Filmes de nanocelulose a partir de resíduos madeireiros da Amazônia**. Dissertação (Doutorado em Ciência e tecnologia da madeira) – Universidade Federal de Lavras, 2014.

CARVALHO, Mayara de A. R.; BOTERO, Wander G.; OLIVEIRA, Luciana C. Natural and anthropogenic sources of potentially toxic elements to aquatic environment: a systematic literature review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 51318- 51338, 2022.

CETESB (São Paulo). **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2020**. São Paulo: CETESB, 2021.

CETESB. **Cádmio e seus compostos**. CETESB – Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, 2021a. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Ca%CC%81dmio.pdf> >. Acesso em: 24/11/2021.

CETESB. **Chumbo e seus compostos**. CETESB – Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, 2022a. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/24/2022/02/Chumbo.pdf> >. Acesso em: 08/05/2022.

CETESB. **Cobre**. CETESB – Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, 2021b. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf> >. Acesso em: 24/11/2021.

CETESB. **Manganês**. CETESB – Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, 2022b. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Mangane%CC%82s.pdf> >. Acesso em: 13/05/2022.

CETESB. **Níquel**. CETESB – Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, 2022c. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Ni%CC%81quel.pdf> >. Acesso em: 07/05/2022.

CETESB. **Zinco**. CETESB – Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, 2021c. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Zinco.pdf> >. Acesso em: 25/11/2021.

CHENG, Ning; *et al.* Co-adsorption performance and mechanism of nitrogen and phosphorus onto *eupatorium adenophorum* biochar in water. **Bioresource Technology**, v. 340, 2021.

DIÁRIO OFICIAL (São Paulo). Poder executivo. DD nº 045/2014/E/C/I, de 20/02/2014. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/DD-045-2014-P53.pdf> >. Acesso em 01 out. 2022.

DOMINGUES, Valentina M.F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade), Universidade do Porto, Porto, 2005.

DORĐEVIĆ, Nenad; *et al.* A study of the barrier properties of polyethylene coated with a nanocellulose/magnetite composite film. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v.81, n.5, p. 589-605, 2016.

DUFRESNE, Alain. **Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials**. 2ª ed. De Gruyter, Berlin, 2017.

ECKERT, Alex; NETO, Secundino L. H. C.; BOFF, Daiane Scopel. Iniciativas e práticas ambientais das pequenas e médias empresas do Vale do Caí – RS. **Journal of Environmental Management and Sustainability – JEMS**, v. 4, n. 1, p. 108-123, 2015.

FARIA, Carol C. de. **Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticuladas**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2017.

FARIA, Carol Christina de; TONELLO, Paulo S. Estudo comparativo de adsorção de íons metálicos em meio aquoso por membranas de quitosana reticulada. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 47, p. 101-115, 2018.

FERNANDES, A.S.; *et al.* **Cádmio**. Lisboa: Autoridade de Segurança Alimentar e Económica, Orgão de Polícia Criminal, [2022?]. Disponível em: <https://www.asae.gov.pt/seguranca-alimentar/riscos-quimicos/cadmio.aspx> . Acesso em: 10 out. 2022.

FERNANDES, Lisiane H.; MAINIER, Fernando. Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio. **Sistemas & Gestão**, v.9, n.2, p.194-199, 2014.

FERRAZ, Lorena Lima; *et al.* Análise da presença de metais pesados na água em diferentes reservatórios subterrâneos no município de Vitória da Conquista – BA. **Agrarian Academy**, v. 5, n. 9, p.2, 2018.

FERREIRA, A.S.; *et al.* Equilibrium and Kinect modelling od adsorption: evaluating the performance of an adsorbent in softening water for irrigation and animal consumption. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1752-1766, 2019.

FOO, KY; HAMEED, B.H. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p.54-60, 2009.

FORTUNATO, Janaina Mara. **Comportamento dos íons chumbo, cobre, níquel e zinco em área de manguezal associado a antigo lixão no município de Santos – SP**. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrologia) – Universidade de São Paulo, 2008.

