

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS HENRIQUE TOSIN

ESPUMAS DE NANOQUITOSANA/NANOCELULOSE RETICULADAS:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE SUA CAPACIDADE DE
ADSORÇÃO PARA ÍONS COBRE (II)

CURITIBA

2025

CARLOS HENRIQUE TOSIN

ESPUMAS DE NANOQUITOSANA/NANOCELULOSE RETICULADAS:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE SUA CAPACIDADE DE
ADSORÇÃO PARA ÍONS COBRE (II)

Projeto de Dissertação apresentado ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro e Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ / SISTEMA DE BIBLIOTECAS
BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

Tosin, Carlos Henrique

Espumas de nanoquitosana/nanocelulose reticuladas: síntese, caracterização e estudo de sua capacidade de adsorção para íons cobre (II) / Carlos Henrique Tosin. - Curitiba, 2026.

1 recurso on-line : PDF.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz

Coorientadores: Profa. Dra. Mayara Elita Cameiro e

Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 19/12/2025.

1. Celulose. 2. Quitosana. 3. Biopolímeros. 4. Recursos naturais – Conservação. 5. Poluição. I. Bolzon de Muñiz, Graciela Inês. II. Cameiro, Mayara Elita. III. Cademartori, Pedro Henrique Gonzales de. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 676
CDU – 634.0.861.9



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CARLOS HENRIQUE TOSIN**, intitulada: **ESPUMAS DE NANOQUITOSANA/NANOCELULOSE RETICULADAS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE SUA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO PARA ÍONS COBRE (II)**., sob orientação da Profa. Dra. GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Dezembro de 2025.

Assinatura Eletrônica

21/12/2025 14:43:56.0

GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

22/12/2025 15:00:06.0

JOZIEL APARECIDO DA CRUZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA -
CAMPUS BLUMENAU)

Assinatura Eletrônica

20/12/2025 11:07:05.0

MABEL KARINA ARANTES ALVES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

20/12/2025 10:30:08.0

ANDREY PEREIRA ACOSTA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Avenida Lothário Meissner, 632 - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 80210-170 - Tel: (41) 3360-4212 - E-mail: pgfloresta@gmail.com

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 504971

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 504971

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, pois se estou onde estou foi com a graça Dele.

A minha mãe, pelo apoio, inspiração e ser a base para tudo que me tornei.

Aos meus orientadores, Profa. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muñiz, Profa. Dra. Mayara Elita Carneiro e Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori, pelo tempo, dedicação e generosidade em compartilhar seus conhecimentos, fundamentais para minha formação e para a construção deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal (PPGEF) da UFPR, pela oportunidade e infraestrutura disponibilizada.

Aos professores, técnicos e colegas dos laboratórios que deram o suporte essencial e influenciaram para o desenvolvimento desta pesquisa:

- Laboratório de Painéis de Madeira: Aos responsáveis Dr. Setsuo Iwakiri e à Dra. Rosilani Trianoski;
- Laboratório de Usinagem de Madeiras: Ao responsável Dr. Ricardo Jorge Klitzke;
- Laboratório de Tecnologia da Madeira (Propriedades Físicas e Mecânicas): Aos responsáveis Dr. Jorge Luis Monteiro de Matos e Dr. José Guilherme Prata;
- Laboratório de Manejo de Bacias Hidrográficas e Qualidade de Água: Ao responsável Prof. Dr. Nivaldo Eduardo Rizzi;
- Laboratório de Nanomateriais Agroflorestais: À responsável Dra. Mayara Elita Carneiro;
- Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM): Às responsáveis Profa. Silvana Nisgoski e Profa. Graciela Inês Bolzon de Muñiz;
- Laboratório de Biodegradação e Preservação da Madeira: Aos responsáveis Dr. Rui André Maggi dos Anjos e Dr. João Carlos Moreschi;
- Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (Labmater): Ao responsável Prof. Dr. Helton José Alves;
- Laboratório de Mecanização Florestal: Ao responsável Prof. Dr. Renato Cesar Gonçalves Robert;

- Centro de Microscopia Eletrônica (CME):A Equipe técnica e ao Prof. Ney Pereira Mattoso;
- Centro de Estudos em Biofarmácia (CEB).

À Eliane Lopes da Silva, por todo carinho e atenção; à Dioneia Romero Calixto, pelas conversas e orientações; e a todos os outros amigos e familiares que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui, meu muito obrigado.

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de estudo (Processos nº 383988/2023-3 e 130493/2023-6).

Se eu vi mais
longe, foi por
estar sobre
ombros de
gigantes.

– Isaac Newton

RESUMO

A contaminação de águas por íons de metais tóxicos, como o cobre (Cu^{2+}), demanda o desenvolvimento de materiais adsorventes sustentáveis e de baixo custo. Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar o potencial de espumas compósitas à base de nanoquitosana (NCS) e nanocelulose como bioadsorventes. Foram preparadas espumas porosas a partir de uma matriz de NCS, reforçadas com celulose nanocristalina (CNC) ou celulose nanofibrilada (CNF), com e sem reticulação por glutaraldeído. As seis formulações resultantes foram caracterizadas quanto às suas propriedades morfológicas (MEV), químicas (FTIR) e mecânicas. A performance adsorptiva foi avaliada em ensaios de equilíbrio em batelada para a remoção de Cu^{2+} , e os dados foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. A caracterização demonstrou que a sinergia entre a nanocelulose e o agente reticulante resultou em espumas com maior resistência mecânica e estrutura porosa otimizada. Os ensaios de adsorção foram melhor descritos pelo modelo de Langmuir ($R^2 > 0,98$), indicando um mecanismo de adsorção predominantemente em monocamada. A formulação contendo nanoquitosana reticulada e reforçada com CNF (NCSR-CNF) apresentou o melhor desempenho, atingindo uma capacidade máxima de adsorção (q_{max}) de 90,25 mg/g, um valor duas vezes superior ao da espuma de nanoquitosana pura (41,0 mg/g). Conclui-se que a incorporação de nanofibrilas de celulose em uma matriz de quitosana reticulada é uma estratégia eficaz para a produção de bioadsorventes de alto desempenho com grande potencial para aplicações no tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Adsorção, Bioadsorvente, Nanoquitosana, Nanocelulose, Cobre.

ABSTRACT

The contamination of water by toxic metal ions, such as copper (Cu^{2+}), demands the development of sustainable and low-cost adsorbent materials. This work aimed to synthesize, characterize, and evaluate the potential of composite foams based on nanochitosan (NCS) and nanocellulose as biosorbents. Porous foams were prepared from an NCS matrix, reinforced with crystalline nanocellulose (CNC) or fibrillated nanocellulose (CNF), with and without glutaraldehyde crosslinking. The six resulting formulations were characterized for their morphological (SEM), chemical (FTIR), and mechanical properties. The adsorptive performance was evaluated in batch equilibrium tests for the removal of Cu^{2+} , and the data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm models. Characterization demonstrated that the synergy between nanocellulose and the crosslinking agent resulted in foams with higher mechanical strength and an optimized porous structure. The adsorption tests were best described by the Langmuir model ($R^2 > 0.98$), indicating a predominantly monolayer adsorption mechanism. The formulation containing crosslinked nanochitosan reinforced with CNF (NCSR-CNF) showed the best performance, reaching a maximum adsorption capacity (q_{max}) of 90,25 mg/g, a value twice as high as that of pure nanochitosan foam (41.0 mg/g). It is concluded that the incorporation of cellulose nanofibers into a crosslinked chitosan matrix is an effective strategy for producing high-performance biosorbents with great potential for applications in wastewater treatment.

Keywords: Adsorption, Biosorbent, Nanochitosan, Nanocellulose, Copper.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE NANOMATERIAIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES..... | 17 |
| FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DA RAZÃO ENTRE ÁREA VS VOLUME EM MATERIAIS DE ESCALA MACRO E MANOMÉTRICA..... | 18 |
| FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS POR MEIO DE TOP-DOWN E BOTTON-UP..... | 19 |
| FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA E DA QUITOSANA..... | 20 |
| FIGURA 5 - ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE..... | 22 |
| FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO GLUTARALDEÍDO..... | 24 |
| FIGURA 7 - ESQUEMA DE LIGAÇÃO CRUZADA ENTRE NANOCELULOSE, NANOQUITOSANA E GLUTARALDEÍDO..... | 25 |
| FIGURA 8 - EXEMPLOS DE CONTAMINANTES..... | 26 |
| FIGURA 9 - A) EQUIPAMENTO LOCALIZADO NO CME DA UFPR; B) SOFTWARE IMAGEJ UTILIZADO PARA MENSURAÇÃO DAS FIBRAS E CRISTAIS DE NANOCELULOSE..... | 34 |
| FIGURA 10 - EQUIPAMENTO STABINO ZETA UTILIZADOS PARA A COLETA DOS DADOS..... | 35 |
| FIGURA 11- FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS COMPÓSITAS DE NANOQUITOSANA E NANOCELULOSE..... | 36 |
| FIGURA 12 - ASPECTO VISUAL DAS ESPUMAS EM FORMATO DE DISCO | 36 |
| FIGURA 13 - ENSAIO QUALITATIVO DAS AMOSTRAS ANALISADAS A) CAPITURA DAS IMAGENS; B) AMOSTRAS DURANTE O ENSAIO..... | 39 |
| FIGURA 14 - ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO PELA TÉCNICA DA GOTA SÉSSIL EM GONIÔMETRO KRÜSS DSA25, MOSTRANDO A MONTAGEM EXPERIMENTAL (ESQUERDA) E A GOTA SÉSSIL SOBRE A ESPUMA (DIREITA)..... | 40 |
| FIGURA 15 - ANÁLISE MICROSCÓPICA DA PENETRAÇÃO DO CORANTE NAS ESPUMAS (DIREITA), MICROSCÓPIO ÓPTICO BIOPTIKA B60 (ESQUERDA)..... | 41 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 16 - MONTAGEM DO ENSAIO DE COMPRESSÃO DAS ESPUMAS (DIREITA) NA MÁQUINA DE ENSAIOS UNIVERSAL HSENSOR (ESQUERDA) | 42 |
| FIGURA 17 - ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE COBRE (II). A) VARREDURA DE ESPECTROS PARA DIFERENTES PROPORÇÕES DE IC:CU(II). B) CURVA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA A PARTIR DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE COBRE | 45 |
| FIGURA 18 - ESQUEMA DE QUANTIFICAÇÃO DO SOBRENADANTE..... | 46 |
| FIGURA 19 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE COM MAGNIFICAÇÃO DE 100.000×. (A) CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF); (B) CELULOSE NANOCRISTALINA (CNC)..... | 47 |
| FIGURA 20 - DISTRIBUIÇÃO NUMÉRICA (A) E VOLUMÉTRICA (B) DO TAMANHO DE NCS, CNC E CNF | 48 |
| FIGURA 21 - VISTA TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM AMPLIAÇÃO DE 50× | 50 |
| FIGURA 22- VISTA TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE EM AMPLIAÇÃO DE 1.000×, A IMAGEM INFERIOR ESTÁ EM UMA AMPLIAÇÃO DE 10.000×. A ESCALA NAS PRIMEIRAS IMAGENS É REPRESENTATIVA PARA SEUS RESPECTIVOS GRUPOS | 51 |
| FIGURA 23 - DETALHES DA MICROESTRUTURA DA PAREDE DOS POROS COM MAGNIFICAÇÃO ENTRE 5.000× E 20.000×, MOSTRANDO A INTERAÇÃO DA NANOCELULOSE COM A MATRIZ DE NANOQUITOSANA..... | 52 |
| FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR NA REGIÃO DE 4000 A 500 CM-1. A) ESPECTROS DE MATÉRIA-PRIMA. B) ESPECTROS DAS SEIS ESPUMAS PRODUZIDAS | 54 |
| FIGURA 25- ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO POR GONIOMETRIA. (A) ÂNGULO INICIAL. (B) GOTA APÓS 15 SEGUNDOS. (C) GRÁFICO DO ÂNGULO DE CONTATO MÉDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO..... | 56 |
| FIGURA 26 - ENSAIO QUALITATIVO DE TEMPO DE ABSORÇÃO DE UMA GOTA DE SOLUÇÃO CORADA (ASTRA-BLUE) NA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS. O TEMPO ESTÁ NO FORMATO HH:MM:SS:MS..... | 57 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 27 - MICROGRAFIAS ÓPTICAS (AMPLIAÇÃO DE 10×) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS APÓS O TESTE DE ABSORÇÃO, MOSTRANDO A PENETRAÇÃO DO CORANTE ASTRA-BLUE | 58 |
| FIGURA 28 - GRÁFICO DA LARGURA MÉDIA DA LAMELA (PAREDE DA ESPUMA) EM MICRÔMETROS (μM) PARA CADA GRUPO. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇAS ESTATÍSTICAS SIGNIFICATIVAS ENTRE OS GRUPOS | 59 |
| FIGURA 29 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (KPA) PARA OS DIFERENTES GRUPOS DE ESPUMAS. LETRAS DIFERENTES (A, B, C) SOBRE AS BARRAS DE ERRO INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA SIGNIFICATIVA ENTRE OS GRUPOS ($P < 0,05$) | 60 |
| FIGURA 30 - GRÁFICO DA DENSIDADE APARENTE MÉDIA (KG/M^3) PARA OS DIFERENTES GRUPOS DE ESPUMAS. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA SIGNIFICATIVA ENTRE OS GRUPOS ($P < 0,05$) | 61 |
| FIGURA 31 - GRÁFICO DO ÍNDICE DE ANISOTROPIA MÉDIO (A.U.) PARA OS DIFERENTES GRUPOS DE ESPUMAS. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA SIGNIFICATIVA ENTRE OS GRUPOS ($P < 0,05$) | 62 |
| FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DE MEV COM MAPEAMENTO ELEMENTAR DE COBRE (EM AMARELO) SOBREPOSTO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS APÓS O ENSAIO DE ADSORÇÃO | 63 |
| FIGURA 33 – ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE Cu(II) PARA OS SEIS GRUPOS DE ESPUMAS. (A) COMPORTAMENTO NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO COMPLETA (ATÉ $\sim 2500 \text{ MG/L}$). (B) DETALHAMENTO DO COMPORTAMENTO EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES (ATÉ 160 MG/L) | 64 |
| FIGURA 34 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO INTERMEDIÁRIA (ATÉ 800 MG/L) | 65 |

SUMÁRIO

| | | |
|-----------|--|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. | OBJETIVOS | 14 |
| 2.1. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 14 |
| 3. | REVISÃO DE LITERATURA | 15 |
| 3.1. | BIOPOLÍMEROS E SUAS APLICAÇÕES | 15 |
| 3.2. | MATERIAIS NANOMÉTRICOS | 16 |
| 3.2.1. | Nanoquitosana | 19 |
| 3.2.2. | Nanocelulose | 21 |
| 3.2.3. | Agentes reticulantes | 23 |
| 3.3. | CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS | 25 |
| 3.3.1. | O cobre: impactos ambientais e métodos de remoção | 26 |
| 3.4. | FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO E ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO | 28 |
| 3.4.1. | Modelo de langmuir | 29 |
| 3.4.2. | Modelo de freundlich | 31 |
| 4. | MATERIAIS E MÉTODOS | 33 |
| 4.1. | MATERIAIS | 33 |
| 4.1.1. | Caracterização da matéria-prima | 33 |
| 4.2. | PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS ADSORVENTES | 35 |
| 4.3. | CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES | 37 |
| 4.3.1. | Análise morfológica e composição elementar (mev/eds) | 37 |
| 4.3.2. | Análise de grupos funcionais (ftir) | 38 |
| 4.3.3. | Análise de molhabilidade superficial | 38 |
| 4.3.4. | Ensaio mecânicos de compressão | 41 |
| 4.3.5. | Determinação das propriedades físicas (densidade e anistropia) | 42 |
| 4.4. | ENSAIO DE ADSORÇÃO DE COBRE (CU ²⁺) | 43 |
| 4.4.1. | Preparação das amostras e soluções | 43 |
| 4.4.2. | Procedimentos dos ensaios de isotermas | 44 |
| 4.4.3. | Metodos de análises e tratamento de dados | 44 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 4.4.3.1. | Quantificação de cobre por espectrofotometria uv-vis usando índigo carmim | 44 |
| 4.4.3.2. | Cálculo da capacidade de adsorção | 46 |
| 4.4.3.3. | Modelagem das isotermas de equilíbrio | 46 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 47 |
| 5.1. | CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA | 47 |
| 5.2. | CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS ADSORVENTES..... | 49 |
| 5.2.1. | Análise morfológica e composição elementar (mev/eds) | 49 |
| 5.2.2. | Análise de grupos funcionais (ftir)..... | 53 |
| 5.2.3. | Análise de molhabilidade superficial | 55 |
| 5.2.4. | Ensaio mecânico de compressão | 59 |
| 5.2.5. | Propriedades físicas (densidade e anisotropia) | 61 |
| 5.3. | ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COBRE (CU ²⁺) | 63 |
| 5.3.1. | Confirmação da adsorção por mapeamento elementar (mev/eds) | 63 |
| 5.3.2. | Isotermas experimentais de equilíbrio | 63 |
| 5.3.3. | Modelagem das isotermas e parâmetros de adsorção | 66 |
| 6. | CONCLUSÃO | 68 |
| 7. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 69 |
| 8. | REFERÊNCIAS | 70 |
| APÊNDICE A - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE HANES-WOOLF | | 77 |
| APÊNDICE B- GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE LINEWEAVER-BURK | | 78 |
| APÊNDICE C - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE EADIE-HOFSTEE | | 79 |
| APÊNDICE D - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE SCATCHARD | | 80 |
| APÊNDICE E - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE FREUNDLICH | | 81 |

1. INTRODUÇÃO

O avanço da industrialização e a intensificação de atividades agrícolas, embora essenciais para o desenvolvimento socioeconômico, têm gerado um aumento significativo na contaminação de ecossistemas aquáticos. Entre os poluentes mais persistentes e problemáticos estão os íons de metais potencialmente tóxicos, que não são biodegradáveis e tendem a se acumular na cadeia alimentar, representando um risco tanto para a vida aquática quanto para a saúde humana. O cobre (Cu^{2+}), em particular, é um contaminante comum, descartado em efluentes de indústrias de mineração, galvanoplastia e eletrônicos, além de ser utilizado em defensivos agrícolas. A necessidade de remover este e outros metais de águas residuais de forma eficiente e sustentável tem impulsionado a busca por novas tecnologias de tratamento.

Métodos convencionais de remediação, como a precipitação química, a troca iônica e a filtração por membranas, embora eficazes em certas condições, frequentemente apresentam desvantagens como o alto custo, o elevado consumo de energia ou a geração de resíduos secundários (lodo tóxico), que demandam tratamento adicional. Diante deste cenário, a adsorção surge como uma alternativa promissora, devido à sua simplicidade operacional, alta eficiência e potencial de regeneração do material adsorvente. Em especial, a biossorção, que emprega materiais de origem biológica, alinha-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade, utilizando biopolímeros abundantes, de baixo custo e biodegradáveis.

Dentre os biopolímeros, a quitosana e a celulose se destacam como materiais de excelência para a adsorção. A quitosana, derivada da quitina, possui grupos amina em sua estrutura que apresentam alta afinidade por íons metálicos. A celulose, oferece uma base estrutural robusta, quando trabalhada em escala nanométricas, essas qualidades são potencializadas.

Neste contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento e a avaliação de espumas compósitas porosas e tridimensionais, baseadas na sinergia entre a nanoquitosana e a nanocelulose, para a remoção de íons de cobre.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de uma espuma ambientalmente correta utilizando matriz de nanoquitosana com reforço de nanocelulose.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da adição de nanocelulose na composição da espuma de matriz de nanoquitosana;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas da espuma reforçada;
- Avaliar a eficiência de adsorção de íons cobre²⁺.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. BIOPOLÍMEROS E SUAS APLICAÇÕES

Os polímeros são macromoléculas essenciais que permeiam praticamente todos os aspectos da vida do homem moderno. Suas aplicações abrangem desde embalagens de alimentos, como nas garrafas de bebidas (PET) e filmes para carnes (PVC) por exemplo, até componentes de aeronaves como as janelas de avião, onde se utiliza o policarbonato (PC) na confecção de chapas transparentes para a substituição do vidro. Estruturalmente, polímeros (do grego *poli*, “muitos”, e *meros*, “partes”) são moléculas combinadas formando uma longa cadeia composta pela repetição e combinação desses monômeros.

Com base em sua origem, os polímeros podem ser classificados em duas categorias: *polímeros sintéticos* e *biopolímeros naturais*. Os polímeros sintéticos são, em sua vasta maioria, derivados de fontes não renováveis, como o petróleo e o carvão mineral. Através de processos petroquímicos, como destilação fracionada e pirólise, obtêm-se monômeros (etileno, propileno, benzeno, etc.) que dão origem aos polímeros convencionais mais utilizados globalmente, incluindo o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS) e o policloreto de vinila (PVC), entre outros (Canevarolo Jr., 2006; Prazeres, 2022). Já os biopolímeros representam uma classe de polímeros que são sintetizados por organismos vivos, como bactérias, fungos, plantas e animais. A diferença fundamental reside na matéria-prima, que provém de fontes sustentáveis, como amido, celulose, quitina, óleos vegetais e açúcares (Castro *et al.*, 2024).

Os biopolímeros podem ser classificados estruturalmente em três categorias: polissacarídeos (formados por unidades repetitivas de carboidratos), proteínas (constituídas por aminoácidos) e polinucleotídeos (formados por unidades de nucleotídeos como DNA e RNA). Esses biopolímeros estão sendo impulsionados pela crescente demanda por materiais sustentáveis e diversos setores industriais estão buscando formas de substituir os polímeros sintéticos por matrizes tão eficazes quanto, mas não agridem o meio ambiente. No setor de embalagens, por exemplo, espumas de matriz de amido de milho ou ácido polilático (PLA) estão buscando substituir o poliestireno expandido (EPS),

conhecido como isopor, pois são biodegradáveis e de baixo custo (Bergel, Bolba e Santana, 2016). Na construção civil, espumas rígidas de poliuretanos derivadas de óleos vegetais atuam como ótimos isolantes térmicos e acústicos, contribuindo para a eficiência energética dos sistemas construtivos (Cardoso, 2010). Além disso, na área biomédica, espumas porosas de quitosana ou colágeno são empregadas como arcabouços para engenharia de tecidos, facilitando a regeneração celular e a cicatrização de feridas devido à sua biocompatibilidade (Fiamingo, 2016).

As distintas origens e rotas de síntese entre polímeros sintéticos e biopolímeros resultam em implicações ambientais contrastantes. A decomposição de plásticos convencionais é um processo extremamente lento, podendo levar centenas de anos, durante o qual ocorre a fragmentação em micro e nanoplásticos, que se acumulam nos ecossistemas e apresentam riscos toxicológicos. Em oposição, a maioria dos biopolímeros se destacam por sua biodegradabilidade, uma propriedade que lhes permite ser decompostos por microrganismos em um tempo significativamente menor, reduzindo o acúmulo de resíduos sólidos e o impacto ambiental associado (Farias *et al.*, 2016).

3.2. MATERIAIS NANOMÉTRICOS

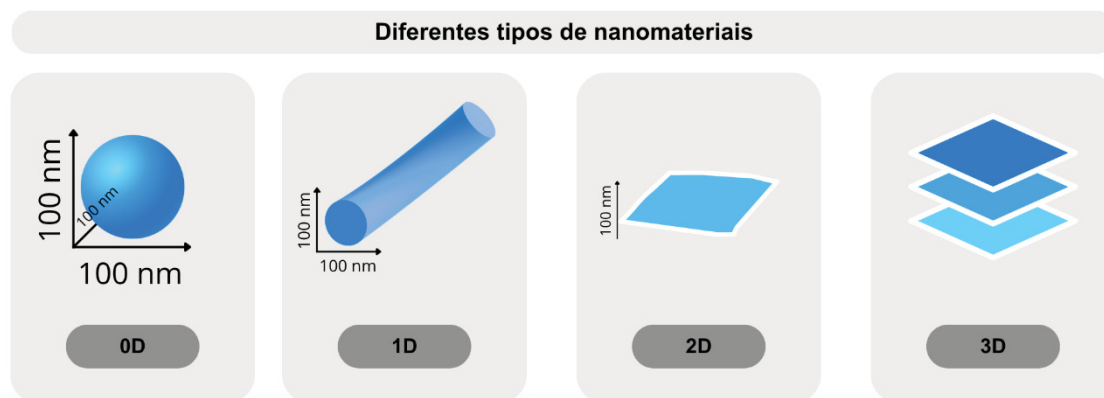
A Nanociência pode ser definida como o campo de conhecimento das propriedades, processos, modificações e manipulações aos fenômenos de materiais em escalas nanométricas, geralmente essa escala compreende estruturas que possuem entre 1 e 100 nanômetros em pelo menos uma de suas dimensões. Abrange diversas áreas do conhecimento como engenharia, eletrônica, medicina, física, química, biologia, computação entre outros. Já os nanomateriais são os objetos de interesse dessas áreas, englobando nanopartículas, nanofibras, nanotubos e filmes finos contendo diversas camadas, onde a compreensão desses elementos revela estruturas com propriedades únicas e aplicações promissoras. O termo Nanotecnologia, por sua vez, corresponde à aplicação prática desses conhecimentos gerados pela nanociência: produção, caracterização, criação e manipulação são formas de

desenvolvimento e utilização desses nanomateriais em produtos e soluções inovadoras. (Sanfelice et al., [s.d.]; Bayda et al., 2019).

