



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CAMPUS UFRJ-MACAÉ  
Professor Aloísio Teixeira



THAÍS EUGÊNIO GALLINA

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRILAS DE  
CELULOSE COM ETOXIMETILENO MALONONITRILA**

MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO

MACAÉ

2020

THAÍS EUGÊNIO GALLINA

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRILAS DE  
CELULOSE COM ETOXIMETILENO MALONONITRILA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
apresentado à Universidade Federal do Rio  
de Janeiro – *Campus* Macaé Professor  
Aloísio Teixeira, para obtenção do grau de  
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Robson Valentim  
Pereira

MACAÉ

2020

THAÍS EUGÊNIO GALLINA

**MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRILAS DE  
CELULOSE COM ETOXIMETILENO MALONONITRILA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE  
CURSO apresentado à Universidade  
Federal do Rio de Janeiro - *Campus*  
Macaé Professor Aloísio Teixeira,  
para obtenção do grau de Bacharel  
em Química.

Aprovado em 24 de novembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

---

PROFESSOR DR. ROBSON VALENTIM PEREIRA - Orientador

---

PROFESSOR DR. APARECIDO JUNIOR DE MENEZES – Convidado 1

---

PROFESSOR DR. JORGE AMIM JUNIOR – Convidado 2

G169m

Gallina, Thais Eugênio

Modificação e caracterização de nanofibrilas de celulose com etoximetileno malononitrila . / Thais Eugênio Gallina. -- Macaé, 2020.

51 f.

Orientador: Robson Valentim Pereira

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus Macaé Professor Aloísio Teixeira, Bacharel em Química, 2020.

1. Modificação de celulose. 2. Substituição nucleofílica vinílica. 3. Redução eletroquímica de CO<sub>2</sub>. 4. Eletrocatalise. I. Pereira, Robson Valentim, orient.  
II. Título.

CDD 668.9

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a)  
Campus UFRJ-Macaé Professor Aloísio Teixeira  
Bibliotecária Rosangela Ribeiro Magnani Diogo CRB7/3719

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, por essa oportunidade única e por me sustentar em todos os momentos. A minha família que estava sempre presente me incentivando, apoiando e confiando em mim, especialmente aos meus pais Adriano e Elizabeth, meus irmãos Laís e Adriano, a minha bisavó Neuza, ao meu avô Luiz, ao meu companheiro Jonathan e a minha filha Luíza que chegou recentemente sendo uma força propulsora a mais na minha vida. Aos meus amigos e professores que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui. Dedico e compartilho com vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade única, pelo propósito confiado a mim, por ter me sustentado incontáveis vezes e me inspirado a persistir sempre.

Aos meus amigos em fé e pela amada Doutrina Espírita que Jesus me presenteou, que foi fortalecedora nos momentos de alegria e consoladora nos momentos mais difíceis que enfrentei nesta caminhada.

Aos meus familiares, especialmente a minha bisavó Neuza que me presenteou com os mais nobres ensinamentos, foram essenciais em tantos momentos para que eu não me perdesse do caminho reto. Ao meu avô Luiz e ao meu pai Adriano que despretensiosamente foram instrumentos a despertar o interesse que já havia em mim pela ciência e especialmente pela Química. Aos meus pais Adriano e Elizabeth, gratidão pela vida, por terem me ensinado grandes valores que foram essenciais para o meu desenvolvimento profissional e pessoal, como exemplo de determinação, coragem, honestidade, bondade, por ser meu porto seguro, fonte da minha fé em mim mesma e nos meus propósitos, pelas vezes que me protegeram e confortaram em oração, me reergueram nos momentos mais difíceis e confiaram em mim. Aos meus irmãos Laís e Adriano que acreditaram em mim sempre, que me alegraram a cada contato possível e me motivaram com um simples olhar de confiança e admiração. A vocês que renunciaram e se abdicaram de tantas coisas pra eu chegar até aqui, que foram essenciais e suportaram a saudade comigo, sou extremamente grata. Amo vocês!

Ao meu esposo Jonathan, que se abdicou de tanto e sonhou comigo, que de perto acompanhou meus melhores e piores dias desta jornada tentando ser o melhor que podia para nós, por confiar em mim e nos meus propósitos, por tudo que enfrentamos e crescemos juntos, pela parceria, carinho e apoio, por tudo de bom que fez e faz por mim e pela nossa família. Agradeço de todo coração com muito amor!

A minha filha Luíza que chegou recentemente sendo uma força propulsora a mais na minha vida, com seu sorriso doce e olhar compreensivo me fortalecia e esperançava de que tudo valeria à pena. Gratidão com muito amor!