FU, F.; WANG, G. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GARVÃO, Rodrigo F.; BAIA, Simone A. L. N.. Legislação ambiental: um histórico de desafios e conquistas para as políticas públicas brasileiras. **Nova Revista Amazônica**, v.6, n.2, p.93-102, 2018.

GO ASSOCIADOS. Ranking do Saneamento Instituto Trata Brasil 2020 (SNIS 2018). Instituto Trata Brasil. OSCIP – Organização da Sociedade Civil do Interesse Público, São Paulo, 2020. Disponível em: < https://tratabrasil.org.br/wp-content/uploads/2022/09/Relatorio_Ranking_Trata_Brasil_2020_Julho_.pdf >. Acesso em: 18 mar. 2021.

GO ASSOCIADOS. Ranking do Saneamento Instituto Trata Brasil 2022 (SNIS 2020). Instituto Trata Brasil. OSCIP – Organização da Sociedade Civil do Interesse Público, São Paulo, 2022. Disponível em: < https://tratabrasil.org.br/wp-content/uploads/2022/09/Relatorio_do_RS_2022.pdf >. Acesso em 18 set. 2022.

GONTIJO, E.S.J.; MONTEIRO, A.S.C.; ROSA, A.H. Especificação de metais e metaloides em ambientes aquáticos: conceitos, técnicas e aplicações. **Revista Virtual Química**, v.9, n. 5, p. 1910-1929, 2017.

HERRERA, Santiago Gómez. **Remoção de íons cromo de soluções aquosas por biochar produzido de casca de café**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2021.

HOKKANEN, Sanna; BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, n. 15, p. 156-173, 2016.

HOLZMANN, Henrique Ajuz (organizador). **As engenharias frente a sociedade, a economia e o meio ambiente 4**. Atena Editora, Ponta Grossa: 2019.

HON, David. Cellulose: a random walk along its historical path. **Cellulose**, v. 1, p. 1-25, 1994.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Esgoto**. Instituto Trata Brasil, Saneamento é Saúde, 2020.

JANUÁRIO Mauro; *et al.* Estudo do comportamento ambiental da população de Wenceslau Braz/PR em relação aos resíduos sólidos urbanos. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade – GeAS**. Vol. 6, n. 1, p. 55-71, 2017.

JIMENEZ, Ricardo S.; BOSCO, Sandra Maria D.; CARVALHO, Wagner A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escoecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, n. 27, v. 5, p. 734-738, 2004.

KHENBLOUCHE, Abdelkader; *et al.* Extraction and characterization of cellulose microfibers from Retama raetam stems. **Polímeros**, v.29, n. 1, p.1-8, 2019.

LENGOWSKI, Elaine Cristina. **Formação e caracterização de filmes com nanocelulose**. Dissertação (Doutor em Engenharia florestal – área de concentração: tecnologia e utilização de produtos florestais) – Universidade Federal do Paraná, 2016.

LENGOWSKI, Elaine Cristina; *et al.* Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v.41, n. 98, p. 185-194, 2013.

LENGOWSKI, Elaine Cristina; JUNIOR, Eraldo A. B. **Nanocelulose: aplicações na indústria de base florestal**. In: *Sustentabilidade de Recursos Florestais 2*. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019.

LEUZINGER, Márcia Dieguez; *et al.* Introdução. In: LEUZINGER, Márcia Dieguez; SOUZA, Lorene Raquel de; CIRNE, Mariana Barbosa (org). **40 Anos da Política Nacional de Meio Ambiente**. Brasília: ICPD; CEUB, 2021.

LEVCHENKO, E.; SPIRIDONOV, I.; KLYUCHAREV, D. Environmental pollution problems in the mining regions of Russia. **Internacional Congress on Applied Mineralogy: 14th Internacional Congress for Applied Mineralogy**, p. 453-456, 2019.

Li W.; *et al.* Application of a cellulose phosphate ion exchange membrane as a binding phase in the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals. **Analytica chimica Acta**, v. 464, n. 1, p. 331-339, 2002.

LI, Cai; *et al.* Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 801-831, 2019.

LIAO, L.F; *et al.* FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbon dioxide, carbonate and formate on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry**, v.106, n.43, p.11240-11245, 2002.