Os nanomateriais são frequentemente classificados com base em sua dimensionalidade. Esta classificação considera o número de dimensões da estrutura que se encontram fora da escala nanométrica:

- **0D (zero dimensões):** Materiais cujas três dimensões (x, y, z) estão dentro da escala nanométrica (1-100 nm), como pontos quânticos e nanopartículas esféricas;
- **1D (uma dimensão):** Estruturas que possuem duas dimensões na escala nano e uma dimensão maior, resultando em formatos alongados como nanofibras, nanotubos e nanobastões;
- **2D (duas dimensões):** Materiais com apenas uma dimensão na escala nanométrica, formando estruturas lamelares como o grafeno;
- **3D (três dimensões):** São materiais de macroescala que possuem uma estrutura interna nanométrica, como nanocompósitos, aerogéis e espumas nanoporosas.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DE NANOMATERIAIS E SUAS CLASSIFICAÇÕES

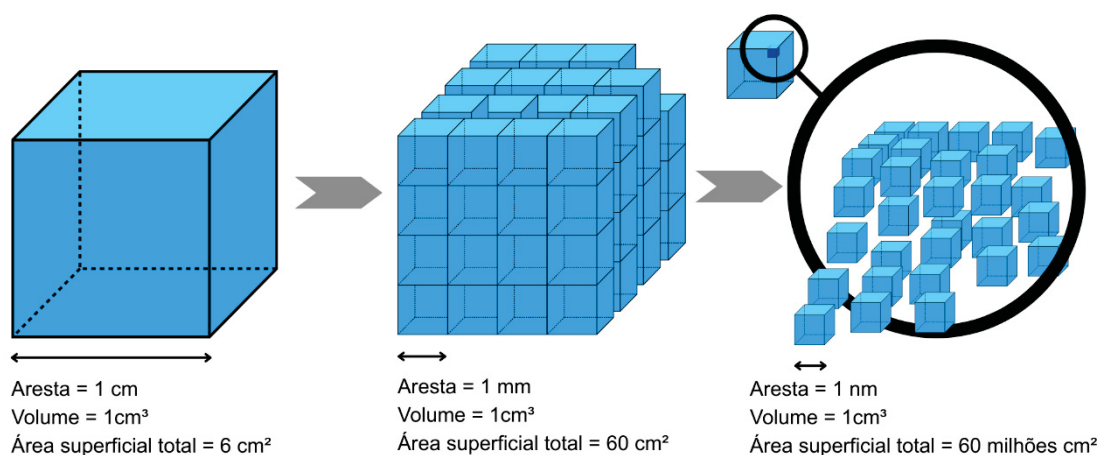


Fonte: Adaptado de Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022)

Quando o material é dividido em partículas nanométricas, a área superficial total deste material aumenta milhares de vezes, isso ocorre porque à medida que o tamanho das partículas diminui, uma proporção muito maior de átomos e moléculas passam a estarem expostas na superfície, tornando o material significativamente mais reativo e, portanto, com maior área superficial,

maior as reações químicas envolvendo sólidos acontecem nesses sítios (Sanfelice et al., [s.d.]; Martins & Trindade, 2012).

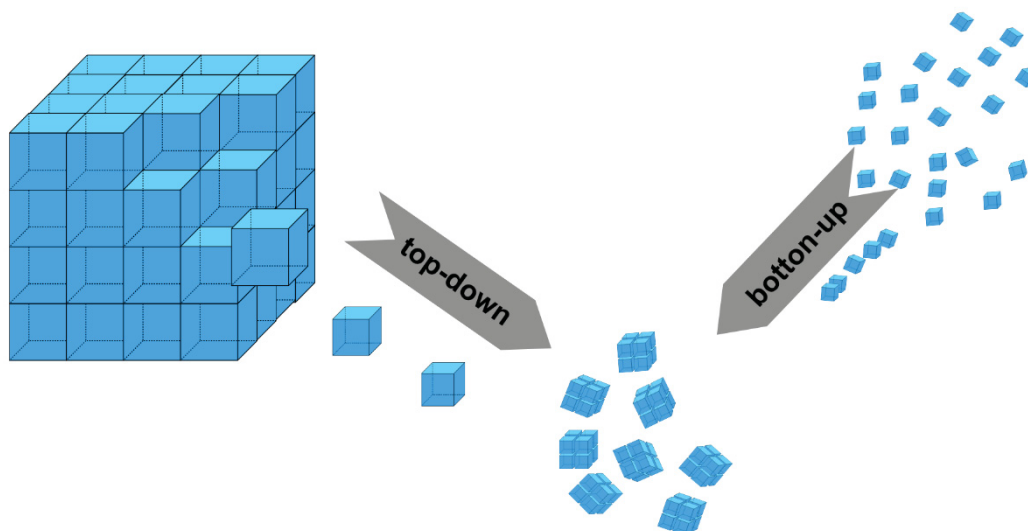
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DO AUMENTO DA RAZÃO ENTRE ÁREA VS VOLUME EM MATERIAIS DE ESCALA MACRO E MANOMÉTRICA



Fonte: Adaptado de Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022)

Para a síntese do nanomaterial, as duas principais abordagens são conhecidas como *top-down* e *bottom-up*. O método *top-down* começa com a ‘quebra’ do material em escala macro, que através de processos como moagem de alta energia e litografia o material vai se dividindo até o ponto de atingir dimensões manométricas. Por outro lado, o método *bottom-up* consiste em ‘construir’ esses nanomateriais por meio de organização de átomos, ions ou moléculas, o processo pode ser por deposição química ou nucleação. A escolha do método influencia diretamente na qualidade, pureza, quantidade de defeitos e funcionalidade do nanomaterial produzido, ao se constituir o nanomaterial por meio de átomos ou moléculas favorece a obtenção de um material em escala nano mais homogêneo e com menos defeitos estruturais (Baig et al., 2021).

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DE OBTENÇÃO DE NANOMATERIAIS POR MEIO DE TOP-DOWN E BOTTON-UP



Fonte: Adaptado de Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022)

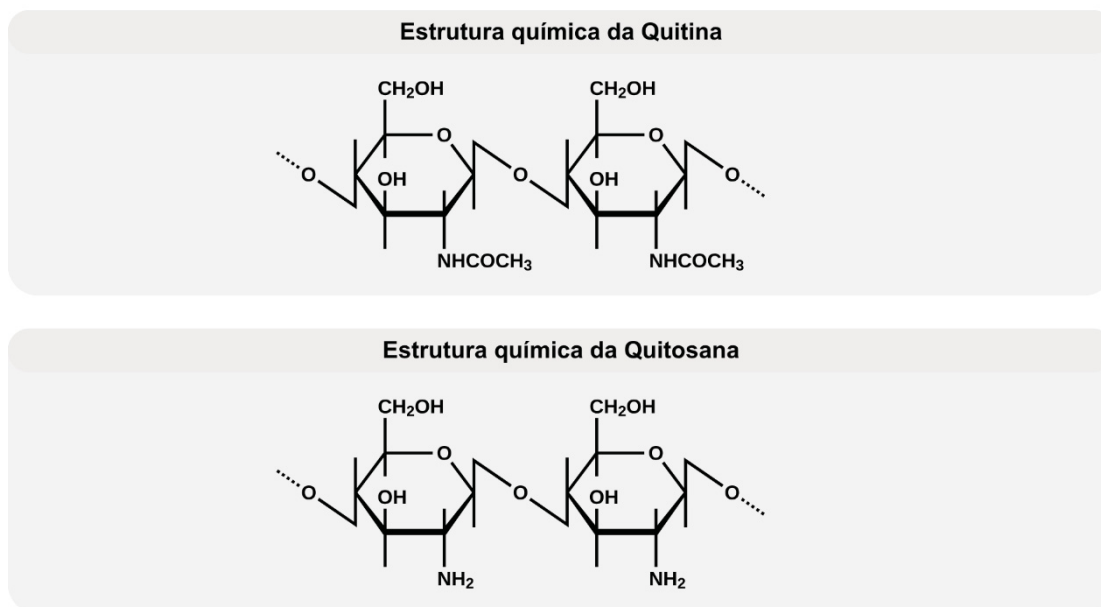
3.2.1. Nanoquitosana

A quitina é reconhecida como o segundo biopolímero mais abundante na natureza, ficando atrás apenas da celulose. Suas principais fontes naturais são os exoesqueletos de crustáceos como camarão, caranguejo e lagosta, além das paredes celulares de fungos, insetos e alguns moluscos, onde atua como um componente estrutural de proteção e suporte. O Brasil, devido à sua extensa indústria pesqueira, possui grande potencial para extração de quitina a partir dos resíduos gerados pelo processamento desses crustáceos. O aproveitamento dessas cascas representa não apenas uma fonte abundante e viável para a obtenção do biopolímero em larga escala, mas também uma solução sustentável para mitigar o impacto ambiental de seu descarte (Moura *et al.*, [s.d.]); (Magalhães, [s.d.]).

Estruturalmente, a quitosana sendo uma derivação da quitina, é composta por unidades de D-glicosamina e N-acetil-D-glicosamina unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1,4)$, a obtenção da quitosana ocorre através de soluções com altas concentrações de NaOH (Hidróxido de sódio) o que favorece a hidrólise dos grupos acetila da quitina, ocorrendo a liberação de grupos aminos que auxiliam sua estrutura química a torná-la mais funcional. Durante a desacetilação os grupos acetamido ($-NHCOCH_3$) presente na quitina sofrem o

processo de desacetilação no grupo C2 ligado ao anel de açúcar dando origem a grupos amino ($-NH_2$), o grupo acetil ($-COCH_3$) é removido pelo processo de hidrólise.

FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA E DA QUITOSANA



Fonte: Adaptado de Cahú e Bezerra (2021)

O Grau de Desacetilação (GD) é uma das principais características que determinam as propriedades do polímero, diferenciando-o como quitina (mais acetilada) ou quitosana (mais desacetilada). Quanto maior o grau de desacetilação, mais grupos amino ficam disponíveis na cadeia polimérica, tornando a molécula mais solúvel e quimicamente mais reativa por conta de mais grupos amino disponíveis, o que significa uma maior capacidade da quitosana em interagir com íons metálicos e outros elementos químicos. Geralmente um GD elevado varia entre 75% e 100% sendo um dos principais indicativos da qualidade do biopolímero para suas diferentes aplicações (Dias *et al.*, 2013).

A quitosana em sua forma macroscópica já apresenta propriedades adsorventes importantes devido aos grupos amino formados através da desacetilação, ao converter esse polímero para a escala nanométrica, tem-se um aumento significativo da área superficial disponível, expondo um número muito maior desses grupos $-NH_2$. Esse aumento de sítios de $-NH_2$ disponíveis para interação é a principal vantagem da nanoquitosana quando se direciona para os íons metálicos. Para obter a nanoquitosana, alguns métodos como

gelificação iônica ou complexação de polieletrólito, emulsão de gotículas coalescentes, difusão de solventes de emulsão e emulsificação de ligação cruzada são algumas formas de promover a formação de nanopartículas.

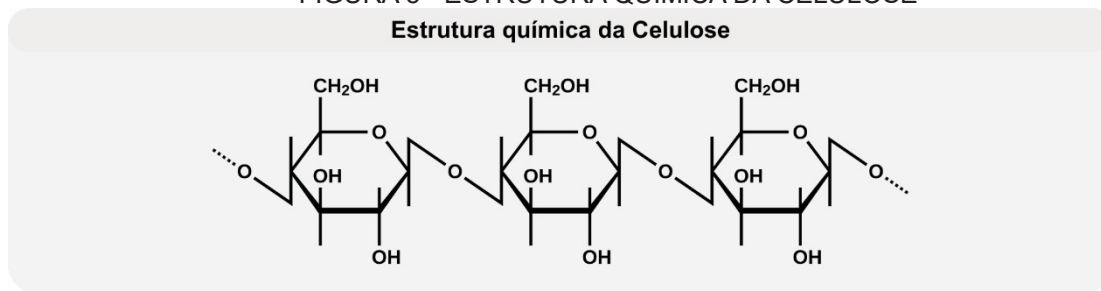
Em contrapartida aos métodos químicos convencionais, estudos desenvolvidos por Alves et al., (2018) combinando métodos físicos se mostraram uma rota alternativa e sustentável, reduzindo significativamente a massa molecular do biopolímero e, simultaneamente, obter nanopartículas com alta estabilidade. Esta abordagem *top-down* apresenta como grande vantagem a ausência de solventes e agentes reticulantes externos na etapa de formação, resultando em uma nanoquitosana de elevada pureza superficial, preservando os grupos funcionais essenciais para a interação com os contaminantes.

A elevada eficiência da nanoquitosana na remoção de contaminantes metálicos, como o cobre (Cu^{2+}), deve-se principalmente a dois fatores combinados: a alta área superficial e a densidade de grupos funcionais. Os grupos amino ($-\text{NH}_2$) atuam como sítios de quelação, funcionando como bases de Lewis que doam seus pares de elétrons para os íons metálicos (ácidos de Lewis), formando complexos coordenados estáveis. Este mecanismo de captura eficaz, aliado à natureza renovável e biodegradável do polímero, posiciona a nanoquitosana como um biossorvente de alto desempenho e grande interesse ambiental (Guibal, 2004; (Vakili *et al.*, 2014).

3.2.2. Nanocelulose

A nanocelulose, definida como material celulósico com ao menos uma das suas dimensões na escala nanométrica, pode ser categorizada em três tipos principais: Nanocristais de Celulose (CNC), Nanofibras de Celulose (CNF) e Nanocelulose Bacteriana (BNC). Este capítulo focará nos dois primeiros, que são predominantemente extraídos de fontes de biomassa lignocelulósica, como resíduos agrícolas e florestais, através de processos de desconstrução conhecidos como "top-down". Embora possuam a mesma composição química, as propriedades e a morfologia da nanocelulose variam significativamente dependendo da fonte ao qual a celulose foi obtida e, principalmente, do método de extração empregado.

FIGURA 5 - ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE



Fonte: Adaptado de Andrieux et al. (2019)

Os nanocristais de celulose (CNC) são partículas rígidas, com formato de bastão ou agulha (rod-like ou whisker), caracterizados por suas dimensões nanométricas, com diâmetros que variam de 2 a 20 nm e comprimentos de 100 a 500 nm. Sua principal característica é a alta cristalinidade, geralmente entre 60% e 90%, resultado direto de seu processo de obtenção, no qual as regiões amorfas da fibra de celulose original são quimicamente removidas. Já as CNFs, por outro lado, consistem em redes de fibrilas longas, flexíveis e entrelaçadas. Suas dimensões são tipicamente de 5 a 60 nm de diâmetro e vários micrômetros de comprimento. Diferentemente dos CNCs, as CNFs retêm tanto as regiões cristalinas quanto as amorfas da celulose original, o que lhes confere maior flexibilidade e uma razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) significativamente mais alta. Essa morfologia em rede permite um entrelaçamento mecânico mais eficaz dentro de uma matriz polimérica (Phanthong *et al.*, 2018).

A extração de nanocelulose a partir de biomassas vegetais geralmente envolve duas etapas principais: um pré-tratamento para isolar a celulose e, subsequentemente, um processo de hidrólise ou desfibrilação para reduzir suas dimensões à escala nano (Batista *et al.*, 2015). No pré-tratamento onde ocorre a remoção dos componentes não celulósicos como a lignina e hemicelulose que fazem parte dessa estrutura de biomassa lignocelulósicos. Os métodos clássicos para este fim incluem tratamentos alcalinos, que removem principalmente a hemicelulose, e processos de branqueamento (deslignificação) para a remoção da lignina. Uma vez separado a celulose dos outros materiais lignocelulósicos, a obtenção da nanocelulose pode ser classificada por duas rotas: hidrólise ácida para a obtenção da CNC e os processos mecânicos para a obtenção da CNF (Phanthong *et al.*, 2018). Na hidrólise ácida, a celulose branqueada é tratada

com um ácido forte, geralmente ácido sulfúrico (H_2SO_4), sob condições controladas de temperatura e tempo. O ácido agride preferencialmente as ligações glicosídicas nas regiões amorfas, que são estruturalmente desordenadas e mais acessíveis, quebrando a cadeia e liberando os cristais ou *Whisker* de celulose. No processo mecânico obtém-se a CNF, que são produzidas por altas forças de cisalhamento mecânico sobre uma suspensão de fibras de celulose, o que promove a desfibrilação longitudinal das fibras até a escala nanométrica, dentro desses processos mecânicos, os principais incluem: Homogeneização de Alta Pressão (HPH), onde a suspensão de celulose é forçada a passar por uma válvula estreita em alta pressão, gerando cisalhamento e impacto quebrando as fibras e rompendo as ligações de hidrogênio, mantendo as nano fibrilas unidas longitudinalmente (“Nanocellulose in biomaterials sciences”, [s.d.]); e Moagem (Grinding / Ball Milling), onde utiliza o atrito e o impacto de esferas (ou outros meios de moagem) em um moinho rotativo para quebrar as ligações de hidrogênio e desfibrilar as fibras (Phanthong *et al.*, 2018).

As aplicações da nanocelulose como agente de reforço multifuncional promove melhorias significativas em diversas propriedades da matriz polimérica. No que tange ao reforço mecânico, seu alto módulo de Young e resistência à tração pode-se transferir essas cargas de forma eficiente aumentando significativamente a rigidez e a resistência do composto final. A sua química de superfície e suas fortes interações com grupos hidroxilas (-OH), servem como ponto de ancoragem para modificações químicas. As propriedades de barreira para filmes finos, melhora a difusão de moléculas de gás e vapor de água, sendo ideal para indústrias de embalagens de alimentos. Já as propriedades ópticas onde a CNC por ter seu comprimento de onda muito menor que da luz visível, tem a capacidade de formar compósitos altamente transparentes quando dispersos em uma matriz polimérica (Kaur *et al.*, 2021).

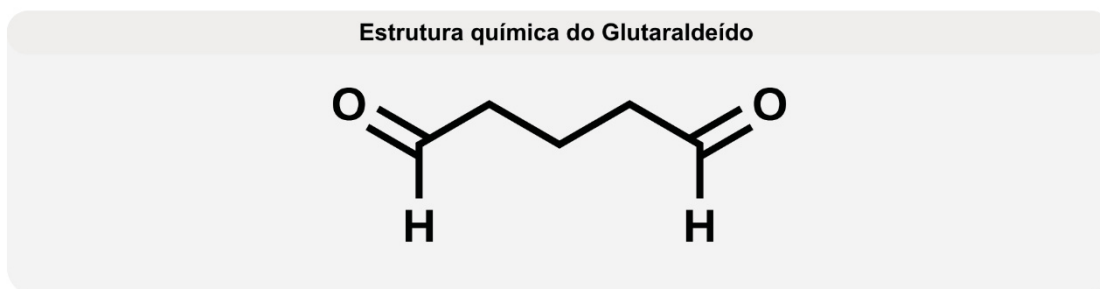
3.2.3. Agentes reticulantes

Na engenharia de polímeros, os agentes reticulantes são utilizados para a otimização das propriedades dos materiais. O processo de reticulação consiste na formação de ligações químicas ou físicas que unem diferentes cadeias poliméricas, criando uma rede tridimensional contínua e coesa. Enquanto a

reticulação física se baseia em interações mais fracas e muitas vezes reversíveis, a reticulação química estabelece ligações covalentes permanentes e robustas. Essa rede tridimensional impede a solubilização das cadeias poliméricas e restringe sua mobilidade, resultando em um material com maior rigidez, estabilidade dimensional e um significativo incremento na resistência mecânica (Hennink e Nostrum, Van, 2002).

Existem uma variedade de agentes reticulantes empregados na modificação de polissacarídeos, eles podem ser classificados conforme seu mecanismo de atuação e origem. O tripolifosfato de sódio (TPP), por exemplo, é amplamente utilizado para a reticulação iônica (física), interagindo eletrostaticamente com os grupos protonados da quitosana, sendo comum em sistemas de liberação de fármacos (Berger *et al.*, 2004). No grupo dos reticulantes covalentes o glutaraldeído e a epíclorohidrina são um dos compostos utilizados como agentes reticulantes, sua reticulação envolve interações químicas fortes com a quitosana, se ligando aos grupos hidroxilas ou grupos amina primário disponíveis pelo biopolímero, esse tipo de reticulação é considerada irreversível, permanecendo estável mesmo em meios muito ácidos (Józwiak *et al.*, 2017).

FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO GLUTARALDEÍDO

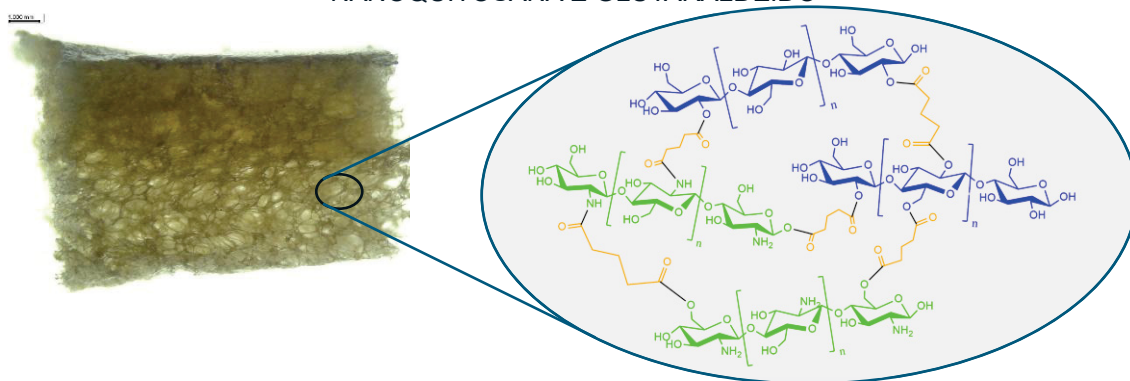


Fonte: Adaptado de Neto (2012)

Nesse contexto, o Glutaraldeído (GA), um dialdeído alifático de cinco carbonos ($C_5H_8O_2$), é amplamente empregado para a reticulação de biopolímeros, especialmente aqueles que, como a quitosana, possuem grupos amina em sua estrutura (Beppu *et al.*, 2007). Sua reatividade se manifesta de maneiras distintas dependendo do biopolímero em reação. No caso da quitosana, o mecanismo de reação ocorre principalmente através da formação de uma base de Schiff (ou imina), na qual o grupo carbonila de um dos aldeídos

(-CHO) do GA reage com um grupo amina primário (-NH₂) da quitosana, formando uma ligação covalente C=N. Como o glutaraldeído possui dois grupos aldeído em suas extremidades, ele atua como uma ponte, conectando duas cadeias poliméricas distintas e estabelecendo a ligação cruzada que origina a rede (Monteiro e Airoidi, 1999). No caso da nanocelulose, o GA promove a reticulação através de reações de acetalização entre as extremidades do aldeído do glutaraldeído e os grupos hidroxila das cadeias celulósicas, gerado ligações que agregam maior rigidez estrutural à matriz polimérica (Beppu *et al.*, 2007).