Profunda gratidão ao meu orientador Robson Valentim Pereira, por acreditar em mim e me confiar este projeto. Pela paciência, compreensão, apoio e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho. Por me inspirar fazendo parte da minha formação profissional, sendo um exemplo de comprometimento, genialidade e qualidade no ensino além de dedicação, ética, excelência e verdadeira liderança na pesquisa.

Meu agradecimento a todos os envolvidos no trabalho que direta ou indiretamente fizeram parte com algum conhecimento transmitido, alguma contribuição nas análises ou sugestões de abordagens.

Gratidão aos docentes da instituição que foram verdadeiros mestres, contribuindo para minha formação e me incentivando de alguma forma na realização do curso e deste trabalho. Especialmente minha orientadora acadêmica Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Lúcia Shiguihara, que foi essencial em tantos momentos.

Agradeço a UFRJ - *Campus* Macaé, por todo aprendizado, suporte e oportunidades de desenvolvimento até aqui. Pelo corpo técnico que de alguma forma contribuiu para minha formação. Pelas iniciações científicas que me enriqueceram profissionalmente, além da que originou este trabalho de conclusão de curso, o Projeto CUCA com orientação do Prof. Dr. Rafael N. Costa e Projeto Química dos Alimentos com orientação do Prof. Dr. Thiago Alvares.

Pela oportunidade ímpar, por tanto aprendizado, pelo exemplo de eficiência e trabalho em grupo, por todas as conversas incentivadoras, com toda a equipe da Diretoria TIC – Macaé. Pelo exemplo de líderes Adriano Neves e Patrick Belém, gratidão por tudo, vocês muitas vezes foram essenciais para eu prosseguir.

Gratidão profunda aos amigos que reconheci neste percurso e foram fundamentais durante a graduação. Especialmente a minha preciosa amiga Samanta Klein, a irmã por escolha Maíra Duarte e querida Karla Bartole.

Aos queridos amigos que me acolheram e incentivaram desde o início, obrigada por tudo Junior, Izabela, tia Marli, Cleberson e a toda família postiça do LFA. Gratidão por tantos momentos alegres, pelo apoio de sempre e por vocês na minha vida.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

*Marie Curie*



## RESUMO

A celulose é considerada uma das fontes renováveis mais ilimitadas de biopolímero da terra, atraindo atenção devido as suas características físico-químicas e predisposição para modificação química pela presença de grupos hidroxilas. Assim, a funcionalização destes grupos pode melhorar a condutividade e a transferência de elétrons na matriz polimérica, que são características importantes para o uso em eletrocatalise. Neste trabalho nanofibrilas de celulose (CNFs) foram funcionalizadas com etoximetileno malononitrila (grupos dicianovinílicos) por meio de uma substituição nucleofílica vinílica ( $S_NV$ ) e utilizada como eletrocatalisador para o estudo da reação de redução eletroquímica de  $CO_2$ . O material modificado foi caracterizado por análise elementar demonstrou um aumento no percentual de nitrogênio em relação à amostra pura, sendo que a melhor condição experimental ocorreu em temperatura ambiente, estequiometria 1:3 (nanofibrila de celulose / etoximetileno malononitrila), pH 10 e tempo reacional de 8h. Para esta condição experimental, o percentual de nitrogênio encontrado foi de 0,92 e o grau de substituição (GS) de 0,11. Os comportamentos térmicos dos materiais apresentaram um único evento de decomposição, compreendido na faixa de 305 °C a 390 °C. No entanto, a perda de massa para a nanofibrila de celulose funcionalizada e a temperatura de início do processo de decomposição ocorrem cerca de 20 °C mais baixa em relação a nanofibrila de celulose pura. Através da microscopia de força atômica (AFM), constatou-se que a modificação química não alterou a morfologia do material. A introdução de grupos dicianovinil na estrutura da CNFs melhorou a condutividade e a atividade eletrocatalítica quando comparada a nanocelulose pura, deslocando o início da reação de redução de  $CO_2$  para valores mais positivos comparada a reação com argônio.