LUO, Zengliang; *et al.* Impact of land use and urbanization on river water quality and ecology in a dam dominated basin. **Journal of Hydrology**, v. 584, 2020.

LUZ, Adriana Dervanoski da. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Dissertação (Doutorado em engenharia química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MACHADO, Bruna A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. Dissertação (Mestre – Ciências de Alimentos), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MAFRA, Denise; COZZOLINO, Sílvia Maria F. Importância do zinco na nutrição humana. **Revista Nutrição**, v.17, n.1, p. 79-87, 2004.

MAGALHÃES, Washington L. E., *et al.* EMBRAPA. **Produção de nanofibrilas de celulose por desfibrilação mecânica em moinho coloidal**. Colombo, PR, 2017.

MAGALHÃES, Washington L. E.; CLARO, Francine C. EMBRAPA. **Produção de filmes de celulose nanofibrilada**. Colombo, PR, 2018.

MAJD, Mahdiah M.; *et al.* Adsorption isotherm models: a comprehensive and systematic review. (2010-2020). **Science of The Total Environment**, v.812, p. 1-28, 2022.

MALHOTRA, Nemi; *et al.* Review of copper and copper nanoparticle toxicity in fish. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, 2020.

MATABANE, Dithobolong L., *et al.* Sequential extraction and risk assessment of potentially toxic elements in river sediments. **Minerals**, v. 11, n. 8, 2021.

MELLO, Kaline de; *et al.* Effects of land use and land cover on water quality of low-order streams in Southeastern Brazil: watershed versus riparian zone. **Catena**, v.167, p. 130-138, 2018.

MILLER, J. Nanocellulose: state of the industry. **TAPPI Nano**, p. 10, 2015. Disponível em: < <https://www.tappinano.org/media/1114/cellulose-nanomaterials-production-state-of-the-industry-dec-2015.pdf> >. Acesso em: 23/04/2021.

MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011.

MIRMEHDI, Seyedmohammad, *et al.* Spraying cellulose nanofibrils for improvement of tensile and barrier properties of writing & printing (W&P) paper. **Journal of wood chemistry and technology**, v. 0, p. 1-13, 2018.

MISHRA, Saurabh; KUMAR, Amit; SHUKLA, Prabhakar. Estimation of heavy metal contamination in the Hindon River, India: an environmetric approach. **Applied Water Science**, v. 11, n. 2, 2021.

MOORE, Farid; *et al.* Potentially toxic elements contamination in sediment, surface and pore water of Maharlu Saline Lake, South-West Iran. **Geopersia**, v.9, n. 1, p. 111-124, 2019.

MOREIRA, Fátima R.; MOREIRA, Josino C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panam Salud Publica**, v. 15, n. 2, p. 119-129, 2004.

MUINDE, V.M.; *et al.* Adsorption of malachite green from aqueous solutions onto rice husks: Kinect and equilibrium studies. **Journal of Environmental Protection**, v.8, n.3, p.215-230, 2017.

MUIRURI, Joseph; WAHOME, Raphael; KARATU, Kiemo. Assessment of methods practiced in the disposal of solid wast in Eastleigh Nairobi County, Kenya. **AIMS Environmental Science**, v.7, n.5, p.434-448, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAVARRO, Claudia Ines Telleria. **Caracterização microestrutural das fibras naturais: Etlingera elatior, Costus e Helicônia bihai**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de materiais e de processos químicos e metalúrgicos) – PUC-Rio, 2011.

NETO, Maria de Lurdes F.; FERREIRA, Aldo P. Perspectivas da Sustentabilidade Ambiental Diante da Contaminação Química da Água: Desafios normativos. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v. 2, n. 4, 2007.

OLIVEIRA, Deyvid G. M. de. **Adsorção de fenol em meio aquoso utilizando carvões ativados obtido a partir da casca e do bagaço da cana-de-açúcar**. Dissertação (Graduação em engenharia agroindustrial: agroquímica), Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2018.