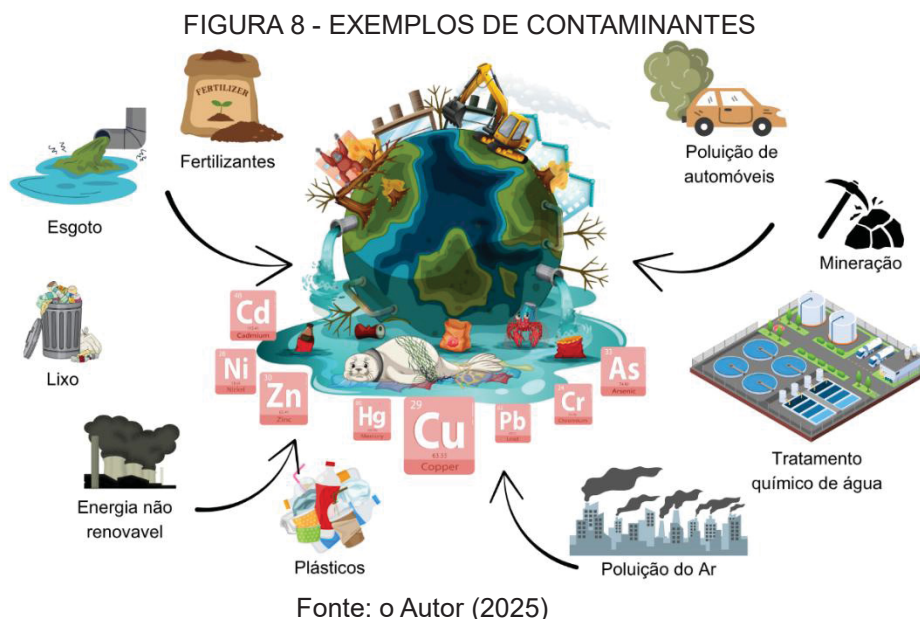
FIGURA 7 - ESQUEMA DE LIGAÇÃO CRUZADA ENTRE NANOCELULOSE, NANOQUITOSANA E GLUTARALDEÍDO



Fonte: o Autor (2025)

3.3. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

A contaminação de ecossistemas aquáticos por compostos inorgânica representa uma das mais sérias ameaças ambientais. Os metais potencialmente tóxicos, elementos que incluem cádmio, chumbo, mercúrio, cromo e cobre, são caracterizados por sua persistência no meio ambiente, por não serem biodegradáveis e por seu alto potencial de bioacumulação. Este fenômeno descreve a acumulação progressiva de uma substância em um organismo, podendo levar à biomagnificação, que é a intensificação de sua concentração em níveis tróficos sucessivamente mais altos da cadeia alimentar (Oviedo *et al.*, 2021).



3.3.1. O cobre: impactos ambientais e métodos de remoção

O cobre (Cu) é um metal de transição essencial para muitos processos biológicos em baixas concentrações, mas que se torna tóxico em níveis elevados. Sua presença em ecossistemas aquáticos é largamente intensificada por fontes antropogênicas. Entre os maiores contribuintes estão as atividades de mineração, especialmente devido à drenagem ácida de minas, e os processos de extração, fundição e refino, que frequentemente liberam grandes volumes de cobre em corpos d'água. A indústria de galvanoplastia, por sua vez, despeja efluentes ricos em cobre, enquanto a fabricação de semicondutores utiliza compostos cúpricos que podem gerar resíduos contaminados. Adicionalmente, no setor agrícola, fungicidas à base de cobre são aplicados no controle de pragas, contribuindo para o aporte do metal no ambiente via escoamento superficial por lixiviação (Oladimeji *et al.*, 2024). Além das fontes industriais, a própria infraestrutura de distribuição de água pode ser uma fonte de contaminação: embora águas naturais apresentem concentrações baixas (0,020 a 0,075 mg/L), o contato com tubulações de cobre pode elevar esses valores para uma faixa de 0,5 a 5,0 mg/L no ponto de consumo residencial (Pizarro *et al.*, 2007; Hong *et al.*, 2010).

O comportamento químico e a toxicidade do cobre em meio aquoso são governados por fatores como pH, potencial padrão de redução e a presença de ligantes orgânicos e inorgânicos. Em pH neutro ou alcalino, o cobre tende a se

complexar com espécies como carbonatos e hidróxidos ou com matéria orgânica, formando complexos de menor solubilidade, o que diminui sua mobilidade e biodisponibilidade, reduzindo conseqüentemente sua toxicidade para a vida aquática. Por outro lado, em pH ácido, a forma predominante do cobre é o íon livre (Cu^{2+}), que é a sua forma mais biodisponível e tóxica. É sob estas condições que processos de remoção baseados em interações eletrostáticas, como a troca iônica e a adsorção, se tornam particularmente eficazes para reduzir a concentração de Cu(II) (Agency for Toxic Substances, 2022).

A ecotoxicidade do cobre representa uma importante preocupação ambiental. O excesso de íons livres pode causar estresse oxidativo e danificar as membranas celulares de organismos aquáticos como peixes, algas e microrganismos, afetando negativamente seu crescimento, reprodução e sobrevivência. Essa toxicidade ocorre porque o cobre interfere em processos bioquímicos celulares essenciais, gerando danos oxidativos (Oviedo *et al.*, 2021). Além dos efeitos tóxicos diretos, o cobre apresenta um alto potencial de bioacumulação, podendo se concentrar nos tecidos de organismos e ser biomagnificado ao longo da cadeia alimentar. Isso implica que predadores em níveis tróficos superiores acumulam doses maiores do metal, o que representa um risco não só para a biodiversidade, mas também para a saúde humana através do consumo de peixes e frutos do mar contaminados (Ray e Vashishth, 2024).

Devido a esses riscos, órgãos reguladores estabelecem limites estritos para a concentração de cobre em efluentes. No Brasil, a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina um limite máximo de 1,0 mg/L para o lançamento de efluentes contendo cobre total. A necessidade de atender a esta e outras regulamentações impulsiona a busca por tecnologias de tratamento cada vez mais eficazes.

Diversas tecnologias foram desenvolvidas para a remoção de íons de cobre em águas residuais. Um dos métodos convencionais mais utilizados é a precipitação química, onde consiste na adição de agentes químicos, como hidróxidos, para aumentar o pH e converter o cobre iônico que está solúvel e assim precipitar por sedimentação ou filtração (Azimi *et al.*, 2017). Outras

abordagens incluem a troca iônica, processos de separação por membranas e tratamentos eletroquímicos.

Neste cenário, a adsorção surge como uma alternativa promissora, devido à sua alta eficiência, simplicidade de projeto e flexibilidade operacional. O processo se baseia na transferência e acumulação dos íons da fase aquosa para a superfície de um material sólido adsorvente. Dentre os materiais disponíveis, os biossorventes ganham destaque pela sua alta disponibilidade e sustentabilidade ambiental. Polissacarídeos como a nanoquitosana e a nanocelulose, em particular, são promissores para a remoção de metais. A combinação desses biossorventes em uma única matriz polimérica, portanto, representa uma abordagem inovadora. O objetivo é buscar uma sinergia entre os mecanismos de quelação da nanoquitosana, a estabilidade e a alta área superficial da nanocelulose, e a rede tridimensional formada pelo glutaraldeído, a fim de desenvolver um material adsorvente de alto desempenho.

3.4. FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO E ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

O termo geral sorção refere-se a um fenômeno físico-químico que descreve a captura e/ou retenção de uma substância (o sorbato) por outra (o sorvente), envolvendo a transferência de massa entre dois meios. O fenômeno de sorção é fundamental para diversas áreas, como controle de poluentes, purificação de fluidos e processos catalíticos. Quando o material sorvente é de origem biológica, o processo é especificamente denominado biossorção (Costa *et al.*, 2020). A sorção pode ocorrer de duas maneiras distintas: por absorção, um processo de volume no qual a substância (absorvato) é incorporada e distribuída por todo o material (absorvente), como uma esponja que absorve água; ou por adsorção, que será o foco deste trabalho.

A adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre entre os componentes de um fluido (líquido ou gás) e uma fase sólida. Para que o processo ocorra, três elementos são essenciais: o adsorvente, material sólido que atrai e retém moléculas em sua superfície, geralmente caracterizado por alta área superficial e porosidade; o adsorvato, substância que se fixa na superfície do adsorvente; e uma força motriz, como a diferença de concentração, que impulsiona a migração do adsorvato do meio mais concentrado para os sítios

ativos do adsorvente. A interação entre adsorvente e adsorbato pode ser classificada como fisissorção, quando se baseia em forças físicas fracas e reversíveis (como interações de Van der Waals), ou quimissorção, quando envolve a formação de ligações químicas, sendo um processo frequentemente irreversível. O processo inverso, no qual as moléculas se desprendem da superfície, é chamado de dessorção (Iakovleva e Sillanpää, 2020).

Com o tempo, o processo de adsorção atinge um equilíbrio dinâmico, um estado no qual a taxa de adsorção se iguala à taxa de dessorção, e a quantidade de adsorbato retida no adsorvente permanece constante. Para descrever e quantificar este estado, utilizam-se as isotermas de adsorção. Uma isoterma é uma relação matemática ou gráfica que correlaciona a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (Q_e) com a concentração deste soluto remanescente na fase fluida no equilíbrio (C_e) (ALLEONI, CAMARGO e CASAGRANDE, 1998).

O estudo das isotermas é fundamental, pois elas são obtidas e válidas para uma temperatura constante — daí o nome “*iso*” (igual) e “*terma*” (temperatura). A análise do formato da isoterma fornece informações cruciais sobre o sistema: permite prever a eficiência e a capacidade máxima de adsorção de um material, auxiliando no dimensionamento de processos industriais, e também oferece indicativos sobre a natureza da interação, permitindo inferir se a adsorção tende a ocorrer em monocamada sobre uma superfície homogênea ou em multicamadas sobre uma superfície heterogênea.

3.4.1. Modelo de Langmuir

O modelo de isotermas de Langmuir, proposto por Irving Langmuir em 1916, é um dos modelos mais importantes para descrever o equilíbrio de adsorção, especialmente em sistemas sólidos-líquidos. Este modelo tem como hipóteses fundamentais: 1) a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, a superfície é coberta por apenas uma camada de moléculas do adsorbato; 2) a superfície do adsorvente é energeticamente homogênea, o que implica que todos os sítios de adsorção são idênticos e possuem a mesma afinidade pelo adsorbato; 3) existe um número finito de sítios de adsorção disponíveis; e 4) não

há interação lateral entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Langmuir, 1918; Leandro-Silva et al., 2019).

A isoterma em sua forma não linear é mostrada pela equação 1:

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (1)$$

Equação 1 – Equação não linear de Langmuir

Onde q_e representa a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração do adsorvato remanescente no equilíbrio na solução (mg/L), q_{\max} corresponde à capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg/g), K_L é a constante de Langmuir (L/mg).

Após linearizar a equação é possível encontrar valores para q_{\max} , onde representa a saturação total dos sítios de adsorção, usado para comparar a eficiência de diferentes adsorventes, e K_L que está relacionado com interação e afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (Leandro-Silva *et al.*, 2019).

Para determinar graficamente os parâmetros de dados experimentais, a equação (1) de Langmuir pode ser rearranjada em 4 diferentes formas lineares, e elas são:

- **Linearização 1 (Hanes-Woolf):**

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

Equação 2 – Linearização de Hanes-Woolf

Onde temos que $\frac{C_e}{q_e}$ representa nosso eixo y em função de C_e no eixo x, $\frac{1}{q_{\max}}$ a inclinação da reta (slope), $\frac{1}{q_{\max} \times K_L}$ o intercepto linear.

- **Linearização 2 (Lineweaver-Burke):**

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3)$$

Equação 3 – Linearização de Lineweaver-Burke

Onde temos que $\frac{1}{q_e}$ representa nosso eixo y em função de $\frac{1}{C_e}$ no eixo x, $\frac{1}{q_{\max} \times K_L}$ a inclinação da reta (slope), $\frac{1}{q_{\max}}$ o intercepto linear.

- **Linearização 3 (Eadie-Hofstee):**

$$q_e = q_{\max} - \frac{1}{K_L} \times \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad (4)$$

Equação 4 – Linearização de Eadie-Hofstee

Onde temos que q_e representa nosso eixo y em função de $\frac{q_e}{C_e}$ no eixo x, $-\frac{1}{K_L}$ a inclinação da reta (slope), q_{\max} o intercepto linear.

- **Linearização 4 (Scatchard):**

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L \times q_{\max} - K_L \times q_e \quad (5)$$

Equação 5 – Linearização de Scatchard

Onde temos que $\frac{q_e}{C_e}$ representa nosso eixo y em função de q_e no eixo x, $-K_L$ a inclinação da reta (slope), $K_L \times q_{\max}$ o intercepto linear.

A linearização das isotermas de adsorção desempenha um papel fundamental na análise de dados experimentais, permitindo aplicar métodos de regressão linear para ajustar modelos teóricos às observadas em prática (Timoteo Ferreira, Machel dos Santos Almeida e Alves Coelho, 2020).

3.4.2. Modelo de freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich foi proposto por Hebert Freundlich em 1906 sendo uma das primeiras relações matemáticas para descrever o equilíbrio de adsorção. O modelo assume que a adsorção ocorre em multicamadas em superfícies heterógenas, descrevendo sistemas de adsorção que não se ajustam às condições que Langmuir vem a definir alguns anos depois. Freundlich demonstrou que diferentes concentrações da solução, a

proporção do adsorvato em certa massa adsorvente para o soluto não era constante (Al-Ghouti e Da'ana, 2020). A expressão matemática de Freundlich em sua forma não-linear é vista abaixo:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

Equação 6 - Expressão matemática da isoterma de Freundlich

Onde q_e e C_e são quantidades adsorvidas e a concentração da solução no equilíbrio após o período. K_F e n são constantes experimentais relacionadas a capacidade, favorabilidade e a intensidade da adsorção. Um valor maior de K_F indica maior capacidade de remoção do adsorvato. Já a constante n mostra a favorabilidade do processo de adsorção entre os dois materiais, $1/n$ está associado o quanto intenso essa adsorção ocorre, quando $0 < 1/n < 1$ a adsorção é considerada favorável, se $1/n = 1$ a isoterma é linear e se $1/n > 1$ indica uma menor favorabilidade (Al-Ghouti e Da'ana, 2020).

A determinação gráfica dos parâmetros do modelo pode ser obtida pela equação de Freundlich linearizada, onde através da aplicação do logaritmo em ambos os lados, resulta na seguinte forma linear:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \times \log(C_e) \quad (7)$$

Equação 7 - Equação linearizada de Freundlich

Por meio de uma equação linear de primeiro grau, temos $1/n$ como o coeficiente angular (slope) e $\log(K_F)$ o intercepto linear e podemos obter um gráfico de $\log(q_e)$, eixo y, em função de $\log(C_e)$, eixo x (Dada *et al.*, 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, foram utilizados os seguintes reagentes, agrupados por finalidade: Para os reagentes usados na preparação da espuma foram utilizados Nanoquitosana (CAS 9012-76-4) com massa molecular média de 22 kDa e grau de desacetilação de 94%, produzida em laboratório de acordo com a metodologia patenteada sob o número BR102017022250 (Alves *et al.*, 2017); solução de Glutaraldeído (CAS 111-30-8, 50% em H₂O, Sigma-Aldrich); Celulose Nanocristalina (CNC) em pó, da marca CelluForce NCC® (CelluForce, 2023); e Celulose Nanofibrilada (CNF) em suspensão a 3,0%, manufaturada pela University of Maine (University of Maine, 2024). Para os reagentes usados nos Ensaios de Adsorção são sulfato de Cobre (II) Pentahidratado (CuSO₄·5H₂O, P.A – Synth) como fonte de íons contaminantes. Para o preparo das soluções tampão de pH, foram utilizados Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃, P.A - Dielab Comercio de Produtos para Laboratórios LTDA) e Carbonato de Sódio (Na₂CO₃, P.A - Dielab Comercio de Produtos para Laboratórios LTDA). Os reagentes para análise quantitativa foram utilizados corante Índigo Carmim (C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂, P.A - Dielab Comercio de Produtos para Laboratórios LTDA).

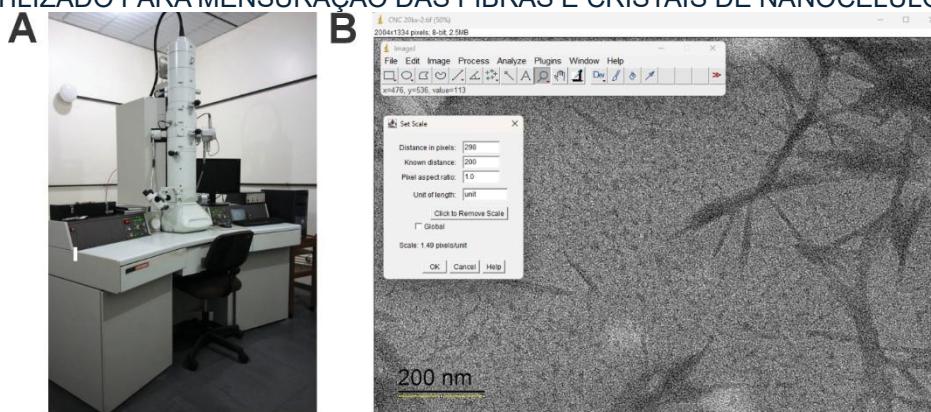
De acordo com a folha de dados técnicos do CelluRods™, o CNC comercial tem as seguintes propriedades: cristalinidade de 70-90%, densidade aparente de 0,5-0,8 g/cm³, tamanho de partícula <150 nm, pH de 5-8 e condutividade de <350 µS/cm (CelluForce, 2023). A CNF comercial tem área de superfície de 31-33 m²/g, densidade de 1,0 g/cm³, teor de sólidos de 3,0 w%, cristalinidade de 67-88% e largura nominal da fibra de 50 nm e comprimentos de até várias centenas de microns (University of Maine, 2024).

4.1.1. Caracterização da matéria-prima

a) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia e as dimensões das nanopartículas foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As micrografias foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR (Figura 9A), e um conjunto de câmeras CDD Gatan (BioScan) e CDD Gatan (Orius SC1000B). Para a análise, alíquotas de 0,4 μL de cada suspensão de nanomateriais foi suspenso em grades de cobre (FCF200-cu). Após a obtenção das imagens, as dimensões das nanopartículas foram mensuradas utilizando o software de análise de imagens ImageJ (Figura 9B).

FIGURA 9 - A) EQUIPAMENTO LOCALIZADO NO CME DA UFPR; B) SOFTWARE IMAGEJ UTILIZADO PARA MENSURAÇÃO DAS FIBRAS E CRISTAIS DE NANOCELULOSE



Fonte: o Autor (2025)

b) *Potencial Zeta*

A carga de superfície e a estabilidade coloidal das suspensões de nanoquitosana (NCS), celulose nanocristalina (CNC) e celulose nanofibrilada (CNF) foram avaliadas pela medição do Potencial Zeta. As análises foram realizadas a 25 °C, no pH natural de cada suspensão. Usando o equipamento Stabino Zeta com um pistão de 400 μm , que usa cisalhamento para suas medições (Figura 10) Para cada matéria-prima, foi realizada uma medição de 100 segundos, em triplicata.

FIGURA 10 - EQUIPAMENTO STABINO ZETA UTILIZADOS PARA A COLETA DOS DADOS



Fonte: o Autor (2025)

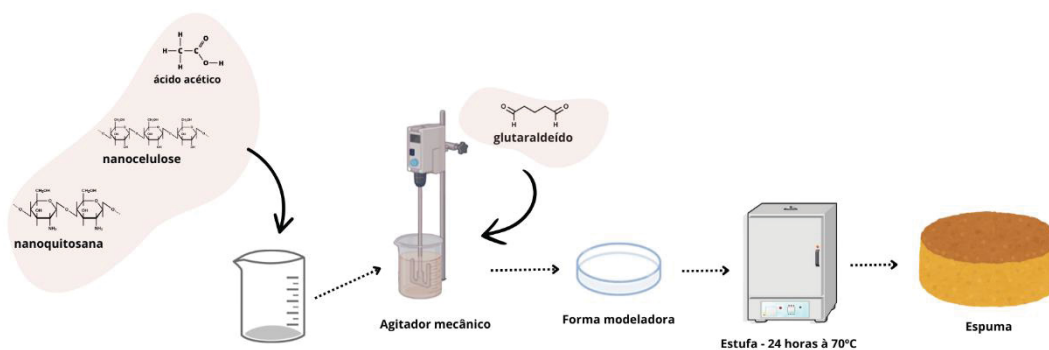
c) Diâmetro hidrodinâmico por meio de espalhamento de luz (DLS)

O diâmetro hidrodinâmico médio das partículas foi determinado pela técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), utilizando um analisador de tamanho de partículas (Nanoptic 90, Bettersize). Uma solução de NCS, CNC e CNF a 1,5 mg-mL⁻¹ em solução de ácido acético a 2% v/v foi sonicada individualmente com um sonicador de sonda (Vibra Cell, Sonics) em um pulso de 2 s/2 s por cinco minutos com uma amplitude de 70%. A amostra sonicada foi colocada em uma cubeta de quartzo e diluída com solução de ácido acético antes das medições. Os resultados foram relatados como o diâmetro hidrodinâmico médio (D50) com base nas distribuições volumétrica e numérica. Os testes foram realizados no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (Labmater) no setor Palotina da UFPR.

4.2. PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS ADSORVENTES

A produção das espumas foi baseada na metodologia descrita por Ellendersen et al., (2018), cujo processo é protegido pelo registro de patente BR1020150292597 (Muniz, Ellendersen e Alves, 2015). O procedimento geral, ilustrado esquematicamente na Figura 11, foi adaptado para a incorporação de diferentes tipos de nanocelulose.

FIGURA 11- FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS COMPÓSITAS DE NANOQUITOSANA E NANOCELULOSE.



Fonte: o Autor (2025)

O processo consistiu, inicialmente, na preparação de uma suspensão de nanocelulose. A Celulose Nanocristalina (CNC) ou a Celulose Nanofibrilada (CNF), em uma proporção de 3% (m/m) em relação à massa de nanoquitosana, foi dispersa em uma solução de ácido acético a 2% (v/v) e sonicada por 5 minutos (ciclo de 2s ligado/2s desligado) em um sonicador de ponta (Vibra-Cell™, Sonics, EUA). Em seguida, a nanoquitosana (NCS) foi adicionada até atingir uma concentração de 5% (p/v), sendo mantida sob agitação magnética até sua completa solubilização. Durante a agitação mecânica em alta rotação para a incorporação de ar, foram adicionados emulsificantes comerciais para formar um material estável. Para as formulações reticuladas, uma solução de glutaraldeído a 1% (v/m) foi adicionada no estágio final da agitação. O material então foi depositado sob um molde e levado à estufa com circulação de ar a 70°C por 24 horas.

FIGURA 12 - ASPECTO VISUAL DAS ESPUMAS EM FORMATO DE DISCO



Fonte: o Autor (2025)

As diferentes formulações preparadas foram nomeadas de acordo com as abreviações descritas na Tabela 1. O objetivo deste delineamento experimental foi avaliar o efeito dos diferentes tipos de nanocelulose (CNC e CNF) e da reticulação com glutaraldeído nas propriedades finais das espumas.

TABELA 1 - ABREVIÇÕES UTILIZADAS PARA A NOMENCLATURA DAS ESPUMAS ANALISADAS.

| Abreviações | Descrição |
|-------------|-------------------------------------|
| NCS | Nanoquitosana |
| NCSR | Nanoquitosana + glutaraldeído |
| NCS-CNC | Nanoquitosana + CNC |
| NCSR-CNC | Nanoquitosana + glutaraldeído + CNC |
| NCS-CNF | Nanoquitosana + CNF |
| NCSR-CNF | Nanoquitosana + glutaraldeído + CNF |

Fonte: o Autor (2025)

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Após a preparação, as diferentes formulações das espumas adsorventes foram submetidas a um conjunto de análises para a caracterização de suas propriedades morfológicas, químicas, físicas e mecânicas. As técnicas utilizadas para esta finalidade são descritas nas seções subsequentes e incluem Análise Morfológica e Composição Elementar (MEV/EDS), Análise de Grupos Funcionais (FTIR), Análise de Molhabilidade Superficial, Ensaios Mecânicos de Compressão e a Determinação de Propriedades Físicas como densidade e porosidade.

4.3.1. Análise morfológica e composição elementar (mev/eds)

A morfologia da estrutura porosa e a composição química elementar da superfície das espumas foram investigadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo TESCAN VEGA3, operando com uma voltagem de aceleração de 15 kV. Para expor a seção transversal das amostras, elas foram cortadas utilizando uma lâmina de navalha.

Primeiramente, três pontos por grupo foram analisados por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) a fim de evitar a interferência do filme de ouro no espectro elementar. Posteriormente, para a obtenção de

imagens de alta resolução da morfologia, as mesmas amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por meio de metalização. As imagens topográficas da superfície e da estrutura interna porosa foram então obtidas utilizando o detector de elétrons secundários (SE), com ampliações em diferentes escalas.