**Palavras-Chave:** Nanofibrilas de celulose, substituição nucleofílica vinílica, redução eletroquímica de  $CO_2$ .

## ABSTRACT

Cellulose is considered one of the most unlimited renewable sources of biopolymer on earth, attracting attention due to its physical-chemical characteristics and predisposition to chemical modification due to the presence of hydroxyl groups. Thus, the functionalization of these groups can improve the conductivity and electron transfer in the polymeric matrix, which are important characteristics for use in electrocatalysis. In this work, cellulose nanofibrils (CNFs) were functionalized with malononitrile ethoxymethylene (dicytovinyl groups) by means of a vinyl nucleophilic substitution ( $S_NV$ ) and used as an electrocatalyst for the study of the electrochemical  $CO_2$  reduction reaction. The modified material was characterized by elemental analysis and showed an increase in the percentage of nitrogen in relation to the pure sample, with the best experimental condition occurring at room temperature, stoichiometry 1: 3 (cellulose nanofibril / ethoxymethylene malononitrile), pH 10 and reaction time 8am. For this experimental condition, the percentage of nitrogen found was 0.92 and the degree of substitution (GS) was 0.11. The thermal behavior of the materials presented a single decomposition event, ranging from 305 °C to 390 °C. However, the loss of mass for the functionalized cellulose nanofibril and the starting temperature of the decomposition process occur about 20 °C lower than that of pure cellulose nanofibril. Through atomic force microscopy (AFM), it was found that chemical modification did not alter the material's morphology. The introduction of dicianovinyl groups in the structure of CNFs improved the conductivity and electrocatalytic activity when compared to pure nanocellulose, shifting the beginning of the  $CO_2$  reduction reaction to more positive values compared to the reaction with argon.

**KEYWORDS:** Cellulose nanofiber, nucleophilic vinylic substitution, electrochemical  $CO_2$  reduction.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BEN - Balanço Energético Nacional

UAG - Unidade Anidroglicose

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

MAS - Espectrometria de Massas

CP - Cromatografia em Papel

NCCs - Nanocristais de celulose

CNFs - Nanofibrilas de celulose

EMMN - Etoximetileno malononitrila

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

### LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1A</b> DISTRIBUIÇÃO DA OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO BRASIL SEGUNDO DADOS DO RELATÓRIO DO BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL- BEN 2016, REFERÊNCIA AO ANO DE 2015.....	21
<b>FIGURA 1B</b> DISTRIBUIÇÃO DA OFERTA INTERNA DE ENERGIA NO BRASIL SEGUNDO DADOS DO RELATÓRIO DO BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL- BEN 2019, REFERÊNCIA AO ANO DE 2018.....	21
<b>FIGURA 2</b> ESTRUTURA QUÍMICA DA CELULOSE, UM BIOPOLÍMERO FORMADO POR UNIDADES DE B-D-GLICOSE, UNIDAS POR LIGAÇÕES GLICOSÍDICAS DO TIPO B(1→4) (FERREIRA ET AL., 2017). .....	24
<b>FIGURA 3</b> PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DA CELULOSE (KLEMM ET AL., 2005). .....	25
<b>FIGURA 4</b> (A) NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DE PESQUISAS COM AS DIFERENTES NOMENCLATURAS DE MATERIAIS NANOCELULÓSICOS POR ANO DURANTE A ÚLTIMA DÉCADA. (B) CUMULATIVO NÚMERO DE ARTIGOS DE PESQUISA PUBLICADOS POR NOMENCLATURA (NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019). .....	28
<b>FIGURA 5</b> (A) RESUMO DO NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DE PESQUISA SOBRE MATERIAIS NANOCELULÓSICOS EM BIOMEDICINA E TRATAMENTO DE ÁGUA DE 2008 A 2018. (B) DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DAS PUBLICAÇÕES NAS DIVERSAS ÁREAS DE PESQUISA (NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019).....	29
<b>FIGURA 6</b> MODIFICAÇÃO DA NANOFIBRILA DE CELULOSE COM GRUPO ETOXIMETILENO MALONONITRILA (EMMN).....	35
<b>FIGURA 7</b> MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DA CNF'S PURA (A) EM RELEVO E (B) EM 3D (2MICRONS X 2MICRONS X 15NM) E DA CNF'S MODIFICADA (C) EM RELEVO E (D) EM 3D (2MICRONS X 2MICRONS X 15NM).....	40
<b>FIGURA 8</b> CURVAS DE TG E DTG PARA A NANOFIBRILA DE CELULOSE PURA E MODIFICADA. 43	
<b>FIGURA 9</b> VOLTAMETRIA CICLÍCA DA CNF'S PURA E MODIFICADA A UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 5mV s <sup>-1</sup> , ELETRÓLITO: K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 MOL/L SATURADO COM AR A 25°C. CORRENTES NORMALIZADAS PELA ÁREA GEOMÉTRICA DO ELETRODO. ....	45