OLIVEIRA, Leandro D. de. Os “limites do crescimento” 40 anos depois: das “profecias do apocalipse ambiental” ao “futuro comum ecologicamente sustentável”. **Revista Continentes (UFRRJ)**, n.1, v.1, p. 72-96, 2012.

OLIVEIRA, Luiz F. C., *et al.* Isotermas de sorção de metais pesados em solos cerrados de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 776-782, 2010.

OLIVEIRA, Márcio Felipe de. **Avaliação da utilização de cinzas de bagaço de cana na remoção dos corantes turquesa reativo QC 125% e amarelo reativo BR-3R 200% em soluções aquosas**. Dissertação (Mestrado em química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

PAREAO, Omoniyi, *et al.* Rare Earth elements removal techniques from water/wastewater: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 130, p. 71-86, 2018.

PEDRAZA, Dixis F.; SALES, Márcia C. Deficiência de zinco: diagnóstico, estimativas do Brasil e prevenção. **Nutrire**, v. 40, n. 3, p. 397-408, 2015.

PEDROSA, Lucia de Fátima C.; COZZOLINO, Silvia M.F. Alterações metabólicas e funcionais do cobre em *diabetes mellitus*. **Revista Nutrição**, v. 12, n. 3, p.213-224, 1999.

PENHA, João Gualberto. **Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostra ambientais por espectrofotometria de absorção atômica**. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2017.

PEREIRA, Pedro Silvino; BRITO, Andréia Matos. **Controle Ambiental**. Juazeiro do Norte, CE: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 2012.

POURRET, Olivier; HURSTHOUSE, Andrew. It's time to replace the term "heavy metals" with "potentially toxic elements" when reporting environmental research. **Internacional Journal os Environmental Research and Public Health**, v. 16, 2019.

POZZA, Simone Andréa; PENTEADO, Carmenlucia S. G. **Monitoramento e caracterização ambiental**. São Carlos, EdUFSCar, 101p., 2015.

QING, Yan; *et al.* A comparative study od cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. **Carbohydrate Polymers**, n. 97, p. 226-234, 2013.

RAMOS, Thalita Dallapícula. **Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis, RJ**. Dissertação (Mestre em Ciências na Área da Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, ENSP, Rio de Janeiro, 2013.

RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017-2021). **Molecules**, v. 15, p. 1-31, 2021.

ROCHA, Adriano F. da. **Cádmio, chumbo e mercúrio** – a problemática destes metais pesados na saúde pública? Dissertação (Ciências da Nutrição), Faculdade de Ciências da Nutrição e Alimentação, Porto, 2009.

ROCHA, Renan Azevedo; AFONSO, Júlio Carlos. Manganês. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 2, p. 103-105, 2012.

RODRIGUES, Monica A.; SILVA, Priscila P.; GUERRA, Wendell. Cobre. **Química nova na escola**, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

ROVEDA, Luís F., *et al.* Composto orgânico com altos teores de níquel e sua biodisponibilidade no sistema solo planta. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n. 8, p.918-825, 2014.

SALERNO, Franco; GAETANO, Viviano; GIANNI, Tartari. Urbanization and climate change impacts on surface water quality: enhancing the resilience by reducing impervious surfaces. **Water Research**, v.144, n.1, p. 491-502, 2018.

SANTOS, Douglas da Silva. **Metais pesados em áreas agrícolas e cerrado nativo no oeste da Bahia**. Dissertação (Doutorado em Agronomia – área de Fitotecnia) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SANTOS, Frirllei C. dos. **Nanocompósitos de acetato de celulose com nanocelulose obtida a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

SANTOS, Leila T. S. de Oliveira; JESUS, Taise B. de. Caracterização de metais pesados das águas superficiais da bacia do Rio Subaé (Bahia). **Geochimica Brasiliensis**, v. 28, n. 2, p. 137-148, 2014.

SCHIFER, Tiago dos Santos; JUNIOR, Stanislau B.; MONTANO, Marco A. E. Aspectos toxicológicos do chumbo. **Revista Informa**, v. 17, n. 5/6, p. 67-72, 2005.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Cryst.**, A32, p. 751-767, 1976.