4.3.2. Análise de grupos funcionais (ftir)

As interações químicas entre a nanoquitosana, a nanocelulose e o glutaraldeído, bem como a identificação dos grupos funcionais presentes nos materiais, foram investigadas por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo Alpha-T, equipado com um acessório de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 500 a 4000 cm^{-1} , operando em uma resolução de 32 varreduras (scans) por amostra. Foram analisadas tanto as matérias-primas isoladamente (NCS, CNC, CNF e glutaraldeído) quanto as espumas produzidas.

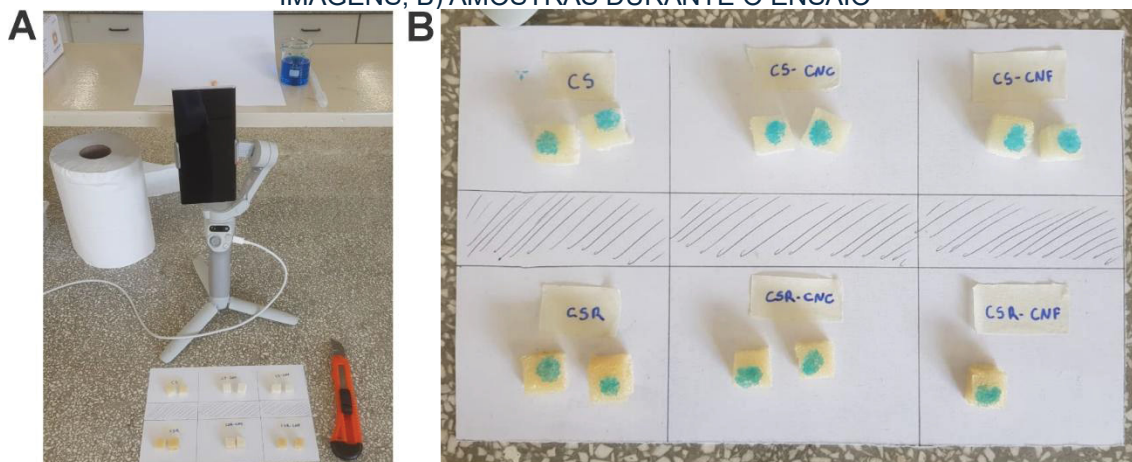
Para a análise, as amostras (NCS, CNC, CNF e as espumas) foram secas em estufa a 70 °C por 24 horas, a fim de estabilizar seu teor de umidade e minimizar a interferência da banda larga de absorção da água nos espectros. A solução de glutaraldeído, por sua vez, foi analisada diretamente sobre o cristal de ATR em seu estado líquido.

4.3.3. Análise de molhabilidade superficial

A molhabilidade da superfície das espumas foi avaliada por meio de três análises complementares: um teste qualitativo de absorção com corante (Figura 13), a medição quantitativa do ângulo de contato (Figura 14) e uma análise microscópica da penetração do corante (Figura 15).

Inicialmente, um teste qualitativo foi realizado para observar a taxa de absorção. Uma solução corante foi preparada com Astra®-blue (0,04 g) em água destilada (15 mL). Uma gota desta solução foi depositada com um conta-gotas na superfície da seção transversal das espumas e o tempo total para a absorção completa da gota foi cronometrado.

FIGURA 13 - ENSAIO QUALITATIVO DAS AMOSTRAS ANALISADAS A) CAPITURA DAS IMAGENS; B) AMOSTRAS DURANTE O ENSAIO

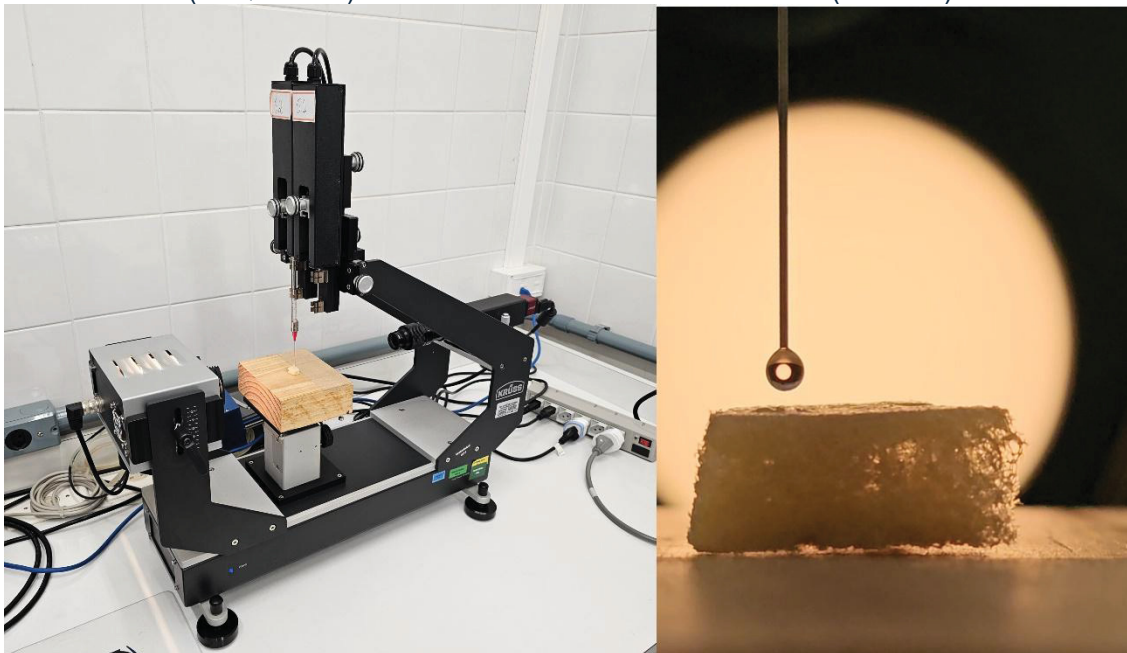


Fonte: o Autor (2025)

As medições quantitativas do ângulo de contato aparente foram realizadas pela técnica da gota sésil em um goniômetro (marca Krüss, modelo DSA25), localizado no Departamento de Engenharia Florestal da UFPR (Figura 14). Para estes ensaios, as amostras foram cortadas nas dimensões de $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ (comprimento \times largura \times altura) para garantir uma superfície de análise o mais plana possível. O ambiente foi mantido a uma temperatura controlada de $23 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise foi conduzida com água deionizada como líquido de teste, utilizando o software KRÜSS ADVANCE para controlar a deposição da gota e a aquisição de dados, com os seguintes parâmetros: volume da gota de $5,0 \text{ }\mu\text{L}$, taxa de deposição de $2,67 \text{ }\mu\text{L/s}$ e aquisição de imagens a uma taxa de 2 frames por segundo (fps) durante 30 segundos.

Considerando que as espumas apresentam superfície rugosa e porosa, diferindo de filmes planos ideais regidos pela equação de Young, adotou-se como critério a determinação do ângulo de contato aparente. Conforme revisado por Luz et al. (2008), a presença de poros e a rugosidade superficial podem induzir histerese e promover a infiltração do líquido, alterando a leitura do ângulo de equilíbrio. Para minimizar a interferência da absorção volumétrica (infiltração da gota nos poros) e isolar o fenômeno de molhabilidade superficial, as medições do ângulo de contato foram extraídas no instante inicial de estabilização da gota (T_0), imediatamente após o contato com a superfície, desconsiderando a variação dimensional decorrente da absorção ao longo do tempo.

FIGURA 14 - ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO PELA TÉCNICA DA GOTA SÉSSIL EM GONIÔMETRO KRÜSS DSA25, MOSTRANDO A MONTAGEM EXPERIMENTAL (ESQUERDA) E A GOTA SÉSSIL SOBRE A ESPUMA (DIREITA)



Fonte: o Autor (2025)

Por fim para avaliar a profundidade de penetração do fluido, as espumas que receberam a gota contendo o corante Astra®-blue, foram realizadas análises microscópicas da seção transversal. As imagens foram obtidas em um microscópio óptico (fabricante Biotika, modelo B60) com ampliação de 10x (Figura 15). Subsequentemente, a espessura da parede celular afetada pelo corante Astra®-blue foi mensurada utilizando o software ImageJ. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente por ANOVA, seguida pelo teste de Tukey, utilizando o software Origin 2021.

FIGURA 15 - ANÁLISE MICROSCÓPICA DA PENETRAÇÃO DO CORANTE NAS ESPUMAS (DIREITA), MICROSCÓPIO ÓPTICO BIOPTIKA B60 (ESQUERDA)



Fonte: o Autor (2025)

4.3.4. Ensaios mecânicos de compressão

Os ensaios de compressão seguiram uma adaptação da norma ASTM C165-23. Previamente os corpos de prova foram condicionados em estufa a 70 °C por 12 horas para padronização do teor de umidade e eliminação de interferências. Foram ensaiados cinco corpos de prova por grupo com dimensões de 25 × 25 × 7 mm³ aproximadamente. Os testes foram conduzidos em uma máquina de ensaios universal (Hsensor, Paraná, Brasil), conforme ilustrado na Figura 16. As amostras foram posicionadas entre as placas de compressão e submetidas a uma taxa de deformação constante de 5 mm/min, até que a compressão atingisse 25% da espessura original do corpo de prova.

FIGURA 16 - MONTAGEM DO ENSAIO DE COMPRESSÃO DAS ESPUMAS (DIREITA) NA MÁQUINA DE ENSAIOS UNIVERSAL HSENSOR (ESQUERDA)



Fonte: o Autor (2025)

4.3.5. Determinação das propriedades físicas (densidade e anisotropia)

A densidade aparente (ρ) das espumas foi determinada pela razão entre a massa (m) e o volume de sete amostras por grupo. A massa de cada corpo de prova foi aferida em uma balança analítica (modelo ATX224, Marte Científica®) com precisão de 0,1 mg. O volume (V) foi calculado a partir das dimensões (comprimento, largura e espessura) medidas com um paquímetro digital (MTX) de resolução 0,01 mm.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (8)$$

Equação 8 - Cálculo da densidade

A anisotropia das espumas foi avaliada a partir de imagens da seção transversal, obtidas em um microscópio óptico (Bioptika, modelo B60) com ampliação de 4x. Utilizando o software ImageJ, foram selecionadas aleatoriamente cerca de 30 células (poros) por grupo de amostra, onde foram mensuradas a altura (L_{cel}) e a largura (W_{cel}) de cada célula. O índice de anisotropia foi então calculado de acordo com a Equação 9, adaptada de (Kerche *et al.*, 2018)

$$\text{Anisotropia} = \frac{(L_{cel} - W_{cel})}{L_{cel}} \quad (9)$$

Equação 9 - Cálculo da anisotropia

4.4. ENSAIO DE ADSORÇÃO DE COBRE (CU²⁺)

Os procedimentos experimentais realizados para avaliar a capacidade de adsorção das espumas em íons de cobre (Cu²⁺) são detalhados a seguir.

4.4.1. Preparação das amostras e soluções

Para a execução dos ensaios de adsorção, as amostras das diferentes formulações de espumas foram previamente condicionadas. Os corpos de prova foram mantidos em dessecador contendo sílica gel para garantir um teor de umidade baixo e constante antes da pesagem. Para cada ponto da isoterma, os ensaios foram realizados em triplicata. Em cada repetição, um corpo de prova de espuma foi cuidadosamente cortado e pesado em balança analítica de modelo ATX224, visando uma massa de 10,0 mg ($\pm 0,5$ mg).

As soluções de cobre (II) foram preparadas individualmente a partir da dissolução de massa predeterminadas de Sulfato de Cobre Pentahidratado (CuSO₄·5H₂) em água deionizada e diluídas em solução seriadas para obter as concentrações iniciais (Ci) desejadas. Cada solução de 250ml, foi armazenada em frascos herméticos nas seguintes concentrações: 20, 40, 80, 200, 400, 800, 1600, 2000, 2400, 2800, 3200, 4000 mg/L. O pH inicial das soluções não foi ajustado, sendo utilizado o pH natural resultante da dissolução do sal. Para as soluções tamponadas, a Tabela 2 apresenta as massas utilizadas de cada reagente.

TABELA 2 - DETALHAMENTO DOS PREPAROS DAS SOLUÇÕES

| Elemento Químico | concentração desejada da solução (g/L) | Volume desejado da solução (L) | Massa Molar (g/mol) | Quantidade de matéria n (em mol) | massa necessária a pesar (g) |
|----------------------|--|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Indigo Carmim | 1,1680 | 0,1000 | 466,35 | 0,0002505 | 0,1168 |
| Carbonato de sódio | 0,5300 | 0,0500 | 105,99 | 0,0002500 | 0,5300 |
| Bicarbonato de sódio | 0,4200 | 0,0500 | 84,01 | 0,0002500 | 0,4201 |

Fonte: o Autor (2025)

4.4.2. Procedimentos dos ensaios de isotermas

Com o objetivo de determinar o equilíbrio do processo. Em tubos Falcon de 15ml, foram adicionados 10ml de solução de cobre nas concentrações iniciais (C_i) e adicionado 10,0 mg de cada amostra de espuma. Os ensaios ocorreram em bateladas, os tubos foram selados e mantido em repouso, em ambiente controlado de 25°C, por um período de 24 horas, para que o sistema se aproximasse do equilíbrio de adsorção (Rahman e Islam, 2009). Após esse tempo, as espumas foram removidas da solução e o sobrenadante de cada tudo foi coletado para quantificação da concentração residual de cobre no equilíbrio (C_e).

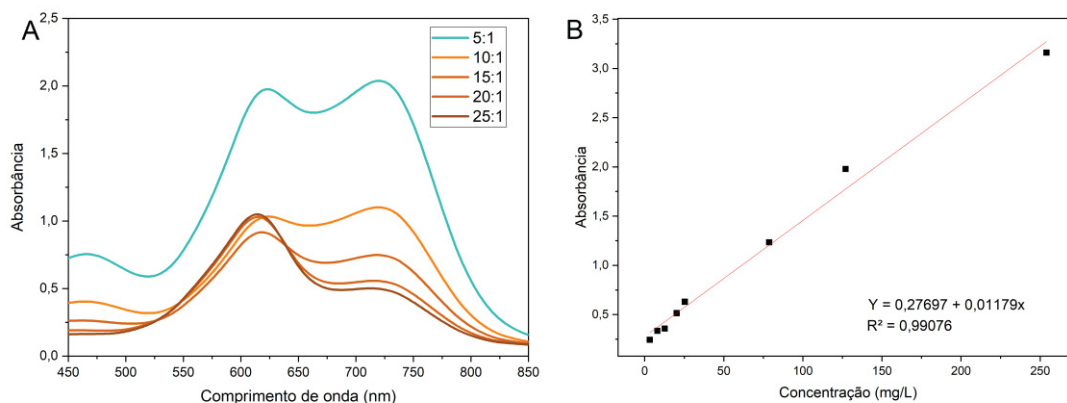
4.4.3. Metodos de análises e tratamento de dados

4.4.3.1. Quantificação de cobre por espectrofotometria uv-vis usando índigo carmim

A determinação da concentração de íons Cobre (II) remanescentes nas soluções após os ensaios de adsorção (C_e) foi realizada por espectrofotometria na região do visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-1800. O método se baseia na complexação dos íons Cu(II) com o corante Índigo Carmim (IC) em meio alcalino (solução tampão de carbonato/bicarbonato de sódio em pH 10).

Inicialmente, foi realizado um estudo para otimizar a proporção entre o agente complexante (IC) e o Cu(II), a fim de maximizar o sinal analítico diferentes proporções, foram analisadas diferentes razões entre IC:Cu(II) e constatou-se que a razão 5:1 de Índigo carmim para Cu(II) apresentou um sinal mais intenso determinando no comprimento de onda de máxima absorbância (λ_{max}) para o complexo em 720 nm o qual foi utilizado em todas as leituras subsequentes A Figura 17A apresenta as varreduras para as diferentes razões.

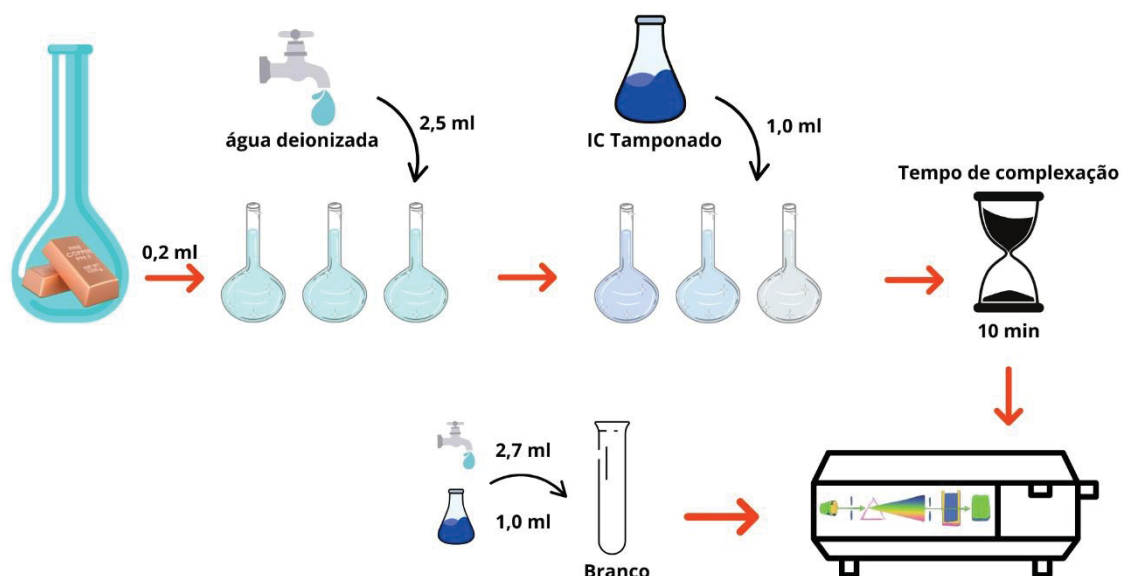
FIGURA 17 - ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA PARA QUANTIFICAÇÃO DE COBRE (II). A) VARREDURA DE ESPECTROS PARA DIFERENTES PROPORÇÕES DE IC:CU(II). B) CURVA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA A PARTIR DAS SOLUÇÕES PADRÃO DE COBRE



Fonte: o Autor (2025)

Para a quantificação do sobrenadante, foi construída uma curva de calibração a partir de soluções padrão de cobre preparadas por diluição seriada em uma faixa de concentração de 3,2 a 254 mg/L. Alíquotas de cada padrão foram misturadas com a solução de IC tamponada e, após um tempo de reação de 10 minutos, a absorbância foi aferida no comprimento de onda de 720 nm. A curva de calibração (Figura17B) pode ser observada na imagem e apresentou alta linearidade ($R^2 = 0,9908$) resultando numa equação de reta $y = 0,00118 \times + 0,2770$, qual foi utilizada para calcular a concentração de equilíbrio (C_e) nas amostras de ensaios de adsorção. Para a análise do sobrenadante e construção da curva, uma alíquota de 0,2 ml da solução foi diluída com 1,0 ml da solução de IC tamponado e 2,5 ml de água deionizada antes da leitura. Para o preparo da solução tamponado (IC + tampão) foi adicionado 0,1ml de tampão para cada 1ml de solução IC. A imagem abaixo representa a forma como foi preparado as soluções.

FIGURA 18 - ESQUEMA DE QUANTIFICAÇÃO DO SOBRENADANTE



Fonte: o Autor (2025)

4.4.3.2. Cálculo da capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção no equilíbrio q_e (mg/g), onde representa a massa de cobre adsorvida por massa de espuma, foi calculada para cada ensaio, utilizando a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (10)$$

Equação 10 - Equação da capacidade de adsorção

Onde (C_i) e (C_e) são as concentrações iniciais e de equilíbrio do cobre na solução (mg/L), respectivamente; V é o volume da solução utilizada no ensaio (L); e m é a massa seca do adsorvente (g)

4.4.3.3. Modelagem das isotermas de equilíbrio

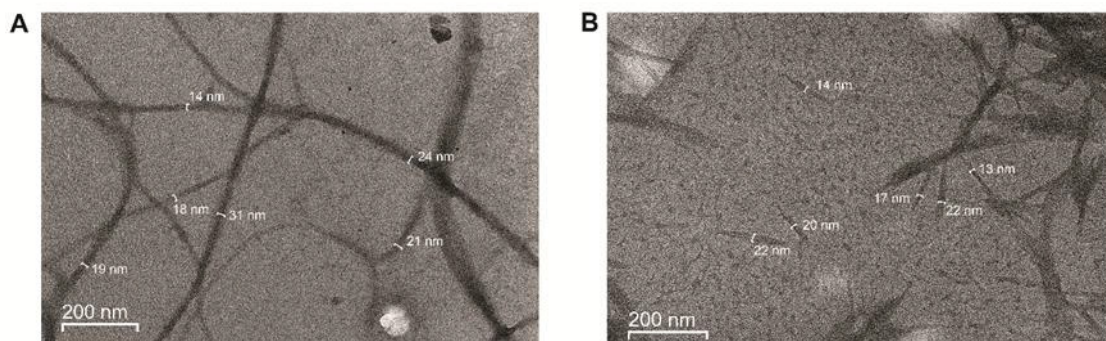
Para compreender o mecanismo de adsorção, os dados experimentais (q_e vs C_e) de cada grupo de espuma foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir (Hanes-Woolf, Lineweaver-Burke, Eadie-Hofstee e Scatchard) e ao modelo de Freundlich, conforme as equações nas seções 3.4.1 e 3.4.2. A adequação de cada modelo aos dados experimentais foi avaliada comparando-se o coeficiente de determinação (R^2) obtido em cada regressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA-PRIMA

A morfologia e as dimensões das nanopartículas de celulose utilizadas como matéria-prima foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), cujas imagens são apresentadas na Figura 19. Na Figura 19A observa-se uma rede de fibras longas e entrelaçadas, características da celulose nanofibrilada (CNF), as dimensões da largura da fibra foram mensuradas utilizando o ImageJ e nos revelou um diâmetro médio de $21,2 \pm 5,8$ nm, podendo ser classificado como um nanomaterial de classe 1D. Para a celulose nanocristalina (CNC), Figura 19B, foram observadas partículas em formato de *whiskers*, com diâmetro médio mensurado de $18,3 \pm 3,7$ nm. Os valores encontrados neste estudo estão de acordo com os valores medidos por (Herrera *et al.*, 2018) e (Wang *et al.*, 2017) para CNF e por (Teixeira *et al.*, 2015) e (Oliveira *et al.*, 2019) para CNC.

FIGURA 19 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET DAS NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE COM MAGNIFICAÇÃO DE 100.000×. (A) CELULOSE NANOFIBRILADA (CNF); (B) CELULOSE NANOCRISTALINA (CNC)



Fonte: o Autor (2025)

A análise de Potencial Zeta foi realizada para determinar a carga de superfície das nanopartículas em suspensão. A tabela 3 resume os valores de Potencial Zeta e o pH correspondente para cada uma das principais matérias-primas utilizadas na formulação das espumas.

TABELA 3 - POTENCIAL ZETA (MV) E PH DAS SUSPENSÕES DE NCS, CNC E CNF

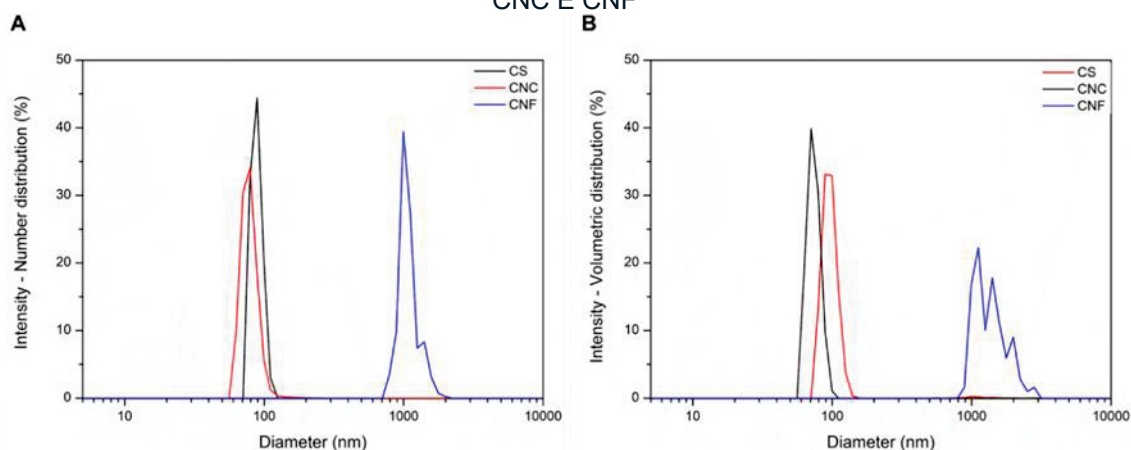
| Material | Potencial Zeta (mV) | pH |
|----------|---------------------|------|
| NCS | 40,09 (2,55) | 3,18 |
| CNC | -67,24 (1,57) | 5,46 |
| CNF | -54,45 (1,57) | 5,69 |

Fonte: o Autor (2025)

O potencial Zeta positivo de 40,09 mV em pH 3,18 indicou alta estabilidade coloidal, resultando forte protonação dos grupos amina da quitosana em meio ácido (Katayose, 2022). O potencial Zeta negativo de CNC e CNF indica uma forte possibilidade de interação eletrostáticas entre esses polímeros para a formação da espuma.