<b>FIGURA 10</b> CURVAS DE POLARIZAÇÃO PARA OS ELETRODOS CONTENDO CELULOSE PURA E MODIFICADA A UMA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 5 mV s <sup>-1</sup> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol/L SATURADO COM AR E CO <sub>2</sub> A 25°C. CORRENTES NORMALIZADAS PELA ÁREA GEOMÉTRICA DO ELETRODO.....	46
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

### LISTA DE GRÁFICOS

<b>GRÁFICO 1</b> SÉRIE HISTÓRICA DE EXPORTAÇÃO DE CELULOSE PELO BRASIL .....	22
<b>GRÁFICO 2</b> SÉRIE HISTÓRICA DE IMPORTAÇÃO DE CELULOSE PELO BRASIL. ....	23

### LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> CONDIÇÕES DE REAÇÃO ENTRE NANOFIBRILAS DE CELULOSE E ETOXIMETILENO MALONONITRILA. ....	36
<b>TABELA 2:</b> ANÁLISE ELEMENTAR PARA DIFERENTES TEMPOS DE REAÇÃO DE NANOFIBRILA DE CELULOSE E ETOXIMETILENO MALONONITRILA NA PROPORÇÃO 1:3 MOLAR. ....	42
<b>TABELA 3:</b> DADOS DE ANÁLISE TÉRMICA DA NANOFIBRILA DE CELULOSE PURA E MODIFICADA .....	44

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	CELULOSE: LEVANTAMENTO HISTÓRICO.....	18
2.2	CELULOSE: IMPORTÂNCIA ENERGÉTICA E ECONÔMICA.....	20
2.3	CELULOSE: ESTRUTURA E APLICAÇÕES.....	24
2.4	NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....	26
2.5	REDUÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	31
3	OBJETIVO .....	33
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	34
4.1	REAGENTES E SOLVENTES .....	34
4.2	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NANOFIBRILA DE CELULOSE .....	34
4.3	MODIFICAÇÃO NA SUPERFÍCIE DA NANOFIBRILA DE CELULOSE.....	34
4.3.1	Modificação de nanofibrila de celulose com Etoximetileno Malononitrila .....	35
4.4	CONDIÇÕES DAS REAÇÕES.....	36
4.5	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	37
4.5.1	Microscopia de força atômica (AFM).....	37
4.5.2	Análise elementar .....	37
4.5.3	Análise Térmica.....	38
4.5.4	Métodos Eletroquímicos .....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
5.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA .....	40

5.2	ANÁLISE ELEMENTAR .....	41
5.3	ANÁLISE TÉRMICA .....	43
5.4	ANÁLISE ELETROQUÍMICA .....	44
6	CONCLUSÃO .....	47
7	REFERÊNCIAS.....	48

## 1 INTRODUÇÃO

A evolução da humanidade está intimamente ligada com seu avanço científico – tecnológico para desenvolver soluções para sua sobrevivência e maior qualidade de vida. Neste último século esses avanços estão relacionados com a criação e aplicação de vários materiais poliméricos sintéticos e sustentáveis. (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; ISLAM; ALAM; ZOCCOLA, 2013; MONDAL, 2018)

Há mais de 2500 a.C, desde o papiro egípcio, grande parte do desenvolvimento das civilizações tem adaptado materiais de celulose, usados como fonte de energia, em materiais de construção e vestimentas. Atualmente sabemos que a celulose é o biopolímero mais abundante da natureza encontrado predominantemente na constituição da parede celular de plantas. A utilização de polímeros naturais para uma grande gama de aplicações tem sido de extrema importância para os avanços científicos. Estes apresentam vantagens como ser de fácil obtenção, biocompatível e biodegradável. Além disso, a presença de hidroxilas na cadeia de celulose leva a interações entre estas, formando nanofibras. Em relação às propriedades químicas, as nanofibras preservam propriedades da celulose, como hidrofobicidade, e por meio das hidroxilas, permitem a possibilidade de modificação química. Ademais, devido ao tamanho nanométrico, possuem grande área superficial, aumentando a interação com o meio o qual esta inserida, possibilitando que sejam feitas modificações em suas estruturas expandindo a possibilidade de aplicações. (KLEMM et al., 2005, 2011)

Pode-se constatar a importância econômica da celulose e seu potencial como material de partida para muitas modificações químicas, conforme pesquisa no site *Comex Stat* (Portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil), onde em 2019 a celulose recebeu a quarta colocação no *Ranking* nas Exportações Totais do país e primeira colocação no *Ranking* nas Exportações da Indústria de Transformação. Demonstrando a importância econômica e o papel do Brasil no abastecimento mundial deste insumo, pode-se repensar sua aplicação mais extensiva na indústria de química fina do Brasil.