SHARMA, Honey; RAWAL, Neetu; MATHEW, Blessy Baby. The characteristics, toxicity and effects of cadmium. **Internacional Journal of Nanotechnology and Nanoscience**, v. 3, p. 1-9, 2015.

SILVA, Ariane Torquato. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes**. Dissertação (TCC – Graduação em química), Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

SILVA, J.E. da; *et al.* Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb(II) de banho sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, p. 1248-1262, 2018.

SILVA, Luciana A.; *et al.* Cobre: produção industrial e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1154-1161, 2019.

SIMS, Ruby A.; HARMERE, Sarah L.; QUINTON, Jamie S. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. **Polymers**, n.11, v.3, 2019.

SOUZA, Ana Kely Rufino; MORASSUTI, Claudio Y.; DEUS, Warley B. Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores. **Acta Biomedica Brasiliensis**, v.9, n.3, p. 95-106, 2018.

SOUZA, Eduardo Lorensi de; *et al.* Resíduos contaminantes no solo: possibilidades e consequências. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v.7, n.2, p.484-509, 2018.

SOUZA, Lucas Oliveira. **Caracterização reológica e morfológica de nanocelulose da casca de cacau para aplicação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis**. Dissertação (Doutorado em Ciência de Alimentos), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2021.

TAVARES, Adriano Duarte. **Determinação de cádmio e chumbo em alimentos e bebidas industrializados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

TORTORELLA, Silvia; *et al.*; Surface-modified nanocellulose for application in biomedical engineering and nanomedicine: a review. **Internacional Journal of nanomedicine**, 15: 9909-9937, 2020.

VIJAYAN, Jyothy G.; PRABHU, T. Niranjaba. Catalytic and non-catalytic approach for the synthesis of green functionalized nanocellulose from diferente biomass: properties and adsorption studies. **Topics in Catalysis**, 2022.

WANG, Haiying; LI, Dagang; ZHANG, Ranran. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from wast corrugated paper pulp. **BioResources**, v. 8, n. 1, p. 1374-1384, 2013.

WANG, Yue; *et al.* Activated carbon derived from waste tangerine seed for the high-performance adsorption of carbamate pesticides from water and plant. **Bioresource Technology**, v. 316, 2020.

WANG, Zhenghua, *et al.* Sepiolite-based adsorbents for the removal of potentially toxic elements from water: a strategic review for the case of environmental contamination in Hunan, China. **International Journal of Envirnmental Research and Public Health**, v. 15, n.8, 2018.

YAO, Xinxin; *et al.* An abundant porous biochar material derived from wakame (*Undaria pnnatifida*) with high adsorption perfomance for three organic dyes. **Bioresource Technology**, v. 318, 2020.

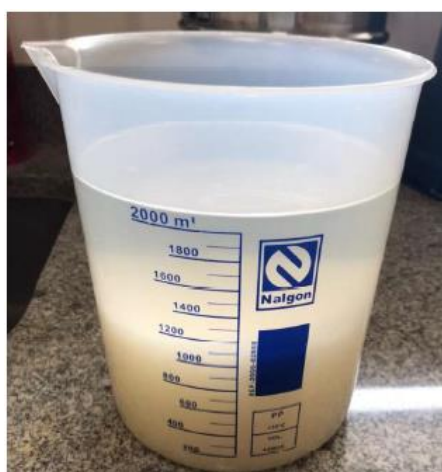
ZOLA, Rafael Soares. **Estudo de adsorção-dessorção: equação cinética e efeito memória**. Dissertação (Mestrado em física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

ANEXO I

Metodologia da fabricação da nanocelulose

A solução ficou em leve agitação durante 60 minutos para pré-homogeneização, com a delaminação das microfibrilas e afrouxamento das ligações de hidrogênio interfibrilar, conforme Figura 48, antes de iniciar a desfibrilação do material no Moinho Super Masscolloider.