A Figura 20 e a Tabela 4 confirma os valores de tamanhos médios para CNC e CNF, corroborando com os resultados obtidos com fibras de polpa de algodão e resíduos lignocelulósicos (Gabriel et al., 2019; Chen et al., 2019). O tamanho médio da NCS está de acordo com outros resultados para a nanoquitosana obtida de cascas de camarão (Silva et al., 2021)

FIGURA 20 - DISTRIBUIÇÃO NUMÉRICA (A) E VOLUMÉTRICA (B) DO TAMANHO DE NCS, CNC E CNF



Fonte: o Autor (2025)

TABELA 4 - NÚMERO E DISTRIBUIÇÃO VOLUMÉTRICA (D50) DE NCS, CNC E CNF

| Sample | Number (D50, nm) | Volume (D50, nm) |
|--------|------------------|------------------|
| NCS | 82,9 | 90,1 |
| CNC | 73,0 | 68,9 |
| CNF | 989 | 1244 |

Fonte: o Autor (2025)

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS ADSORVENTES

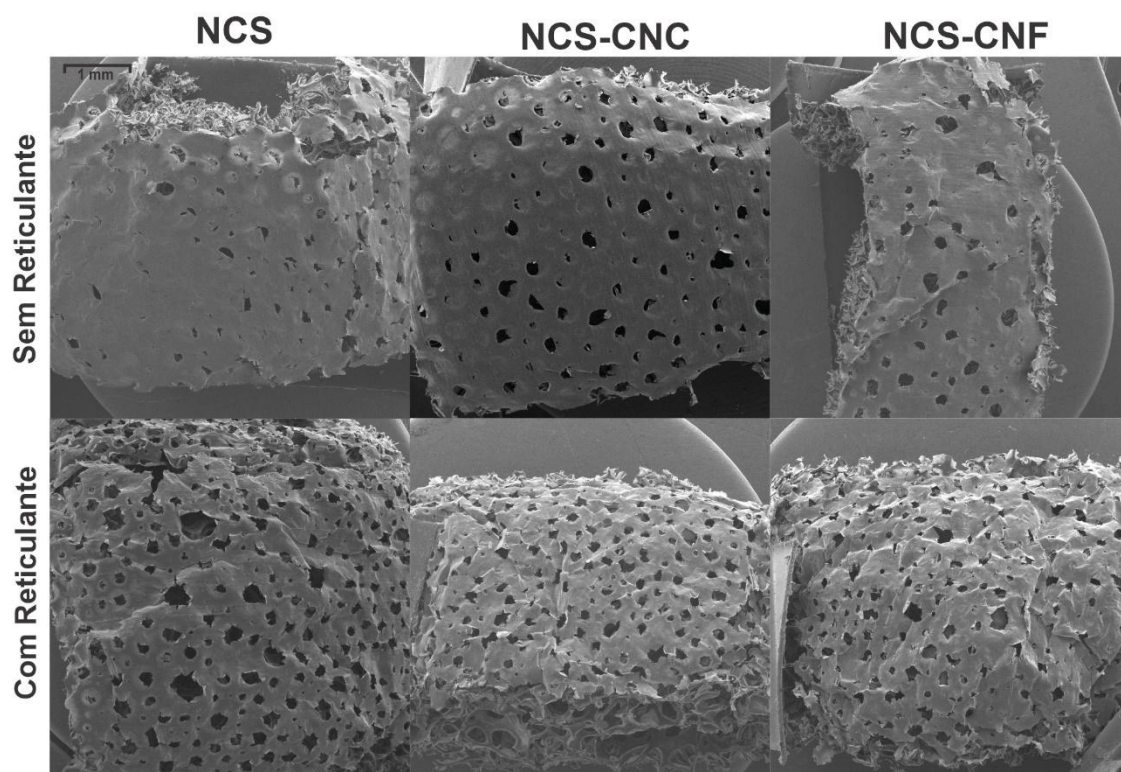
Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização das espumas adsorventes.

5.2.1. Análise morfológica e composição elementar (mev/eds)

A morfologia e a composição elementar das espumas foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As análises revelaram como a adição de nanocelulose (CNC e CNF) e do agente reticulante (glutaraldeído) influenciou a microestrutura final dos materiais.

A Figura 21 apresenta uma visão geral da superfície da seção transversal das espumas. A amostra controle, composta apenas por nanoquitosana (NCS), exibiu uma superfície predominantemente lisa e com formação de filme, apresentando baixa porosidade aparente. Este comportamento pode ser associado à taxa de secagem, uma vez que temperaturas abaixo de 70°C podem favorecer a formação de superfícies menos porosas devido a um mecanismo de separação de fases menos intenso (Sadhasivam *et al.*, 2018). Em contraste, a adição de nanocelulose (grupos NCS-CNC e NCS-CNF) promoveu a formação de uma estrutura abertamente porosa. Isso sugere que as nanopartículas de celulose atuam como agentes de nucleação, facilitando a formação e estabilização dos poros durante o processo de secagem, o que é fundamental para aumentar a área de superfície disponível para adsorção (Silva *et al.*, 2024; Zhang *et al.*, 2018).

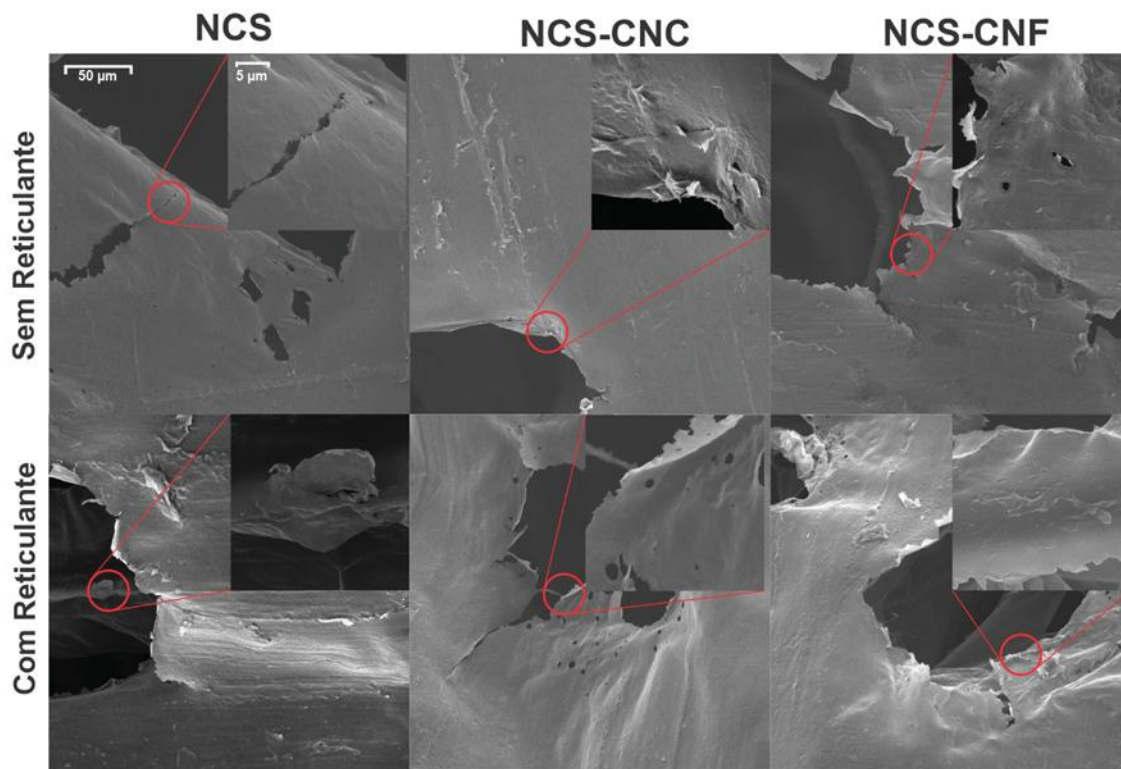
FIGURA 21 - VISTA TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM AMPLIAÇÃO DE 50×



Fonte: o Autor (2025)

As imagens em maior magnificação (Figura 22) permitem diferenciar o efeito de cada tipo de nanocelulose. A CNC, por ser composta de nanocristais mais rígidos e curtos, tende a favorecer a nucleação de poros e apresentando pontos de aglomerações próximos a esses pontos. Por outro lado, a CNF, composta por nanofibrilas mais longas e flexíveis, resulta em uma rede mais entrelaçada e, conseqüentemente, em poros de formato e tamanho mais heterogêneos. A adição do agente reticulante (glutaraldeído) favoreceu o surgimento de mais poros, por atuar também como agente de nucleação.

FIGURA 22- VISTA TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE EM AMPLIAÇÃO DE 1.000×, A IMAGEM INFERIOR ESTÁ EM UMA AMPLIAÇÃO DE 10.000×. A ESCALA NAS PRIMEIRAS IMAGENS É REPRESENTATIVA PARA SEUS RESPECTIVOS GRUPOS



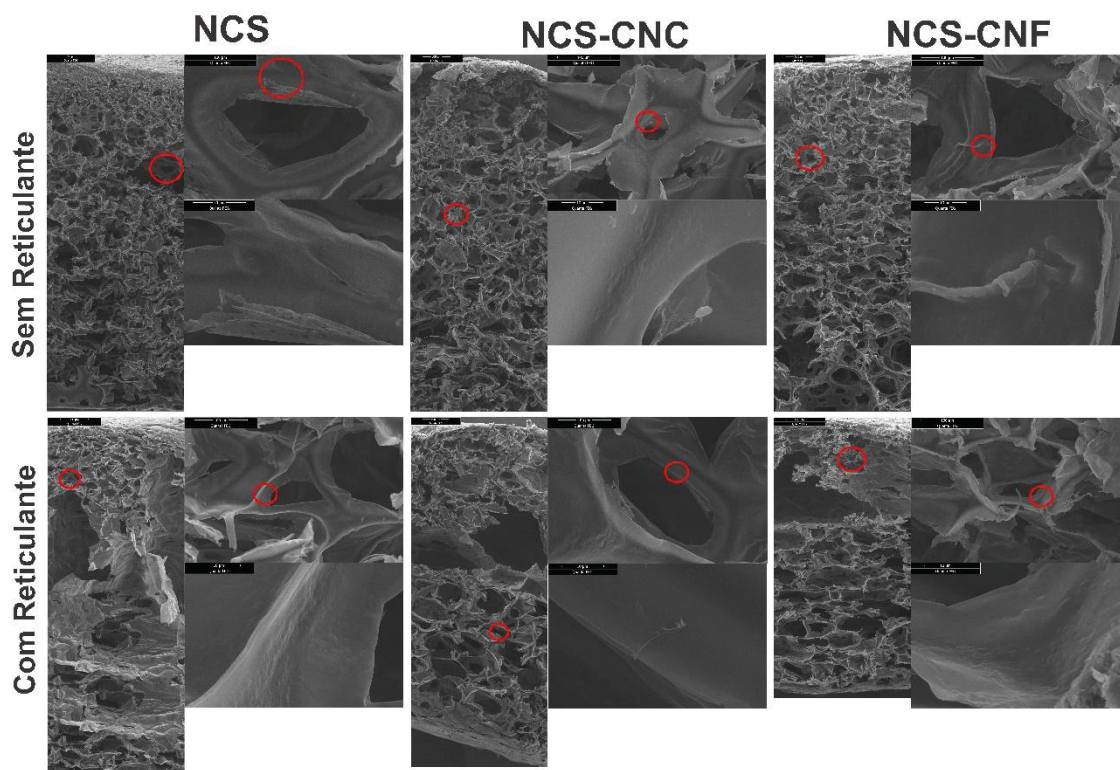
Fonte: o Autor (2025)

A análise detalhada da microestrutura das paredes dos poros (Figura 21) confirma que tanto a CNC quanto a CNF se aderem de forma eficaz à matriz de nanoquitosana. Em alguns pontos, é possível observar pequenas aglomerações das nanopartículas, que funcionam como os pontos de nucleação que dão origem à estrutura porosa.

A Figura 23 apresenta a análise morfológica da seção transversal das espumas, abrangendo desde a base até a superfície. A composição das imagens permite uma avaliação detalhada da distribuição dos poros e da organização das lamelas ao longo da espessura da espuma. É possível constatar que, na região superior das espumas de NCS, há uma maior concentração de poros de menor diâmetro, fenômeno atribuído à influência da viscosidade da matriz polimérica e ao gradiente de pressão durante a formação das bolhas. Durante a expansão da espuma, o aumento da viscosidade interfere na coalescência das bolhas, favorecido uma separação de fases mais acentuada e resultando em uma microestrutura com maior densidade de poros na superfície (Hsieh, Chang e Lin, 2007). As imagens de magnificação de 500× e 4k× comprovam que a CNC e

CNF se aderem na matriz polimérica formando pontos de aglomeração, influenciando na nucleação dos poros.

FIGURA 23 - DETALHES DA MICROESTRUTURA DA PAREDE DOS POROS COM MAGNIFICAÇÃO ENTRE 5.000× E 20.000×, MOSTRANDO A INTERAÇÃO DA NANOCELULOSE COM A MATRIZ DE NANOQUITOSANA



Fonte: o Autor (2025)

Para complementar a análise morfológica, a composição elementar da parede das espumas foi determinada por EDS, com os resultados apresentados na Tabela 5. A análise confirmou a presença dos principais elementos constituintes dos biopolímeros: Carbono (C), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N), este último característico da quitosana. Os percentuais em peso obtidos são consistentes com valores reportados na literatura para compósitos de quitosana (Bernardi *et al.*, 2018).

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR MÉDIA (EM % DE PESO) DA PAREDE DAS ESPUMAS, OBTIDA POR EDS

| Grupo | (C) Peso % | (O) Peso % | (N) Peso % | (K) Peso % |
|----------|------------|------------|------------|------------|
| NCS | 56,47 | 34,33 | 8,67 | 0,37 |
| NCSR | 60,57 | 32,67 | 6,37 | 0,20 |
| NCS-CNC | 57,50 | 31,70 | 7,57 | 1,03 |
| NCSR-CNC | 55,88 | 27,75 | 7,90 | 0,73 |
| NCS-CNF | 59,40 | 31,35 | 7,03 | 0,23 |
| NCSR-CNF | 53,75 | 35,13 | 6,80 | 0,23 |

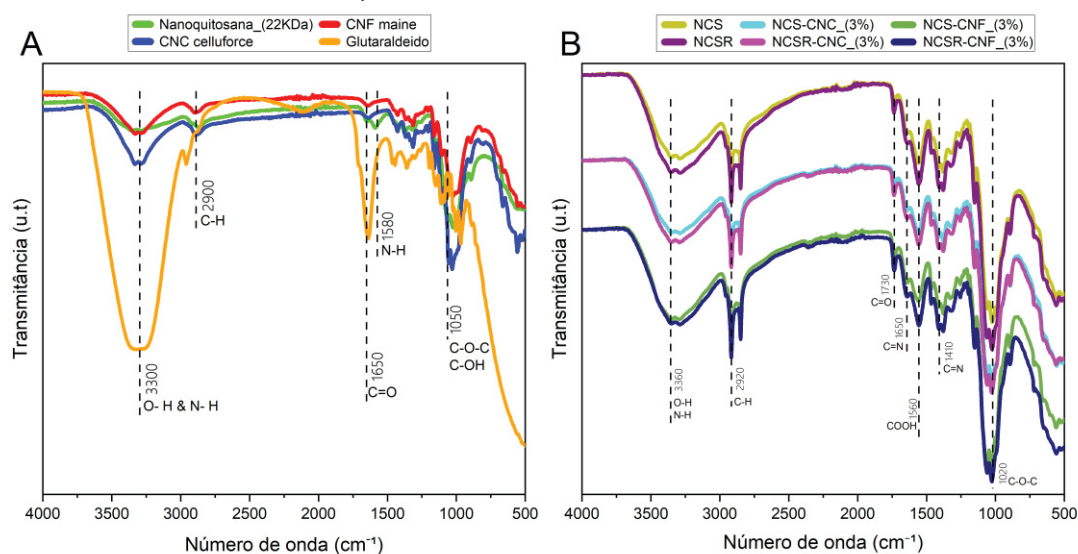
Fonte: o Autor (2025)

5.2.2. Análise de grupos funcionais (ftir)

A Figura 24A mostra os espectros de FTIR dos materiais usados na síntese das espumas, destacando as principais bandas de absorção relacionadas às ligações químicas relevantes para o processo de fabricação. As regiões espectrais correspondentes aos grupos funcionais OH, NH₂, C=O e C-H são destacadas, pois esses grupos são essenciais para a compreensão das interações químicas e das características estruturais das espumas. A presença de estiramento O-H das hidroxilas pode ser observada perto da região de 3300 cm⁻¹, onde o comprimento de onda acentuado no glutaraldeído está associado à presença de água. (Karunanithy, Holland e Sivakumar, 2021) observaram que, após a secagem, o glutaraldeído ainda exibia intensa absorbância na região correspondente, demonstrando a persistência de suas interações químicas no material. Essa forte resposta espectral sugere a estabilidade das ligações formadas, que podem influenciar significativamente as propriedades estruturais e funcionais das espumas sintetizadas. As vibrações de estiramento C-H são observadas em torno de 2900 cm⁻¹ para todos os componentes (Lawrie et al., 2007; Branca et al., 2016). A presença de grupos amina primários (NH₂) e secundários (NH) pode ser observada no espectro da nanoquitosana nas regiões de banda próximas a 1650 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹, respectivamente. (Lawrie et al., 2007), e em 1650 cm⁻¹ o glutaraldeído mostra C=O (Neves, 2013; Kobashigava, 2021; Oliveira et al., 2021). Essas bandas podem interagir com a formação de novas ligações covalentes entre o glutaraldeído e as aminas na nanoquitosana.

A análise dos espectros das espumas (Figura 24B) mostraram que os grupos funcionais das espumas se assemelham. Os espectros das espumas exibem a banda larga em 3360 cm^{-1} (O-H e N-H), indicando a manutenção de grupos hidroxila e amina e a formação de fortes interações por ligações de hidrogênio (Lamm *et al.*, 2022). Os picos de estiramento C-H em 2920 cm^{-1} também estão presentes em todas as amostras (Ni *et al.*, 2017). Em 1730 cm^{-1} há uma ligação dupla carbono-oxigênio, característica dos grupos aldeídos, sugerindo uma ligação cruzada entre o aldeído e as aminas presentes em NCS. A banda em 1650 cm^{-1} representa o C=N de aminas livres e não substituídas, (Ibrahim, Abdulridha e Albo Hay Allah, 2024). No vale de 1410 cm^{-1} , pode-se identificar o estiramento C=N das iminas, indicando uma porção não acetilada do NCS e mostrando a ligação cruzada da espuma, a interação entre NCS e GA ocorre por meio da interação entre os grupos -NH₂ e -OH da nanoquitosana com os grupos C=O do glutaraldeído, resultando na perda de uma molécula de água e na formação de uma ligação de imina (C=N) (Oliveira *et al.*, 2021). As bandas na região de 1020 cm^{-1} correspondem às ligações de éter relacionadas ao anel glicosídico, enquanto em 890 cm^{-1} há ligações glicosídicas entre os carbonos 1 e 4 dos monossacarídeos (Pontes, de *et al.*, 2023), Como a nanoquitosana e a nanocelulose compartilham uma estrutura básica de polissacarídeo com ligações β-glicosídicas, esse vale está presente em todos os espectros analisados.

FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR NA REGIÃO DE 4000 A 500 CM-1. A) ESPECTROS DE MATÉRIA-PRIMA. B) ESPECTROS DAS SEIS ESPUMAS PRODUZIDAS



Fonte: o Autor (2025)

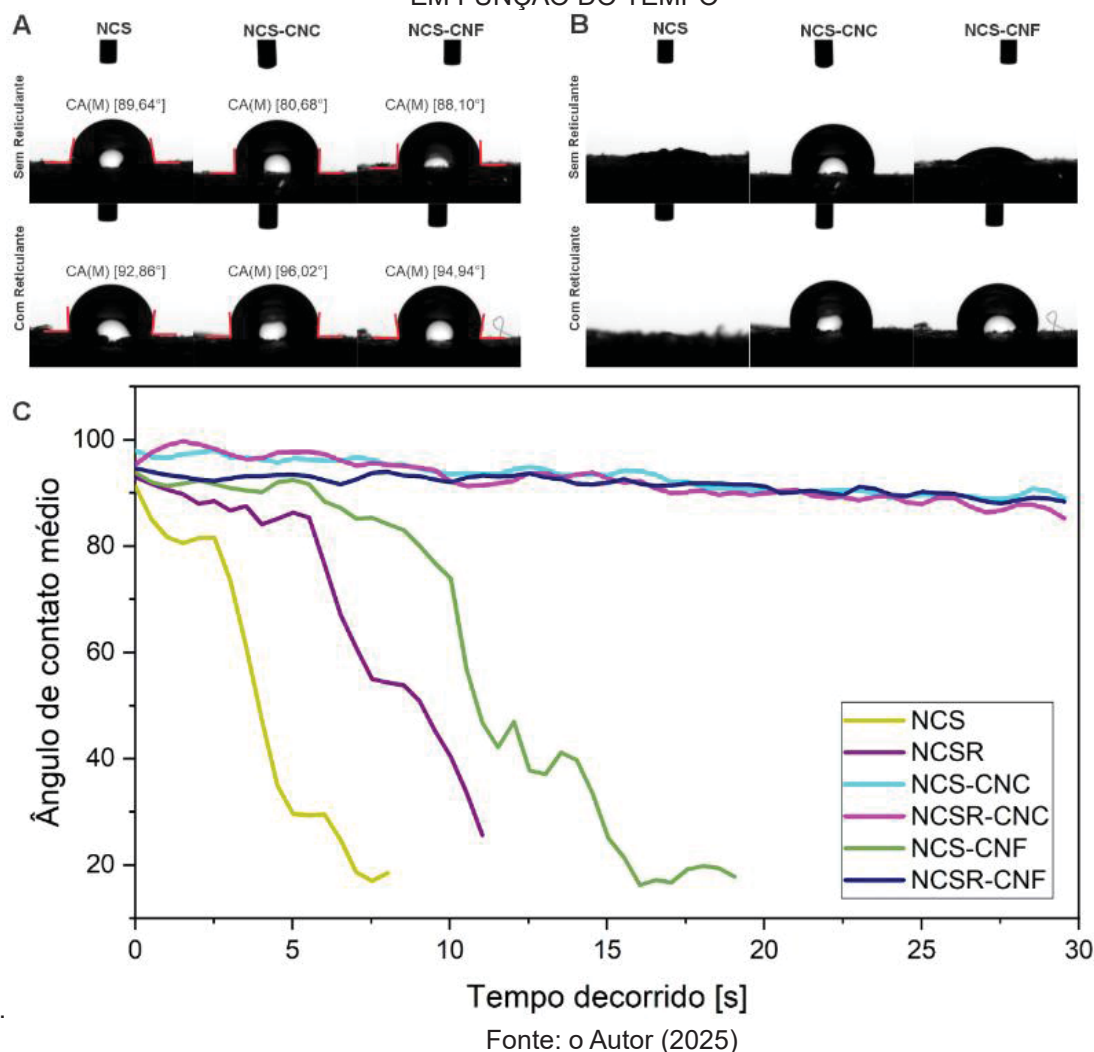
5.2.3. Análise de molhabilidade superficial

A molhabilidade e a interação da superfície das espumas com a água foram avaliadas por meio de análises quantitativas de ângulo de contato (goniometria) e testes qualitativos de absorção de corante. A Figura 25A apresenta valores de ângulo de contato aparente (θ_{ap}) medidos no instante inicial (t_0) de estabilização da gota. Destaca-se que, devido à rugosidade e porosidade inerentes às espumas, os valores obtidos seguem o comportamento descrito pelo modelo de Wenzel ou estados mistos de molhamento, onde a topografia superficial influencia diretamente a leitura do ângulo (Luz, Ribeiro e Pandolfelli, 2008).