Apesar de a nanocelulose ser amplamente estudada como matéria-prima para modificações químicas, nota-se a ausência de publicações relacionada à nanocelulose modificada com etoximetileno malononitrila. Portanto, o estudo da modificação na superfície da nanocelulose com etoximetileno malononitrila e suas características físico químicas pode fornecer informações importantes para potenciais aplicações, bem como no aprimoramento da modificação ou desenvolvimento de outras estruturas alternativas potencialmente úteis.

Neste trabalho, nanofibrila de celulose foi funcionalizada com grupos dicianovinil para o emprego da mesma na eletroredução de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sendo que os excessos deste gás causam graves problemas ambientais como o efeito estufa e conseqüentemente o aquecimento global (GOLDEMBERG, 2010). Além disso, as (CNFs) funcionalizadas foram caracterizadas via microscopia de força atômica (AFM), análise elementar, análise térmica e métodos eletroanalíticos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CELULOSE: LEVANTAMENTO HISTÓRICO

Desde 1838 o químico francês Anselme Payen descreveu sobre uma substância espessa dentro das células fibrosas de plantas e madeira, surgida após o tratamento com soluções de hidróxido de sódio, ácido azótico ou amônia e posterior extração com água, álcool e éter. Fazendo uma separação exata deste princípio orgânico da madeira e sua elucidação (PAYEN, 1836, 1838, 1839), ele determinou a fórmula molecular, por análise elementar, como sendo  $C_6H_{10}O_5$  e observou o isomerismo com o amido e a dextrina. O termo “celulose”, para este constituinte de plantas, foi empregado pela primeira vez em 1839 em um relatório, à academia francesa. Pelo trabalho de Payen (PAYEN, 1839) grandes avanços no estudo das conhecidas atualmente como macromoléculas foram realizados.

Outro precursor na área foi Hermann Staudinger, onde desde 1920, ele escreve aproximadamente 500 artigos sobre compostos macromoleculares, cerca de 120 destes sobre celulose, elucidando a estrutura polimérica da celulose. Tendo em 1953, recebido o Prêmio Nobel de Química por suas descobertas no campo da química macromolecular (STAUDINGER, 1953).

Milhares de anos antes da descoberta do “açúcar da parede celular de plantas”, a celulose de madeira, algodão e outras fibras de plantas foram usados como fonte de energia, em materiais de construção e em vestimentas. Desde o papiro egípcio, uma parte considerável do desenvolvimento das civilizações tem adaptado materiais de celulose. Como matéria-prima química, a celulose tem sido usada por cerca de 150 anos. A formação do nitrato de celulose pela reação com ácido nítrico é a correspondente técnica sintética do primeiro material polimérico termoplástico, chamado celulóide (sendo a cânfora usada como agente plastificante), pela Hyatt Manufacturing Company em 1870, demonstrou que novos materiais poderiam ser produzidos em escala industrial pela modificação química da celulose. Desses conhecimentos veio um aumento do uso de fibras sintéticas, provenientes da celulose da madeira, ao invés das fibras de celulose natural, em produtos têxteis e técnicos (KLEMM et al., 2005).

O primeiro exemplo é a produção de filamentos de celulose regenerada, através da dispersão centrífuga em alta velocidade de uma solução de celulose, em uma mistura de hidróxido de cobre (II) e amônia aquosa, no qual o hidróxido de tetraaminocobre (II) (hidróxido cuproamônio),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  é formado, seguido pelo mais importante processo técnico, em larga escala, na produção de fibras, o processo de fabricação da viscose. Neste processo, a celulose é transformada em xantogenato de celulose seguido da dispersão centrífuga em alta velocidade dessa solução em hidróxido de sódio, o que origina a denominada viscose (KLEMM et al., 2005; MELO, 2007).

A celulose difere-se dos polímeros sintéticos em virtude de sua polifuncionalidade distinta, sua alta robustez das cadeias, e por sua sensibilidade frente às hidrólises e oxidação dos grupos acetais, que determinam sua química e sua manipulação. Através de acetilação e desacetilação, reconheceu-se que as estruturas não consistiam meramente de uma agregação de unidade D-glicose. Ao invés, as unidades glicosídicas foram descobertas por estarem ligadas uma a outra covalentemente formando longas cadeias moleculares. Daí por diante, com a pesquisa de Staudinger com outras cadeias moleculares, marcou a descoberta do estado polimérico de moléculas e das reações correspondentes, que são únicas aos polímeros e representam a origem da ciência dos polímeros (KLEMM et al., 2005; STAUDINGER, 1953).