Figura 48 - Solução celulose 3%



Fonte: Danielle Gouveia

Moinho desfibrilador e método de desfibrilação

O Moinho Super Masscolloider pode ser visto na Figura 49, foi utilizado para o cisalhamento de materiais com o objetivo de obter nanopartículas. Composto por duas partes físicas, o moinho propriamente dito e a caixa elétrica de comando central, possui dois discos, um estático e outro rotativo ambos com 150 mm de diâmetro e de fácil substituição, com dois ajustes mecânicos, um grosso e outro fino com dispositivo de trava, próprios a definir a distância entre os mesmos e estimar granulometria do nano material final.

Os discos de montagem não são porosos, detêm resistência ao estresse térmico e inibem a formação de bactérias e a contaminação das amostras, dessa forma atendem aos protocolos sanitários e permitem que o contato mecânico realize a desfibrilação.

Figura 49 - Moinho desfibrilador



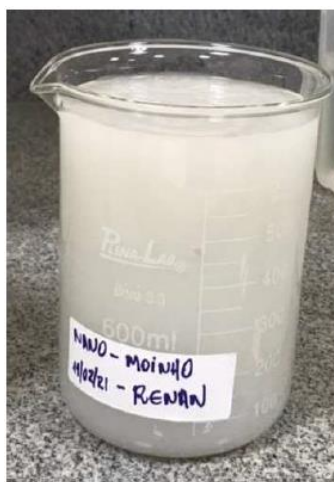
Fonte: Danielle Gouveia

O ajuste do moinho para a preparação da nanocelulose foi feito em várias etapas, segundo Magalhães *et al.* (2017), e sendo elas:

- Conectar o cabo fonte do equipamento à energia elétrica, liberar a conexão do sistema hidráulico do laboratório para o resfriamento e fechar as roscas do moinho;
- Adicionar 1 litro de água destilada no moinho e, em seguida, na caixa de comando, ligar o equipamento;
- Avaliar o escoamento da água para ajustar a distância entre as pedras de moagem. O ajuste grosso está no movimento horário para aproximar às pedras e anti-horário para afastá-las, a partir do destravamento do dispositivo mecânico do ajuste fino, o qual funciona da mesma forma, em sequência ao grosso e finalizando novamente o travamento. O ajuste da operação está relacionado com o padrão de escoamento da amostra, amperagem indicada no painel de controle e por meio da fricção das pedras de moagem. Então, caso o escoamento estivesse em velocidade alta, aumentava-se o ajuste aproximando as pedras e ou caso a amperagem do sistema estivesse alta, diminuía-se o ajuste afastando as pedras;

- Inserir a solução de celulose no moinho ajustado para a operação de desfibrilação, sob rotação de 1.500 rpm. A velocidade de rotação do equipamento é determinada no painel de comando, ajustada no mesmo modelo das pedras, movimento no sentido horário aumenta a velocidade e anti-horário reduz;
- Devem ser realizados ao mínimo de 15 a 20 passes no equipamento, a suspensão deve atingir aspecto de gel, conforme Figura 50. O passe consiste no ciclo completo da solução no moinho, operação realizada manualmente que deve sempre manter uma quantidade de solução no sistema a fim de evitar o contato entre as pedras e, conseqüentemente, a contaminação da amostra;

Figura 50 - Amostra após desfibrilação



Fonte: Danielle Gouveia

- Monitorar a amperagem do sistema, caso a corrente elétrica do sistema ultrapasse os 10A, destravar o moinho e afastar as pedras de moagem, movendo o ajuste no sentido anti-horário, a fim de garantir a qualidade das pedras e prolongar sua vida útil, além de evitar a contaminação da amostra, novamente;
- Desligar o moinho no painel de controle;
- Destravar o ajuste das pedras e abrir as roscas do equipamento, remover a parte móvel do moinho, coletor superior, e lavar em água corrente. A limpeza na seção inferior do equipamento deve ser feita com água e escova macia, finalizando com a recolocação do coletor, seguido da fixação das roscas.

Preparação da celulose

A nanocelulose foi preparada em solução de 2000mL de água deionizada com 1, 2 e 3% de polpa celulósica, levando em consideração um teor de umidade de 30% da polpa cedida pelo Laboratório de Papel e Celulose, localizado na Unesp Itapeva.