Observa-se que a incorporação do agente reticulante (glutaraldeído) promoveu um aumento significativo no ângulo de contato aparente. Os grupos reticulados (NCSR, NCSR-CNC, NCSR-CNF) apresentaram valores médios próximos ou superiores a 90° . Embora a matriz de quitosana/celulose seja intrinsecamente hidrofílica, esse aumento sugere uma redução na hidrofilicidade superficial, atribuída ao consumo dos grupos amina ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) durante a reação de reticulação com o glutaraldeído, diminuindo a disponibilidade de sítios para ligação de hidrogênio com a água.

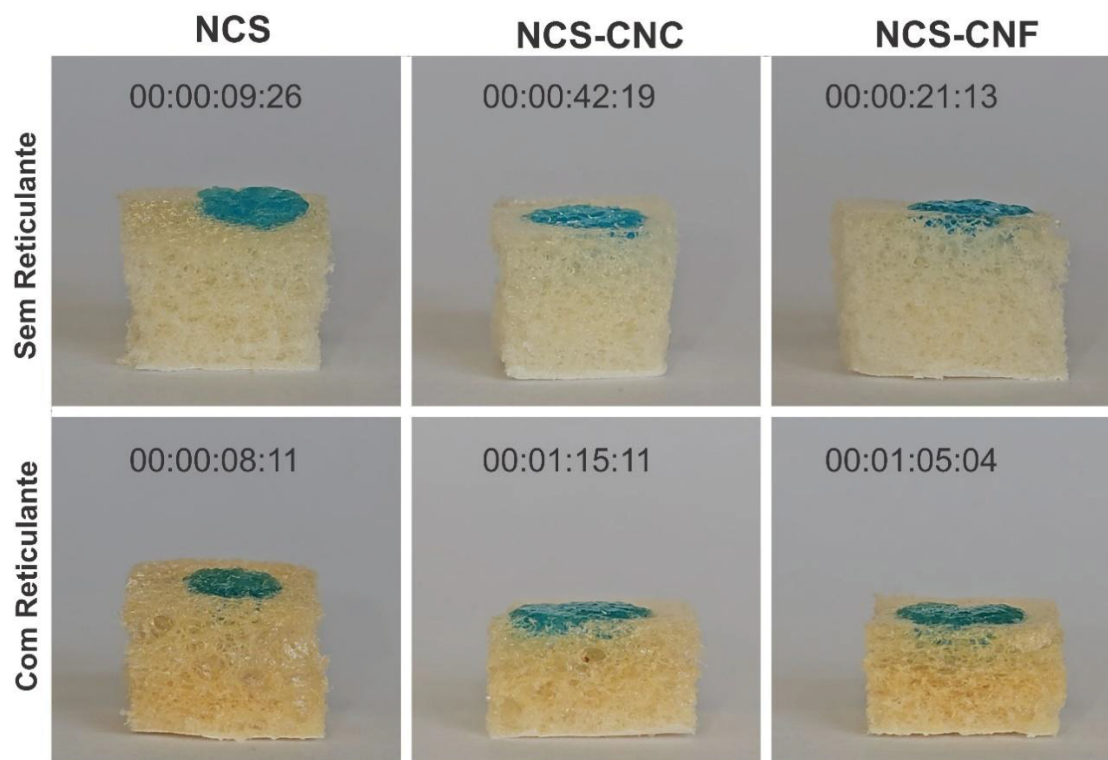
A evolução do ângulo de contato ao longo de 30 segundos (Figura 25C) revela o efeito da nanocelulose na dinâmica de absorção. Enquanto as espumas controle (NCS e NCSR) apresentaram uma rápida queda do ângulo, indicando veloz absorção da gota de água, as amostras contendo nanocelulose (especialmente NCS-CNC e NCS-CNF) mantiveram um ângulo de contato mais estável e elevado por mais tempo. Este comportamento, visualizado na Figura 25B aos 15 segundos, sugere que a presença da nanocelulose, apesar de ser um material hidrofílico, contribuiu para reduzir a taxa de penetração do líquido na estrutura da espuma (Sampath *et al.*, 2017).

FIGURA 25- ANÁLISE DE ÂNGULO DE CONTATO POR GONIOMETRIA. (A) ÂNGULO INICIAL. (B) GOTA APÓS 15 SEGUNDOS. (C) GRÁFICO DO ÂNGULO DE CONTATO MÉDIO EM FUNÇÃO DO TEMPO



Este comportamento de resistência à permeação é corroborado pelo ensaio qualitativo de absorção (Figura 26). As espumas que combinaram reticulação e nanocelulose (NCSR-CNC e NCSR-CNF) apresentaram tempos de absorção superiores a 75 segundos. Isso indica que a reticulação química, somada ao reforço físico da nanocelulose, criou uma barreira estrutural que dificulta a difusão do líquido através da matriz porosa.

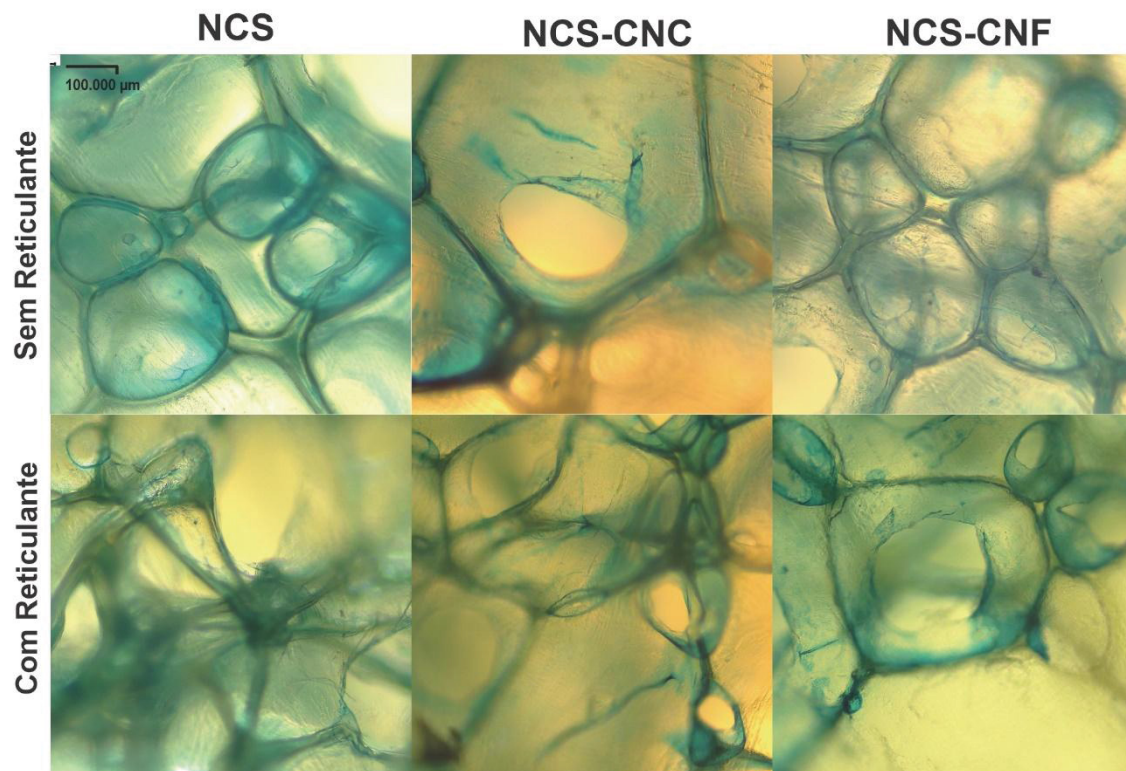
FIGURA 26 - ENSAIO QUALITATIVO DE TEMPO DE ABSORÇÃO DE UMA GOTA DE SOLUÇÃO CORADA (ASTRA-BLUE) NA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS. O TEMPO ESTÁ NO FORMATO HH:MM:SS:MS



Fonte: o Autor (2025)

Para correlacionar o fenômeno de molhabilidade com a morfologia, analisou-se a microestrutura das paredes celulares (Figura 27 e Figura 28). Os resultados quantitativos demonstram que os grupos com maior resistência ao molhamento (NCSR-CNC e NCSR-CNF) possuem as lamelas estatisticamente mais finas ($\sim 11\text{-}12\ \mu\text{m}$). A hipótese é que a resistência à penetração da água não se deve à química da superfície, mas sim a alterações físicas na estrutura porosa, especificamente na espessura das paredes dos poros (lamelas). Uma diminuição na espessura da lamela pode levar a um aumento da força capilar, que, em certas geometrias, pode dificultar o movimento do líquido através da matriz (Exerowa et al., 2006; Adebayo et al., 2020).

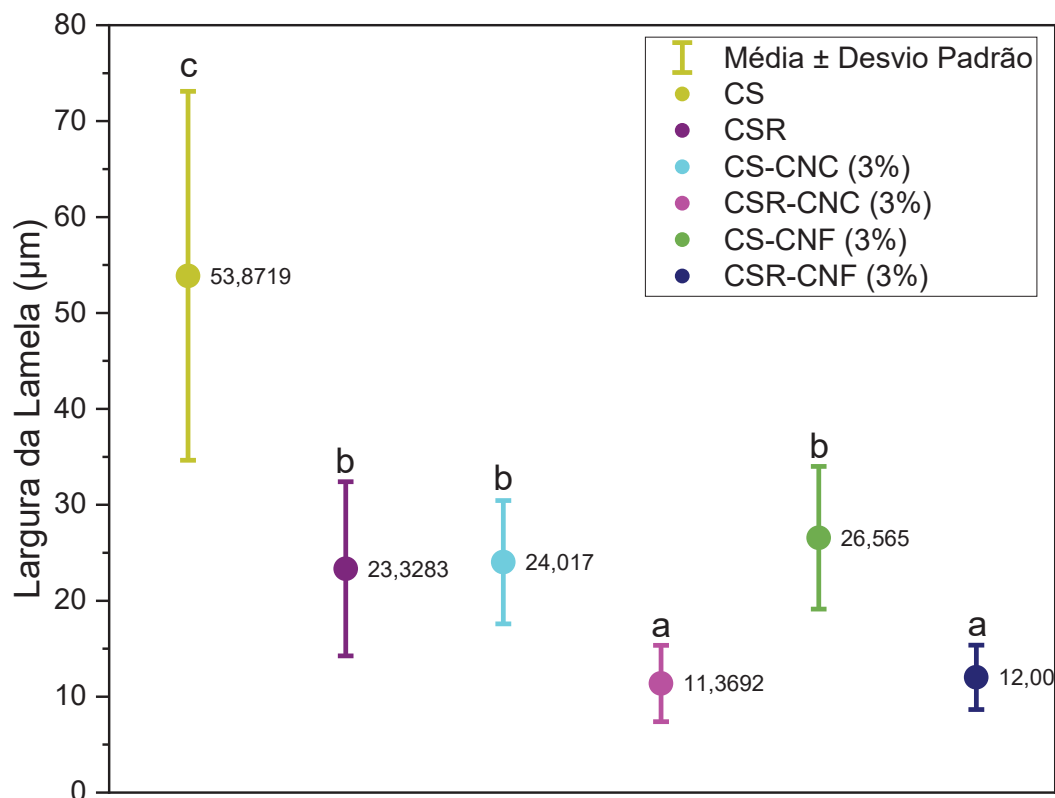
FIGURA 27 - MICROGRAFIAS ÓPTICAS (AMPLIAÇÃO DE 10×) DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS APÓS O TESTE DE ABSORÇÃO, MOSTRANDO A PENETRAÇÃO DO CORANTE ASTRA-BLUE



Fonte: o Autor (2025)

A Figura 28 quantifica a largura das lamelas. A nanocelulose, por sua capacidade de formar redes, parece estabilizar a estrutura da espuma durante a secagem, permitindo a formação de paredes mais finas e robustas que resistem ao colapso, resultando em um material com maior resistência à penetração de líquidos (Lavoine e Bergström, 2017).

FIGURA 28 - GRÁFICO DA LARGURA MÉDIA DA LAMELA (PAREDE DA ESPUMA) EM MICRÔMETROS (μm) PARA CADA GRUPO. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇAS ESTATÍSTICAS SIGNIFICATIVAS ENTRE OS GRUPOS



Fonte: o Autor (2025)

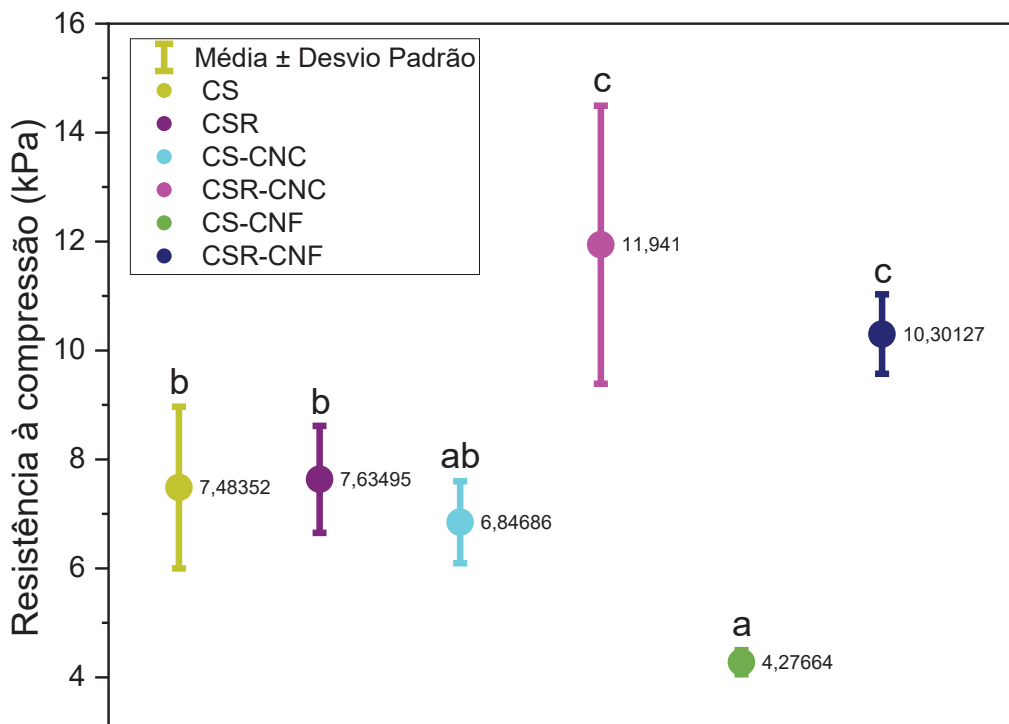
5.2.4. Ensaio mecânicos de compressão

As propriedades mecânicas das espumas foram avaliadas por meio de ensaios de compressão, e os resultados da resistência máxima à compressão para cada grupo são apresentados na Figura 29. A espuma contendo apenas adição de nanocelulose, sem o agente reticulante, não resultou em uma melhora da resistência. O grupo NCS-CNC (6,85 kPa) apresentou uma leve queda de 9% na resistência em comparação com a espuma controle (NCS, 7,48 kPa). O efeito se foi ainda maior para o grupo NCS-CNF (4,28 kPa), que teve uma redução de 43% na resistência e foi estatisticamente o material mais frágil (grupo a). Este desempenho inferior da NCS-CNF pode estar associado à morfologia das nanofibras, que ao receber um estresse mecânico podem atuar como ponto de falha, transferindo essa carga para as paredes celulares da espuma, levando ao seu colapso e contribuindo assim para seu desempenho inferior (Zhang e Ma, 2013).

Por outro lado, a adição do agente reticulante (glutaraldeído) foi crucial para o aumento da resistência mecânica. A reticulação da matriz de nanoquitosana pura (NCSR) resultou em um pequeno ganho de 2% (7,63 kPa), estatisticamente similar à amostra de controle (NCS). No entanto, quando o agente de reticulação glutaraldeído foi adicionado, sua resistência passou de 4,28 kPa (NCS-CNF) para 10,30 kPa (NCSR-CNF), um ganho de mais de 140%. De forma semelhante, o grupo com CNC saltou de 6,85 kPa (NCS-CNC) para 11,94 kPa (NCSR-CNC), um aumento mais de 70%.

Os resultados demonstraram uma compatibilização química entre a nanocelulose e o agente reticulante, mostrando que as espumas reticuladas e reforçadas com a nanocelulose (NCSR-CNC e NCSR-CNF) se mostraram superiores a todos os outros grupos (grupo c). Outros trabalhos apontam que a incorporação do glutaraldeído em espumas promovem ancoragem química favorecendo a ligação cruzada por base de Schiff e a transferência de cargas entre a matriz polimérica e o material celulósico (Bruno de Oliveira Silva et al., 2024; Peng et al., 2016; Ruello & Kim, 2022).

FIGURA 29 - GRÁFICO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (KPA) PARA OS DIFERENTES GRUPOS DE ESPUMAS. LETRAS DIFERENTES (A, B, C) SOBRE AS BARRAS DE ERRO INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA SIGNIFICATIVA ENTRE OS GRUPOS (P < 0,05)

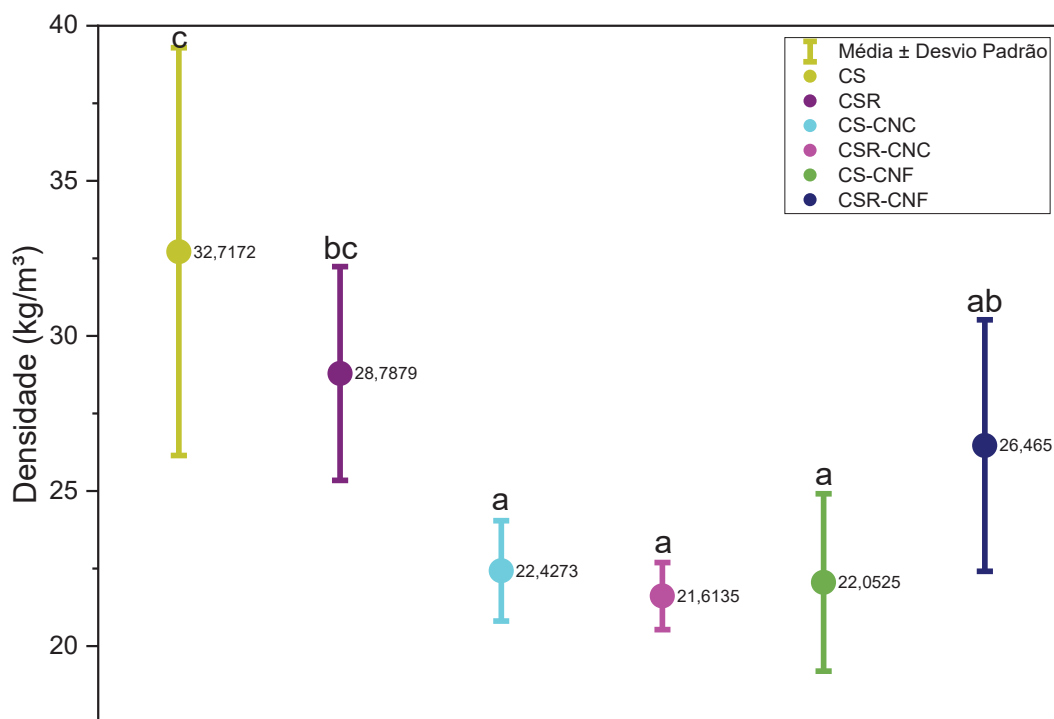


Fonte: o Autor (2025)

5.2.5. Propriedades físicas (densidade e anisotropia)

A densidade aparente das espumas, que relaciona a massa do material com seu volume total, é apresentada na Figura 30. Os valores médios variaram entre 21,6 e 32,7 kg/m³, e a análise estatística (ANOVA e teste de Tukey) confirmou que houve diferenças significativas entre os grupos. A espuma controle (NCS) apresentou a maior densidade média (32,7 kg/m³) e a maior variabilidade, o que é consistente com a observação de uma estrutura mais irregular e com formação de filme, como visto nas análises de MEV. Já, todos os grupos contendo nanocelulose (CNC ou CNF) apresentaram uma densidade significativamente menor. Este resultado corrobora a hipótese de que as nanopartículas de celulose atuam como agentes de nucleação, auxiliando na formação de uma estrutura porosa mais homogênea, o que resulta em um material mais leve e menos denso (Lu *et al.*, 2023).

FIGURA 30 - GRÁFICO DA DENSIDADE APARENTE MÉDIA (KG/M³) PARA OS DIFERENTES GRUPOS DE ESPUMAS. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA SIGNIFICATIVA ENTRE OS GRUPOS (P < 0,05)

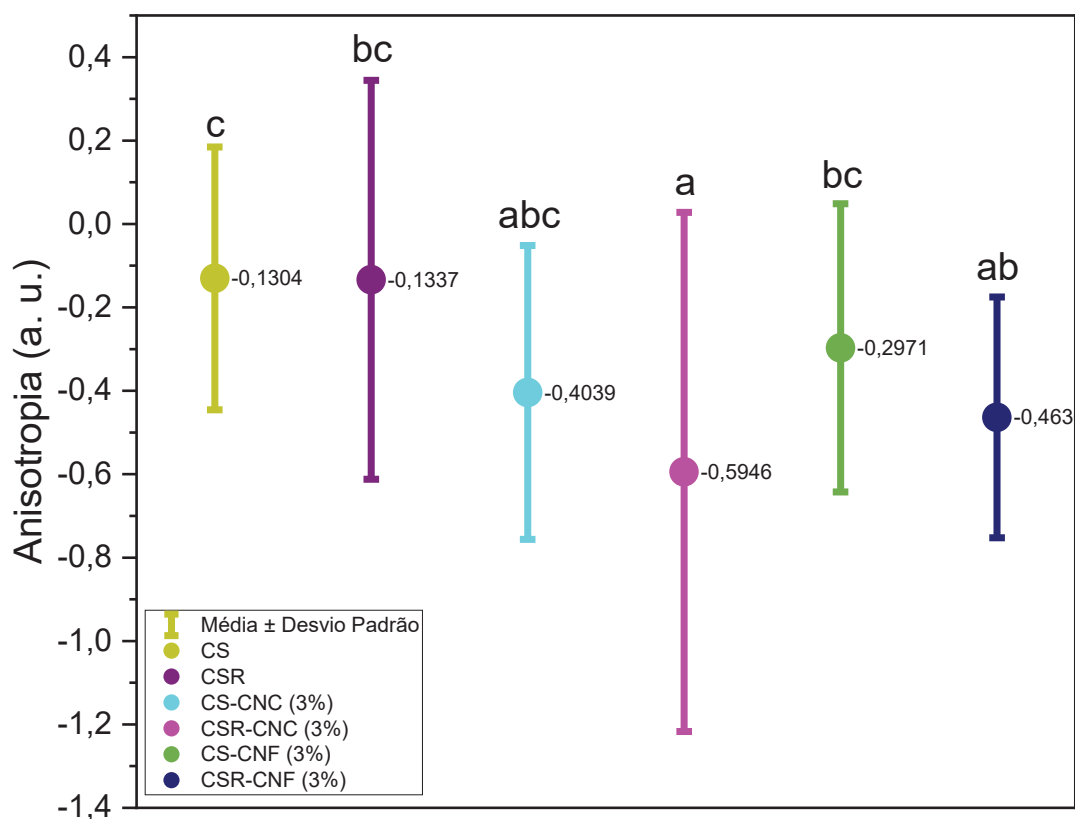


Fonte: o Autor (2025)

A Figura 31 apresenta os resultados de anisotropia dos poros dos grupos de espuma. O índice de anisotropia indica que valores próximos a zero

correspondem a poros mais isotrópicos (esféricos), enquanto valores mais distantes de zero indicam poros mais anisotrópicos (alongados ou elípticos)(Bernardo *et al.*, 2017). Os grupos controle (NCS e NCSR) foram os que apresentaram os poros mais isotrópicos, com valores médios mais próximos de zero. A adição de nanocelulose, por outro lado, tendeu a aumentar a anisotropia, gerando poros mais elípticos. O efeito mais pronunciado foi observado no grupo NCSR-CNC, que apresentou o maior índice de anisotropia. Esses resultados reforçam as observações morfológicas do MEV, onde a incorporação de nanopartículas, especialmente as CNC, alterou a forma dos poros da matriz polimérica.