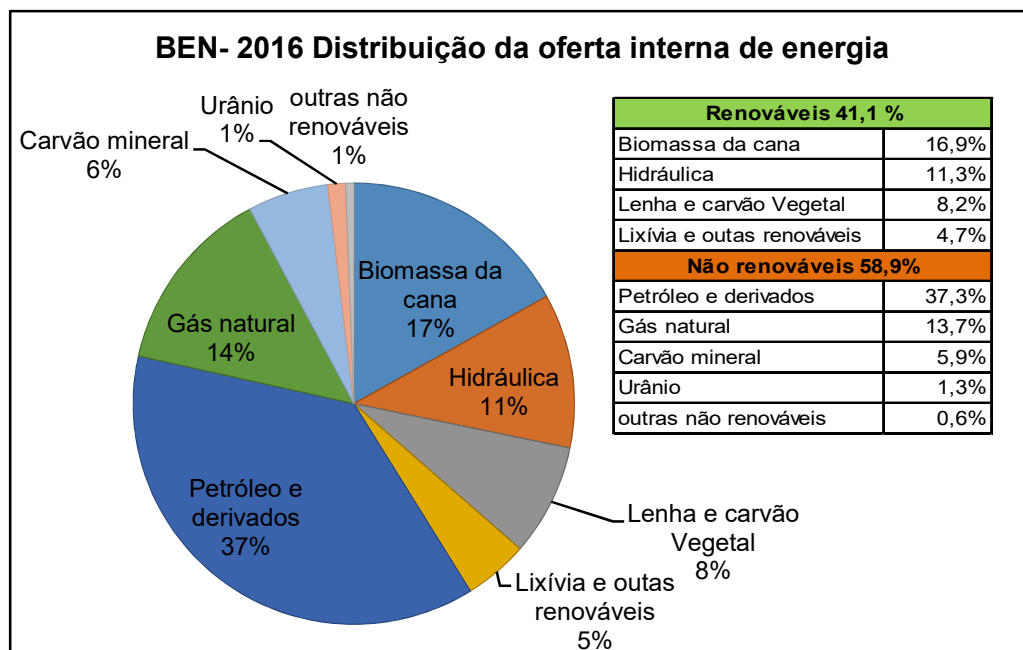
Do ponto de vista químico este polímero natural é formado por 3.000 ou mais unidades de glicose, um carboidrato complexo. Sendo o componente estrutural básico das paredes celulares das plantas, compreende cerca de 33% de toda a matéria vegetal (90% do algodão e 50% da madeira são celulose) e é o mais abundante de todos os compostos orgânicos que ocorrem naturalmente. Não digerível pelo homem, a celulose é um alimento para animais herbívoros (por exemplo, vacas e cavalos) porque eles a retêm por tempo suficiente para digestão por microorganismos presentes no trato alimentar; protozoários no intestino de insetos, como cupins, também digerem celulose. De grande importância econômica, a celulose é processada para produzir papéis e fibras e é quimicamente modificada para produzir substâncias usadas na fabricação de itens como plásticos, filmes fotográficos e rayon (tecido de fibra celulósica). Outros derivados de celulose são

usados como adesivos, explosivos, agentes espessantes para alimentos e em revestimentos à prova de umidade (BRITANNICA ACADEMIC, 2018).

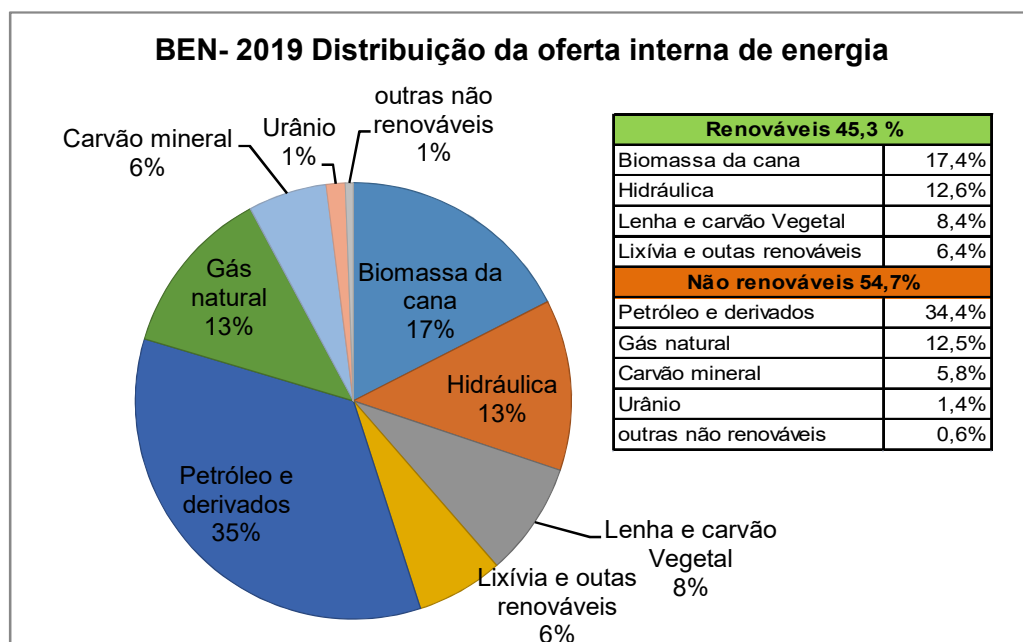
A composição química da biomassa lignocelulósica, geralmente contém 35-50% de celulose dependendo da fonte, seguido de 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de cinzas e extrativos (SANTOS et al., 2012).

## 2.2 CELULOSE: IMPORTÂNCIA ENERGÉTICA E ECONÔMICA

Em 2015, a participação da energia renovável na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, atingindo o impressionante percentual de 41,2 %, sendo a média mundial 13,5 %. Segundo dados do Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional - BEN 2016, somente a biomassa da cana de açúcar foi responsável pela produção de 16,9 % de toda a energia elétrica consumida no país Figura 1a (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016). Em 2018, a participação de renováveis na matriz atingiu 45,3 % sendo a biomassa da cana de açúcar responsável pela produção de 17,4 % deste percentual Figura 1b (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019).



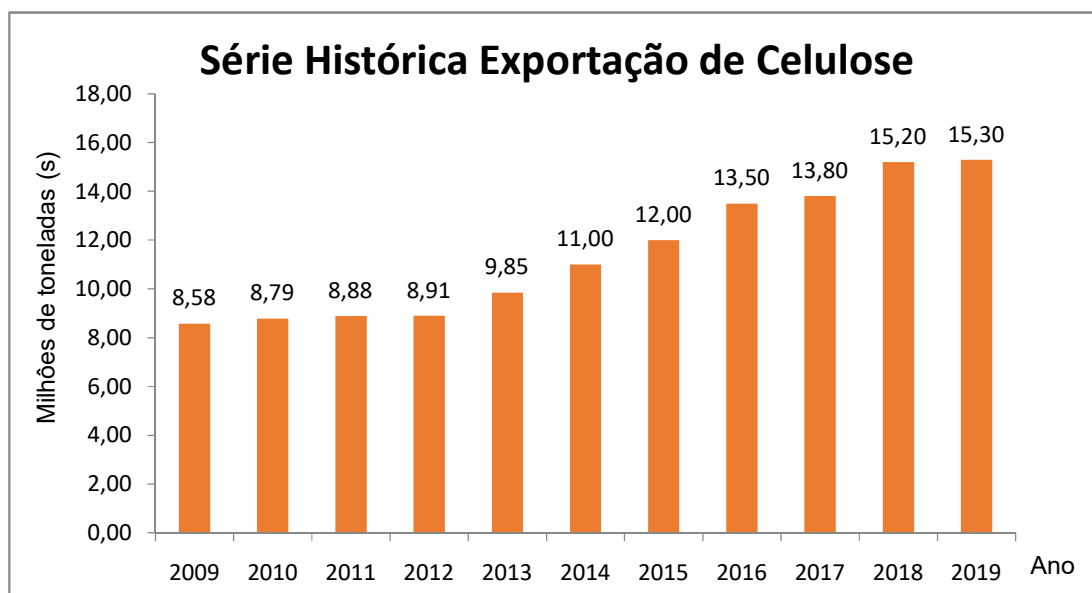
**Figura 1a** Distribuição da oferta interna de energia no Brasil segundo dados do Relatório do Balanço Energético Nacional- BEN 2016, referência ao ano de 2015 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016).



**Figura 1b** Distribuição da oferta interna de energia no Brasil segundo dados do Relatório do Balanço Energético Nacional- BEN 2019, referência ao ano de 2018 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019).