FIGURA 31 - GRÁFICO DO ÍNDICE DE ANISOTROPIA MÉDIO (A.U.) PARA OS DIFERENTES GRUPOS DE ESPUMAS. LETRAS DIFERENTES INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA SIGNIFICATIVA ENTRE OS GRUPOS (P < 0,05)



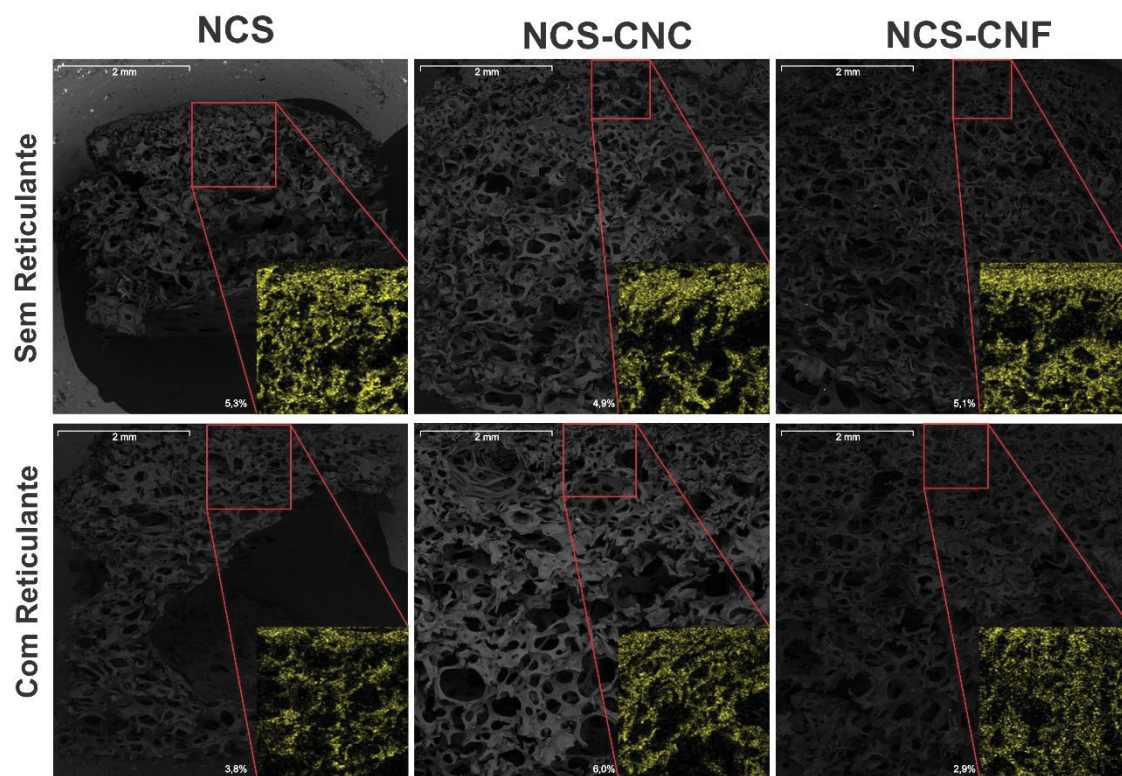
Fonte: o Autor (2025)

5.3. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COBRE (Cu^{2+})

5.3.1. Confirmação da adsorção por mapeamento elementar (mev/eds)

A presença e a distribuição dos íons de cobre na estrutura das espumas foram confirmadas por meio de mapeamento elementar por EDS. A figura 32 apresenta as imagens da seção transversal da espuma após o contato com a solução de cobre, com o mapeamento do elemento Cobre (representado em amarelo) sobreposto à sessão escaneada. A análise destaca visualmente a presença do adsorvato nas superfícies das espumas, confirmando a interação efetiva entre a solução de cobre e a matriz do biopolímero.

FIGURA 32 - MICROGRAFIAS DE MEV COM MAPEAMENTO ELEMENTAR DE COBRE (EM AMARELO) SOBREPOSTO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS ESPUMAS APÓS O ENSAIO DE ADSORÇÃO



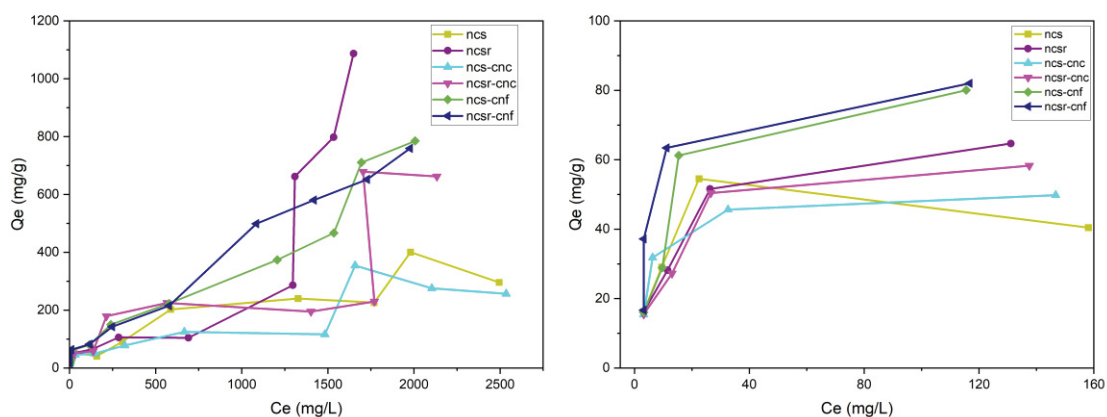
Fonte: o Autor (2025)

5.3.2. Isotermas experimentais de equilíbrio

Os dados da solução de equilíbrio obtido pelas seis diferentes espumas foram plotados na forma de isotermas, que relacionam a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) com a concentração final após as 24 horas (C_e).

A Figura 33A revela um comportamento complexo e multifásico, mostrando diferentes mecanismos de remoção em diferentes faixas de concentração. Observa-se que o processo apresenta três diferentes curvas de saturação. Por tanto, a discussão a seguir foi dividida em sessões, correspondentes ao comportamento observado.

FIGURA 33 – ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE CU(II) PARA OS SEIS GRUPOS DE ESPUMAS. (A) COMPORTAMENTO NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO COMPLETA (ATÉ ~2500 MG/L). (B) DETALHAMENTO DO COMPORTAMENTO EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES (ATÉ 160 MG/L)



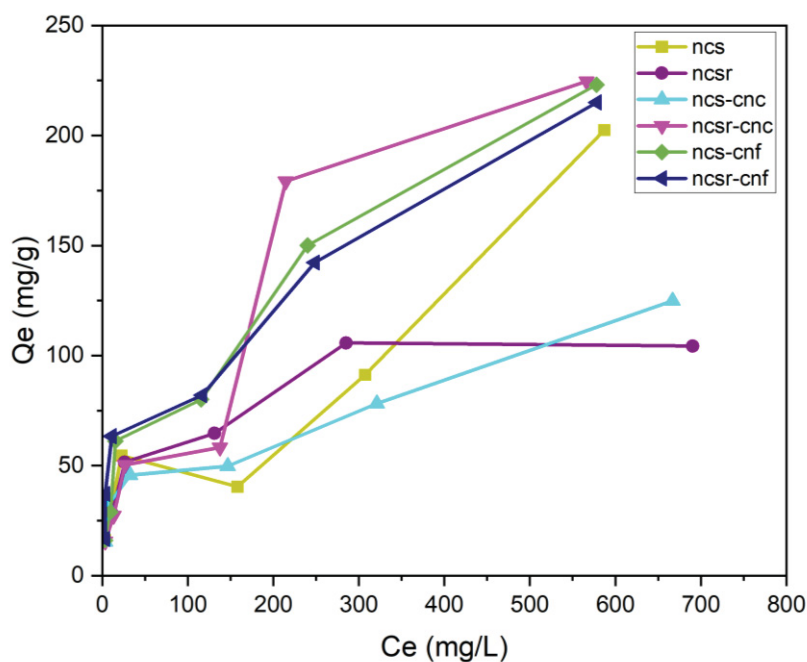
Fonte: o Autor (2025)

A Figura 33B apresenta um comportamento das isothermas na faixa inicial de concentração de equilíbrio (até 160 mg/L). Nota-se faixas de concentração entre 3,2 e 160 mg/L que exibem isothermas do tipo “L2” caracterizadas por uma inclinação inicial acentuada que gradualmente diminui até atingir seu platô (Giles *et al.*, 1960). Esse comportamento sugere alta afinidade entre os sítios ativos da superfície do adsorvente e os íons de cobre em baixas concentrações. A medida que a concentração aumenta, a capacidade de adsorção (q_e) tende a ficar menos acentuada, indicando uma saturação progressiva da superfície em um comportamento típico de adsorção em monocamada (Oliveira, Coelho e Melo, 2018). Uma análise comparativa entre as formulações revela que, neste intervalo, os grupos contendo celulose nanofibrilada (NCS-CNF e NCSR-CNF) foram os que apresentaram o melhor desempenho, atingindo as maiores capacidades de adsorção. Este desempenho superior pode ser atribuído à otimização da matriz do biopolímero, onde as longas nanofibrilas podem proporcionar sítios de adsorção mais estruturados e acessíveis, resultando em uma maior área superficial disponível para a interação com os íons de cobre.

Devido a este comportamento bem definido, esta foi a faixa de concentração selecionada para a modelagem matemática pelos modelos de Langmuir e Freundlich, que será apresentada na seção a seguir.

A Figura 34 retrata o comportamento das espumas em concentrações (C_e) superiores a 160 mg/L. A capacidade de adsorção (q_e) volta a aumentar, sugerindo que mecanismos secundários podem estar sendo ativados. A hipótese para esse caso pode ser o início de um processo de adsorção em multicamadas, onde uma segunda camada de adsorvato pode começar a se formar sobre camadas já adsorvidas por meio de interações mais fracas (Chen e Bai, 2013; Vieira e Signini, 2015) e novos sítios são ativados com interação entre os íons de cobre e grupos hidroxilas (-OH) presentes na nanoquitosana quanto na nanocelulose (Abdelhamid e Mathew, 2021).

FIGURA 34 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO INTERMEDIÁRIA (ATÉ 800 MG/L)



Fonte: o Autor (2025)

E por fim, a Figura 33A apresenta isotermas que exibem comportamentos irregulares em concentrações mais altas. A hipótese para esses casos é da ocorrência de precipitação superficial do metal sobre a espuma, onde a superfície do biopolímero pode começar a atuar como pontos de concentração, induzindo a formação de um precipitado sólido dentro da própria estrutura porosa da espuma (Abdelhamid e Mathew, 2021).

5.3.3. Modelagem das isotermas e parâmetros de adsorção

Para quantificar a capacidade de adsorção de cada espuma e obter um melhor entendimento sobre as interações entre o cobre e a matriz polimérica. Os dados experimentais da faixa de equilíbrio até 160 mg/L (Figura 33B) foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. A análise foi realizada a partir dos resultados de linearização de cada modelo.

Para o modelo de Langmuir, foi realizada uma análise comparativa entre as quatro formas de linearização, presente nos apêndices A, B, C e D (Hanes-Woolf, Lineweaver-Burke, Eadie-Hofstee e Scatchard respectivamente) a fim de determinar qual delas proporcionava o melhor ajuste estatístico aos dados experimentais. A Tabela 6 resume os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para cada método. Observa-se que a linearização de Hanes-Woolf apresentou, de forma consistente para a maioria dos grupos, os maiores valores de R^2 , indicando ser o método que mais representa o modelo de Langmuir. Por essa razão, os parâmetros de Langmuir discutidos a seguir foram calculados a partir desta linearização.

TABELA 6 - COMPARAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO (R^2) PARA AS QUATRO FORMAS DE LINEARIZAÇÃO DO MODELO DE LANGMUIR

| Grupo | Hanes-Woolf | Lineweaver-Burke | Eadie-Hofstee | Scatchard |
|----------|-------------|------------------|---------------|-----------|
| | R^2 | R^2 | R^2 | R^2 |
| NCS | 0,99379 | 0,90389 | 0,17854 | 0,17854 |
| NCSR | 0,99509 | 0,94151 | 0,77967 | 0,77967 |
| NCS-CNC | 0,99914 | 0,90431 | 0,66588 | 0,66588 |
| NCSR-CNC | 0,9925 | 0,92613 | 0,68879 | 0,68879 |
| NCS-CNF | 0,98457 | 0,93166 | 0,37543 | 0,37543 |
| NCSR-CNF | 0,99064 | 0,40636 | 0,01599 | 0,01600 |

Fonte: o Autor (2025)

A Linearização pelo modelo de Freundlich pode ser analisada no apêndice E, os parâmetros estatísticos presente na tabela 7 resume os coeficientes de determinação (R^2) se mostrando significativamente inferiores aos obtidos pelo modelo de Langmuir (Tabela 6), isso confirma que, para a faixa de

concentração estudada, o mecanismo de adsorção não segue o comportamento de multicamadas em superfície heterogênea proposto por Freundlich. Ao comparar os coeficientes R^2 , o modelo de Langmuir apresenta resultados superiores ao modelo de Freundlich, indicando que o mecanismo de adsorção nessa faixa analisada prevalece a formação de monocamadas.

TABELA 7 - COEFICIENTES DE LINEARIZAÇÃO (R^2) PARA A FORMA LINEARIZADA DE FREUNDLICH

| Grupo | Freundlich R^2 |
|----------|---------------------|
| NCS | 0,28679 |
| NCSR | 0,88028 |
| NCS-CNC | 0,65137 |
| NCSR-CNC | 0,82711 |
| NCS-CNF | 0,73772 |
| NCSR-CNF | 0,47010 |

Fonte: o Autor (2025)

A partir do modelo de Langmuir é possível comparar quantitativamente a performance dos materiais através da capacidade máxima de adsorção (q_{max}). A Tabela 8 resume os dados de linearização de Hanes Woolf. As espumas reforçadas com celulose nanofibrilada (NCS-CNF) e reticuladas (NCSR-CNF) apresentaram a maior capacidade máxima de adsorção, com um q_{max} de 90,3 mg/g e 87,4 mg/g respectivamente. Valores superiores ao das espumas NCS e NCSR.

TABELA 8 - INFORMAÇÕES DE LINEARIZAÇÃO DE HANES WOOLF PARA O MODELO DE LANGMUIR

| Grupo | Intercept (a) | Slope (b) | q_{max} | K_L |
|----------|---------------|-----------|-----------|---------|
| ncs | 0,03198 | 0,02442 | 40,95004 | 0,7636 |
| ncsr | 0,18082 | 0,01406 | 71,12376 | 0,07776 |
| ncs-cnc | 0,10351 | 0,01934 | 51,70631 | 0,18684 |
| ncsr-cnc | 0,18131 | 0,01579 | 63,33122 | 0,08709 |
| ncs-cnf | 0,15927 | 0,01108 | 90,25271 | 0,06957 |
| ncsr-cnf | 0,08546 | 0,01144 | 87,41259 | 0,13386 |

Fonte: o Autor (2025)

6. CONCLUSÃO

As espumas foram fabricadas com sucesso, a caracterização dos materiais revelou que a incorporação da nanocelulose foi fundamental para otimização de sua estrutura. A análise morfológica por MEV mostrou que tanto o GA quando a CNC e CNF atuaram como agente de nucleação, resultando em uma estrutura porosa menos densa e de maior anisotropia. As análises de FTIR das espumas apresentaram grupos funcionais semelhantes, evidenciou a formação de ligações de hidrogênio e a formação dos grupos amina.

A alta afinidade promovida pela reação entre a nanocelulose e o glutaraldeído resultou em um aprimoramento das propriedades físicas e mecânicas. Além dos ganhos estatisticamente significativos na resistência a compressão, a estrutura reticulada conferiu às espumas com nanocelulose uma molhabilidade controlada. A resistência à hidratação nesses grupos reforçados comprovou a elevada estabilidade dimensional do material em meio aquoso, característica fundamental para evitar o colapso dos poros durante o tratamento de efluentes e facilitar a separação sólido-líquido.

Nos ensaios de adsorção, as espumas demonstraram alta afinidade para com os íons de cobre. A análise das isotermas revelou um comportamento complexo de alta afinidade em baixas concentrações, seguida por mecanismos secundários e a precipitação superficial em concentrações mais elevadas. O modelo de Langmuir demonstra que as espumas performam em monocamadas em baixas concentrações (até 160 mg/L).

Dentre os grupos analisados, conclui-se que a incorporação de nanofibras de celulose (CNF) associada à reticulação com glutaraldeído potencializou sinergicamente as propriedades da matriz de quitosana. A combinação da rede quimicamente estável, mecanicamente robusta e com absorção controlada destacam o potencial como adsorventes promissores para aplicações em biotecnologia ambiental e remediação de recursos hídricos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se a investigação da cinética de adsorção para determinar a velocidade do processo, a realização de testes de regeneração para avaliar o potencial de reuso do material, e a avaliação do desempenho da espuma em efluentes reais.

8. REFERÊNCIAS

ABDELHAMID, H. N.; MATHEW, A. P. Cellulose-Based Materials for Water Remediation: Adsorption, Catalysis, and Antifouling. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 3, p. 790314, 2 dez. 2021.

ADEBAYO, A. R. *et al.* Effects of foam microbubbles on electrical resistivity and capillary pressure of partially saturated porous media. **Molecules**, v. 25, n. 15, 1 ago. 2020.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES. Toxicological Profile for Copper. *Em*: [s.l.: s.n.]. .

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 5 jul. 2020.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998.

ALVES, H. J. *et al.* **Exoskelet processing of crustaceans to obtain nanoquitosana - BR102017022250**, 2017.

_____. Chitosan Depolymerization and Nanochitosan Production Using a Single Physical Procedure. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 9, p. 3913–3923, 1 set. 2018.

ANDRIEUX, S. *et al.* Monodisperse highly ordered chitosan/cellulose nanocomposite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 125, p. 105516, 1 out. 2019.

AZIMI, A. *et al.* Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. p. 37–59, 2017.

BAIG, N. *et al.* Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 29 mar. 2021.

BATISTA, A. *et al.* PRÉ-TRATAMENTOS DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA PARA OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA. 2015.

BAYDA, S. *et al.* The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. **Molecules 2020, Vol. 25, Page 112**, v. 25, n. 1, p. 112, 27 dez. 2019.

BEPPU, M. M. *et al.* Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1–2, p. 126–130, 1 set. 2007.

BERGEL, B. F.; BOLBA, C.; SANTANA, R. M. C. ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE ESPUMAS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE DISTINTAS FONTES AMILÁSEAS. 2016.

- BERGER, J. *et al.* Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, n. 1, p. 19–34, 1 jan. 2004.
- BERNARDI, F. *et al.* Chitins and chitosans for the removal of total ammonia of aquaculture effluents. **Aquaculture**, v. 483, p. 203–212, 20 jan. 2018.
- BERNARDO, V. *et al.* Highly anisotropic crosslinked HDPE foams with a controlled anisotropy ratio: Production and characterization of the cellular structure and mechanical properties. **JMADE**, v. 114, p. 83–91, 2017.
- BRANCA, C. *et al.* Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films. **Polymer**, v. 99, p. 614–622, 2 set. 2016.
- BRUNO DE OLIVEIRA SILVA, M. *et al.* Chitosan-based foam composites for hexavalent chromium remediation: Effect of microcellulose and crosslinking agent content. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 264, p. 130446, 1 abr. 2024.
- CAHÚ, T. B.; BEZERRA, R. DE S. **Camarão Marinho: Alimento Funcional de Ótima Qualidade e Excepcional Fonte de Produtos Biotecnológicos e Biomédicos** ABCC, 2021 Disponível em: <<https://abccam.com.br/wp-content/uploads/2021/07/Artigo-Camarao-Marinho-Alimento-Funcional-de-Otima-Qualidade-e-Excepcional-Fonte-de-Produtos-Biotecnologicos-e-Biomedicos.pdf>>. Acesso em: 25 jan. 2026
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. [s.l.: s.n.]. v. 1
- CARDOSO, G. T. Caracterização da espuma rígida de poliuretano (PU) derivada de óleo de mamona para isolamento térmico na construção civil. 19 nov. 2010.
- CASTRO, S. C. DE *et al.* BIOPOLÍMEROS DE ORIGEM ANIMAL: CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E APLICAÇÕES. **Revista Contemporânea**, v. 4, n. 9, p. e5922, 30 set. 2024.
- CELLUFORCE. **Technical Data Sheet CelluRods™ 100P/100PE**. Disponível em: <https://celluforce.com/wp-content/uploads/2023/07/CelluRods-100P_PE_TDS_EN-LA-A-02057-EN.pdf>. Acesso em: 30 out. 2024.
- CHEN, L.; BAI, B. **Equilibrium, kinetic, thermodynamic, and in situ regeneration studies about methylene blue adsorption by the raspberry-like TiO₂@yeast microspheres** Industrial and Engineering Chemistry Research. **Anais...** 6 nov. 2013
- CHEN, X. Q. *et al.* Preparation and characterization of the ribbon-like cellulose nanocrystals by the cellulase enzymolysis of cotton pulp fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, p. 713–719, 1 mar. 2019.
- COSTA, F. *et al.* Retention of organic micro-pollutants by sorption processes. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Emerging Organic Micro-pollutants**, p. 331–362, 1 jan. 2020.

DADA, A. O. *et al.* Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

DIAS, K. B. *et al.* Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives. **J. Biotec. Biodivers**, v. 4, n. 3, p. 184–191, 2013.

ELLENDERSEN, L. D. S. N. *et al.* Biopolymer foam for remediation of aquatic environments contaminated with particulates and heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6131–6138, 1 out. 2018.

EXEROWA, D. *et al.* Interaction forces in thin liquid films stabilized by hydrophobically modified inulin polymeric surfactant. 1. foam films. **Langmuir**, v. 22, n. 11, p. 5013–5017, 23 maio 2006.

FARIAS, S. S. DE *et al.* **BIOPOLÍMEROS: UMA ALTERNATIVA PARA PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**. [s.l.: s.n.].

FIAMINGO, A. Propriedades físico-químicas e mecânicas de membranas porosas de carboximetilquitosana e hidrogéis de quitosana para aplicação em engenharia de tecidos. 29 abr. 2016.

GABRIEL, T. *et al.* Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Different Lignocellulosic Residues: A Comparative Study. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 2964–2977, 2019.

GILES, C. H. *et al.* 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 3973–3993, 1 jan. 1960.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 43–74, 15 jul. 2004.

HENNINK, W. E.; NOSTRUM, C. F. VAN. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, n. 1, p. 13–36, 17 jan. 2002.

HERRERA, M. *et al.* Preparation and evaluation of high-lignin content cellulose nanofibrils from eucalyptus pulp. **Cellulose**, v. 25, n. 5, p. 3121–3133, 1 maio 2018.

HONG, J. H.; DUNCAN, S. E.; DIETRICH, A. M. Effect of copper speciation at different pH on temporal sensory attributes of copper. **Food Quality and Preference**, v. 21, n. 1, p. 132–139, 1 jan. 2010.

HSIEH, W. C.; CHANG, C. P.; LIN, S. M. Morphology and characterization of 3D micro-porous structured chitosan scaffolds for tissue engineering. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 57, n. 2, p. 250–255, 15 jun. 2007.

IAKOVLEVA, E.; SILLANPÄÄ, M. Novel sorbents from low-cost materials for water treatment. **Advanced Water Treatment: Adsorption**, p. 265–359, 1 jan. 2020.

IBRAHIM, H. K.; ABDULRIDHA, A. A.; ALBO HAY ALLAH, M. A. Glutaraldehyde and terephthaldehyde-crosslinked chitosan for cationic and anionic dyes removal from aqueous solutions: Experimental, DFT, kinetic and thermodynamic studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 262, 1 mar. 2024.

JÓZWIAK, T. *et al.* Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. **Reactive and Functional Polymers**, v. 114, p. 58–74, 1 maio 2017.

KARUNANITHY, R.; HOLLAND, T.; SIVAKUMAR, P. Influence of Glutaraldehyde's Molecular Transformations on Spectroscopic Investigations of Its Conjugation with Amine-Modified Fe₃O₄ Microparticles in the Reaction Medium. **Langmuir**, v. 37, n. 17, p. 5242–5251, 4 maio 2021.

KATAYOSE, S. T. **Comparativo do desempenho de compósitos baseados em nanopartículas de quitosana magnética sintetizados via química verde e convencional e sua aplicação na remoção de corantes em água**. Disponível em: <<https://prp.unicamp.br/inscricao-congresso/resumos/2022P20597A37710O4635.pdf>>. Acesso em: 1 out. 2025.

KAUR, P. *et al.* **Nanocellulose: Resources, Physio-Chemical Properties, Current Uses and Future Applications** *Frontiers in Nanotechnology* Frontiers Media S.A., , 15 nov. 2021.

KERCHE, E. F. *et al.* **NANOCELLULOSE FILLED BIOBASED POLYURETHANE FOAMS** *ABEC Publicacoes*, 20 jul. 2018

KOBASHIGAVA, R. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de quitosana para adsorção de metais pesados**. Araraquara: [s.n.].

LAMM, M. E. *et al.* Exploiting chitosan to improve the interface of nanocellulose reinforced polymer composites. **Cellulose**, v. 29, n. 7, p. 3859–3870, 1 maio 2022.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Pt. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LAVOINE, N.; BERGSTRÖM, L. **Nanocellulose-based foams and aerogels: Processing, properties, and applications** *Journal of Materials Chemistry A* Royal Society of Chemistry, , 2017.

LAWRIE, G. *et al.* Interactions between alginate and chitosan biopolymers characterized using FTIR and XPS. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 8, p. 2533–2541, ago. 2007.

LEANDRO-SILVA, E. *et al.* Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. v. 25, n. 02, 7 dez. 2019.

LU, Z. *et al.* Study on cellulose nanofibers (CNF) distribution behaviors and their roles in improving paper property. **Industrial Crops and Products**, v. 201, 1 out. 2023.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, p. 174–183, 2008.

MAGALHÃES, L. **Quitina: o que é, onde é encontrada e funções - Toda Matéria**. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/quitina/>>. Acesso em: 21 set. 2025.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

Modelo de adsorção de Langmuir – Wikipédia, a enciclopédia livre.

Disponível em:

<https://pt.wikipedia.org/wiki/Modelo_de_adsor%C3%A7%C3%A3o_de_Langmuir>. Acesso em: 28 set. 2025.

MONTEIRO, O. A. C.; AIROLDI, C. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 26, n. 2–3, p. 119–128, 1999.

MOURA, C. *et al.* **QUITINA E QUITOSANA PRODUZIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CAMARÃO E SIRI: AVALIAÇÃO DO PROCESSO EM ESCALA PILOTO** ABSTRACT OBTAINMENT OF CHITIN AND PRODUCTION OF CHITOSAN FROM RESIDUES OF SHRIMP AND CRAB. [s.l.: s.n.].

MUNIZ, G. I. B.; ELLENDERSEN, L. DE S. N.; ALVES, H. J. **Uso e obtenção de espuma e pó de quitosana nanoquitosana por processo de secagem pelo método de camada de espuma**, 2015. Disponível em:

<<https://busca.inpi.gov.br/pePI/servlet/ImagemDocumentoPdfController?CodDiratoria=200&NumeroID=4a284905d1c13ade75dc467aa7b92fc38d85c98b5a0b6c0ba17ef24c0797d8fd&certificado=undefined&numeroProcesso=&ipasDoc=undefined&codPedido=1358508>>. Acesso em: 18 ago. 2024

Nanocellulose in biomaterials sciences. Disponível em:

<<https://www.gea.com/pt/stories/nanocellulose/>>. Acesso em: 21 set. 2025.

NETO, M. **Fórmulas químicas estruturais do glutaraldeído**. Disponível em: <<https://canal.cecierj.edu.br/recurso/9313>>. Acesso em: 25 jan. 2026.

NEVES, A. L. DE P. **Preparação e caracterização de nanopartículas de quitosana incorporadas com zinco com potencial atividade cicatrizante e antimicrobiana**. [s.l.: s.n.].

NI, R. *et al.* Nanocrystals embedded in chitosan-based respirable swellable microparticles as dry powder for sustained pulmonary drug delivery. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 99, p. 137–146, 1 mar. 2017.

OLADIMEJI, T. E. *et al.* Review on the impact of heavy metals from industrial wastewater effluent and removal technologies. **Heliyon**, v. 10, n. 23, p. e40370, 15 dez. 2024.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. 2018.

- OLIVEIRA, J. P. DE *et al.* Cellulose nanocrystals from rice and oat husks and their application in aerogels for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 175–184, 1 mar. 2019.
- OLIVEIRA, M. Z. F. DA S.; FERNANDES, T. S. M.; CARVALHO, T. V. Synthesis and characterization of commercial chitosan beads cross-linked with glutaraldehyde. **Revista Materia**, v. 26, n. 2, 2021.
- OVIDEIO, L. R. *et al.* Ecotoxicidade de nanopartículas de óxido de cobre em meio aquoso. **Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas**, v. 22, n. 1, p. 163–172, 2021.
- PENG, J. *et al.* Water-assisted compounding of cellulose nanocrystals into polyamide 6 for use as a nucleating agent for microcellular foaming. **Polymer**, v. 84, p. 158–166, 10 fev. 2016.
- PHANTHONG, P. *et al.* **Nanocellulose: Extraction and application** Carbon Resources Conversion KeAi Publishing Communications Ltd., , 1 abr. 2018.
- PIZARRO, F. *et al.* **Case Study of Complaints on Drinking Water Quality Relationship to Copper Content?** [s.l.: s.n.].
- PONTES, A. C. F. B. DE *et al.* Síntese, caracterização de uma base de schiff de quitosana e complexos de cobre utilizadas como eletrodo modificado. **Química Nova**, v. 46, n. 4, p. 336–342, 2023.
- PRAZERES, GABRIEL. **Polímeros: conceito, classificação, propriedades e reações químicas**. Disponível em: <<https://vestibulares.estrategia.com/portal/materias/quimica/polimeros/>>. Acesso em: 14 set. 2025.
- RAHMAN, M. S.; ISLAM, M. R. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 273–280, 1 jul. 2009.
- RAY, S.; VASHISHTH, R. From water to plate: Reviewing the bioaccumulation of heavy metals in fish and unraveling human health risks in the food chain. **Emerging Contaminants**, v. 10, n. 4, p. 100358, 1 dez. 2024.
- RUELLO, J. L. A.; KIM, H. Microwave-induced fabrication of fiber-reinforced adsorbent from waste cardboard and chitosan for effective dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, 1 dez. 2022.
- SADHASIVAM, B. *et al.* Biocompatible Porous Scaffolds of Chitosan/Poly(EG-ran-PG) Blends with Tailored Pore Size and Nontoxic to Mesenchymal Stem Cells: Preparation by Controlled Evaporation from Aqueous Acetic Acid Solution. **ACS Omega**, v. 3, n. 8, p. 10286–10295, 31 ago. 2018.
- SAMPATH, U. G. T. M. *et al.* Preparation and characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of chitosan hydrogel. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2215–2228, 1 maio 2017.
- SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. Introdução à nanotecnologia. *Em*: BLUCHER (Ed.). . São Paulo: [s.n.]. p. 27–47.

____. CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO À NANOTECNOLOGIA 1.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE A NANOTECNOLOGIA E NANOCI-ÊNCIA. [s.d.].

SILVA, F. B. *et al.* Chitosan preparations with improved fat-binding capacity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 34, 10 set. 2021.

SILVA, M. B. DE O. *et al.* Chitosan-based foam composites for hexavalent chromium remediation: Effect of microcellulose and crosslinking agent content. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 264, 1 abr. 2024.

TEIXEIRA, R. S. S. *et al.* Combining biomass wet disk milling and endoglucanase/ β -glucosidase hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 128, p. 75–81, 5 set. 2015.

TIMOTEO FERREIRA, L.; MACHEL DOS SANTOS ALMEIDA, S.; ALVES COELHO, F. CÁLCULO DE ADSORÇÃO ATRAVÉS DE PLANILHA EM EXCEL ADSORPTION CALCULATIONS WITH EXCEL WORKSHEETS. 2020.

UNIVERSITY OF MAINE. **Cellulose nanofibers (CNF)**. Disponível em: <<https://umaine.edu/pdc/wp-content/uploads/sites/398/2016/03/Specs-CNF.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2024.

VAKILI, M. *et al.* Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115–130, 26 nov. 2014.

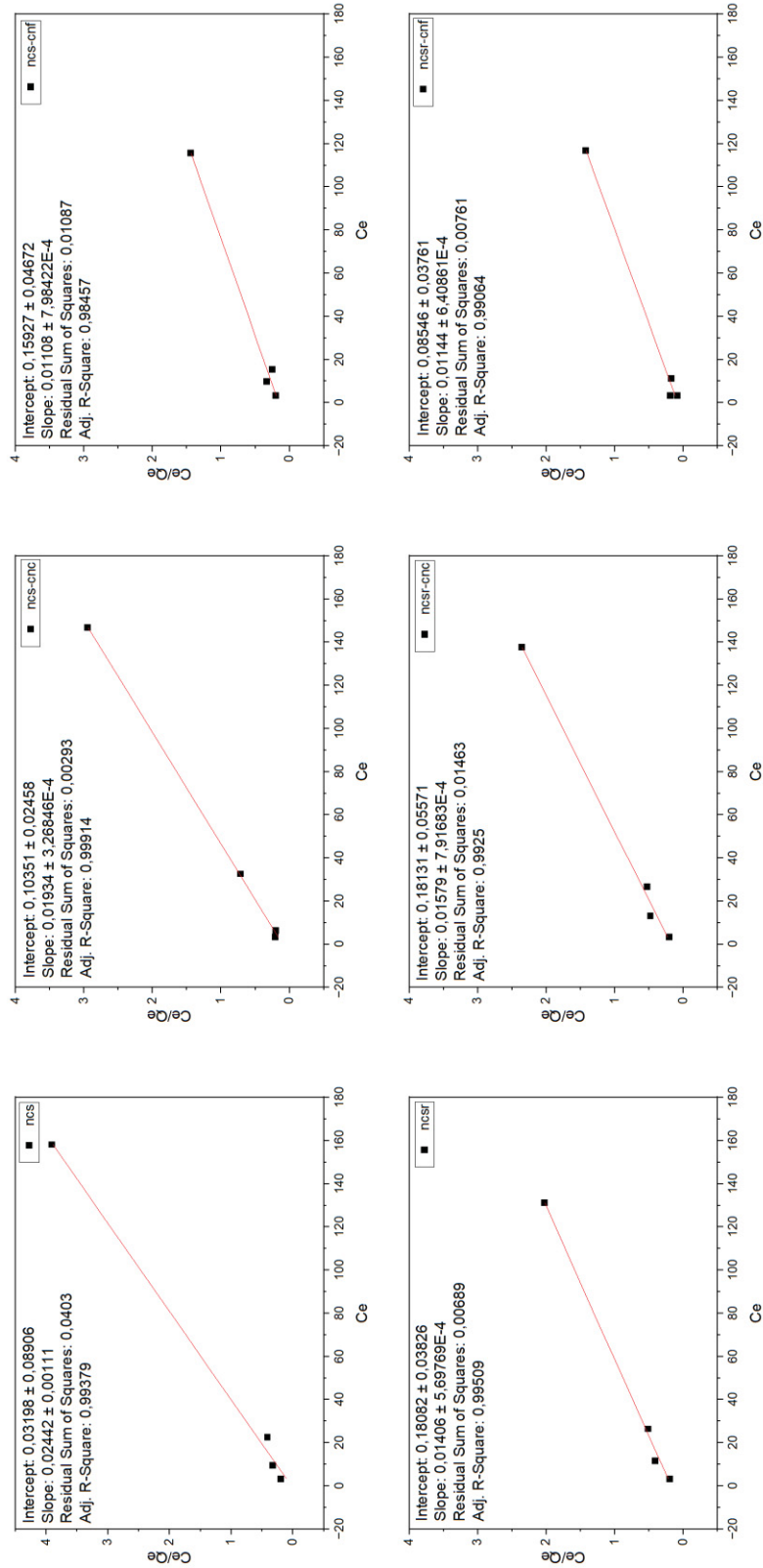
VIEIRA, C. L.; SIGNINI, R. **ADSORÇÃO DE ÍONS DE COBRE(II) EM LAUROIL QUITOSANA ISOTERMAS DE ADSORÇÃO** 2015

WANG, Y. *et al.* Homogeneous isolation of nanocellulose from eucalyptus pulp by high pressure homogenization. **Industrial Crops and Products**, v. 104, p. 237–241, 1 out. 2017.

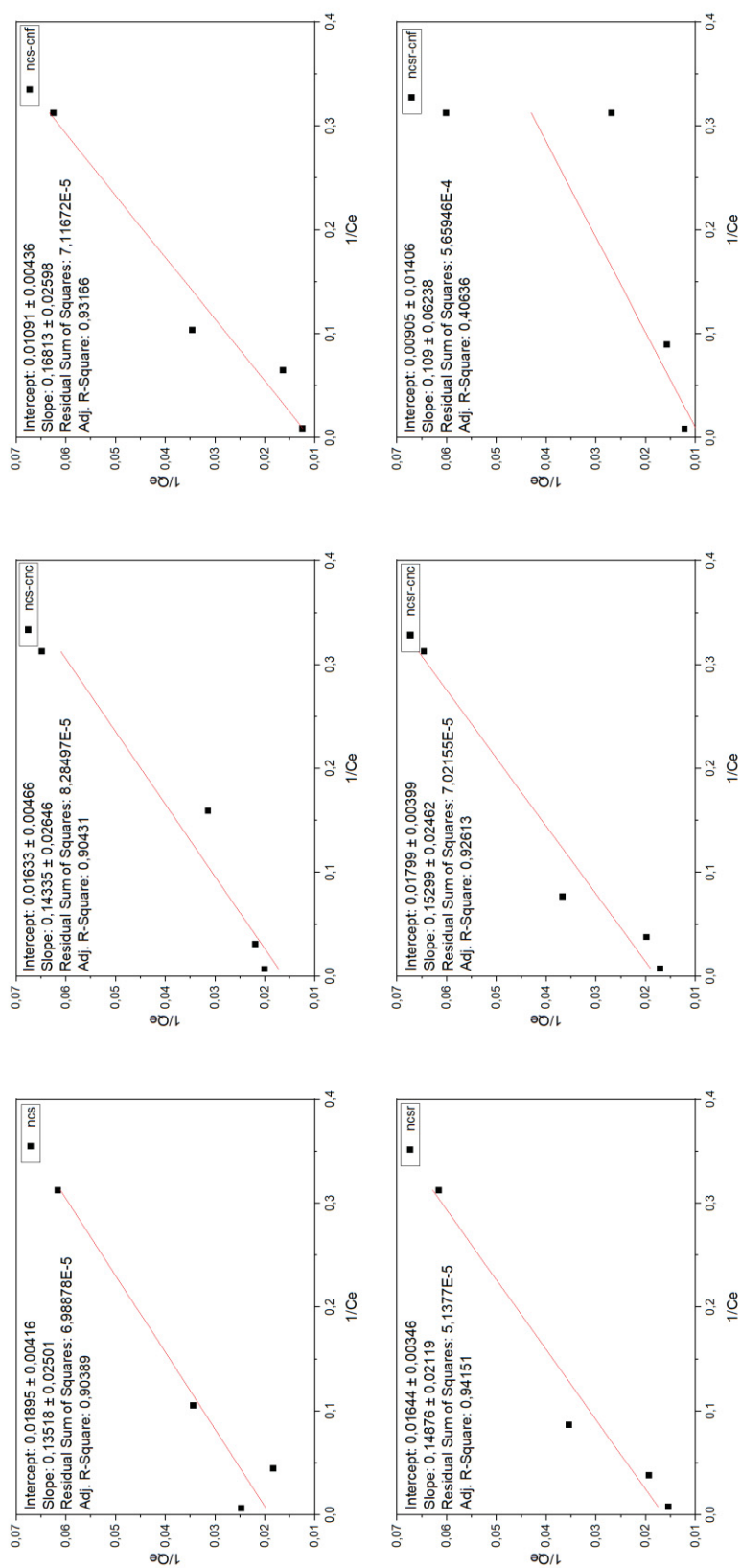
ZHANG, H. *et al.* A robust salt-tolerant superoleophobic chitosan/nanofibrillated cellulose aerogel for highly efficient oil/water separation. **Carbohydrate Polymers**, v. 200, p. 611–615, 15 nov. 2018.

ZHANG, L.; MA, J. Effect of carbon nanofiber reinforcement on mechanical properties of syntactic foam. **Materials Science and Engineering: A**, v. 574, p. 191–196, 1 jul. 2013.

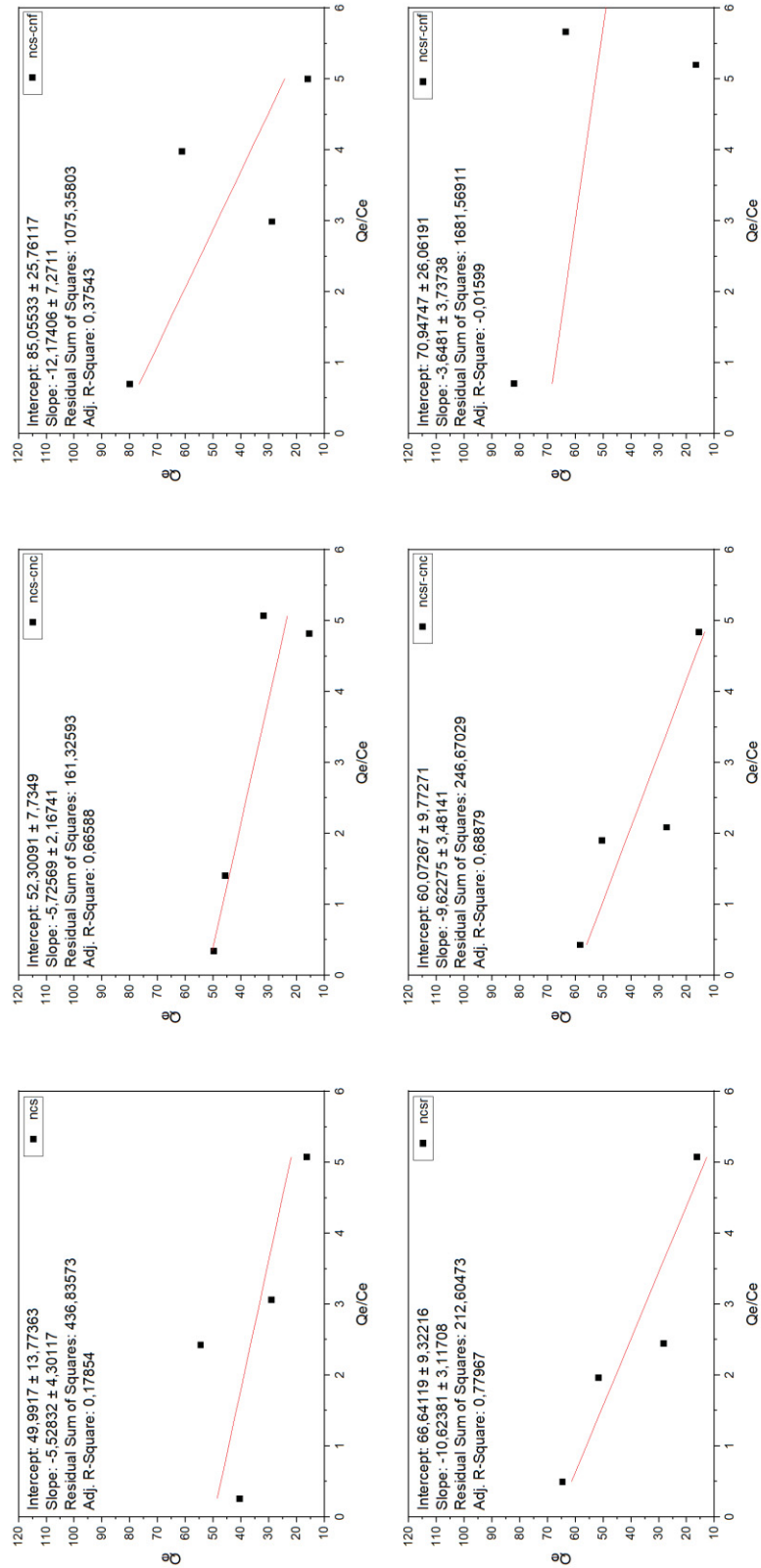
APÊNDICE A - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE HANES-WOOLF



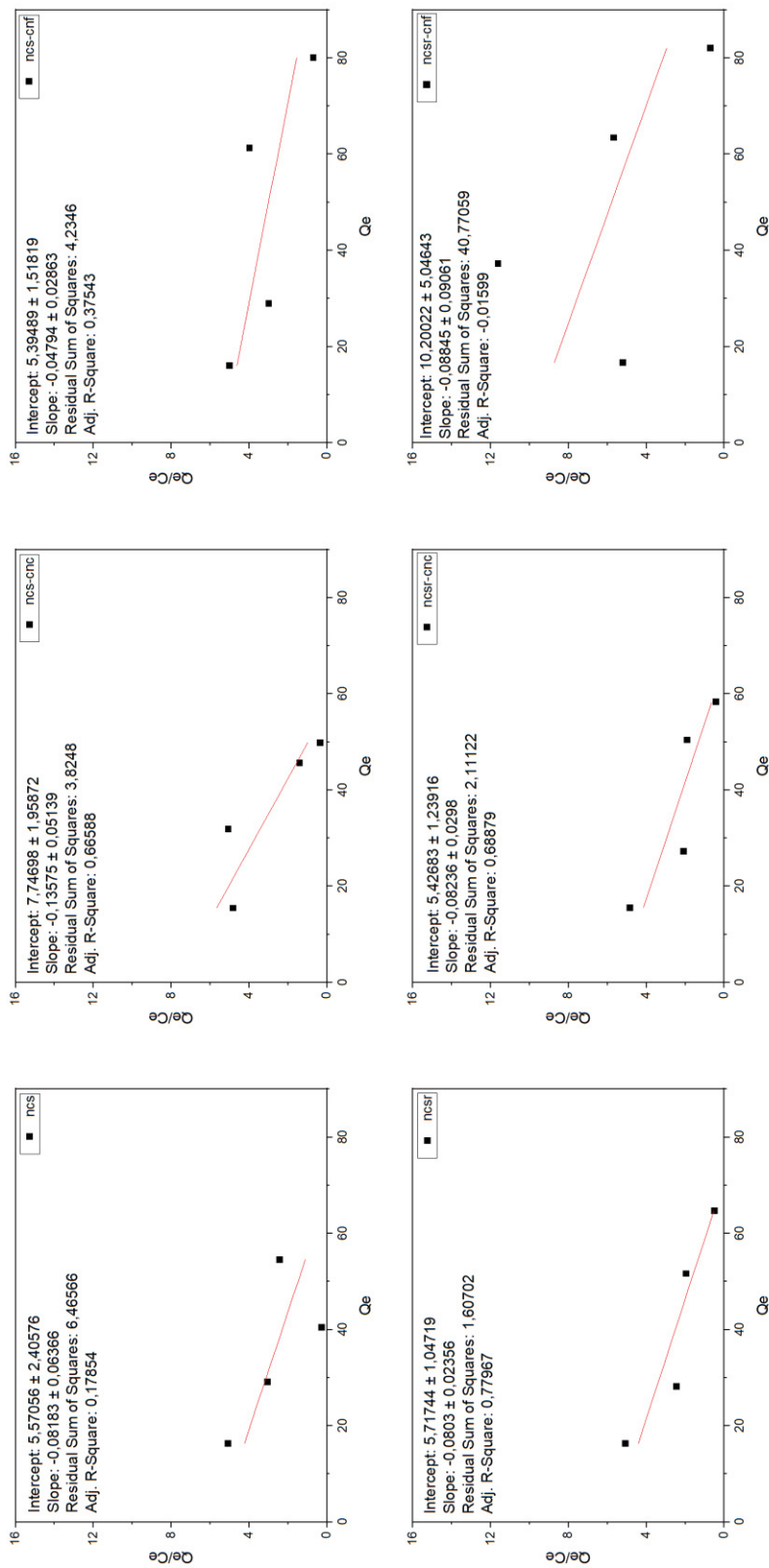
APÊNDICE B- GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE LINEWEAVER-BURK



APÊNDICE C - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE EADIE-HOFSTEE



APÊNDICE D - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE SCATCHARD



APÊNDICE E - GRÁFICOS DE LINEARIZAÇÃO PELO MÉTODO DE FREUNDLICH