Embora a produção de energia a partir da biomassa brasileira seja uma realidade, o aproveitamento integral da biomassa lignocelulósica, por exemplo, de um modo sustentável, para a geração de produtos de química fina com alto valor agregado, ainda está muito aquém da capacidade do país (FERREIRA et al., 2017). Um dos mais importantes componentes da biomassa lignocelulósica é a celulose, o mais abundante material renovável do mundo. Devido ao extraordinário potencial do Brasil na produção de biomassa lignocelulósica a partir de rejeitos e resíduos agrícolas e industriais, a utilização eficiente deste biopolímero pode proporcionar um excelente caminho prático para fortalecer o desenvolvimento sustentável da indústria química no país (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

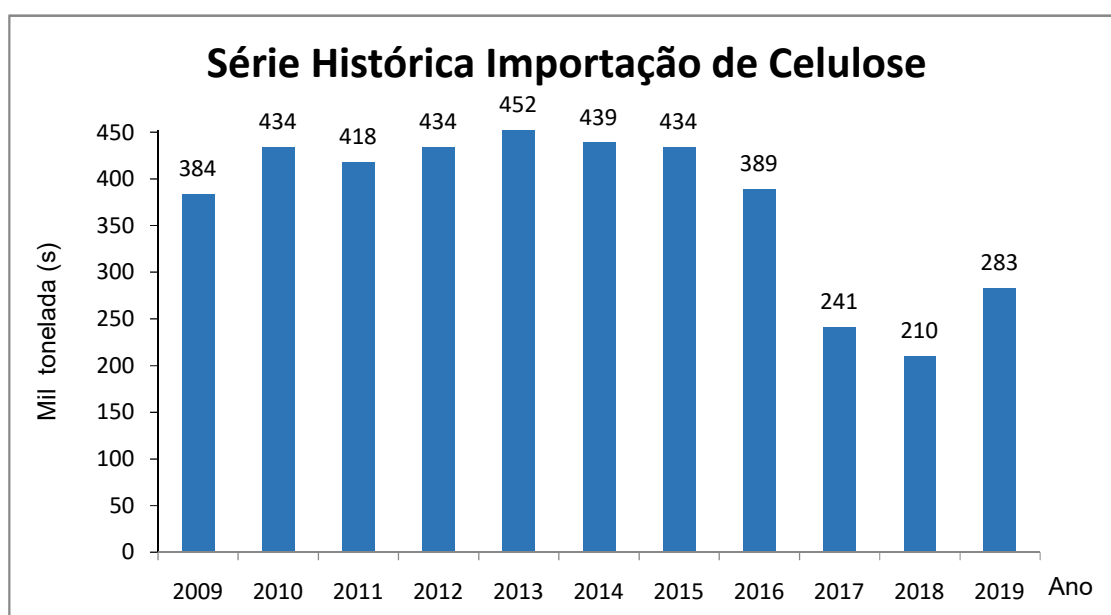
Pode-se constatar a importância econômica da celulose e seu potencial como material de partida para muitas modificações químicas, conforme pesquisa no site Comex Stat (Portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil) (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, [s.d.]), onde em 2019 a celulose recebeu a quarta colocação no Ranking nas Exportações Totais do país e primeira colocação no Ranking nas Exportações da Indústria de Transformação. Verifica-se um aumento anual, através da série histórica de exportação Gráfico 1:



**Gráfico 1** Série histórica de exportação de celulose pelo Brasil (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, [s.d.]).

Os maiores compradores desta celulose são China responsável por 51%, Estados Unidos 13 %, Itália 8,8 %, Países Baixos (Holanda) 5,5%, Coréia do Sul 3,1 %, Japão 2,5 % e França 2,5 %. Somando um total de 15.291.595 toneladas e arrecadando-se um total de US\$ 7.473,06 milhões, demonstrando a importância econômica e o papel do Brasil no abastecimento mundial deste insumo, pode-se repensar a aplicação mais extensiva do mesmo na indústria de química fina do Brasil.

Em compensação, temos o perfil de importação da celulose bem menor em relação à exportação. Em 2019, a celulose recebeu a colocação 142º do Ranking nas Importações Totais do país e 127º colocação no Ranking nas Importações da Indústria de Transformação. Sendo os cinco maiores fornecedores para nosso país os Estados Unidos, Argentina, Alemanha, Suécia e Rússia com participações respectivamente de 42%, 35%, 6%, 4,9% e 3,5%. Nota-se o decréscimo anual de 2013 a 2018, constatando-se cada vez mais independência produtiva deste insumo no Brasil, mesmo que em 2019 houve um aumento de 210 mil toneladas para 283 mil, de acordo com a série histórica Gráfico 2:

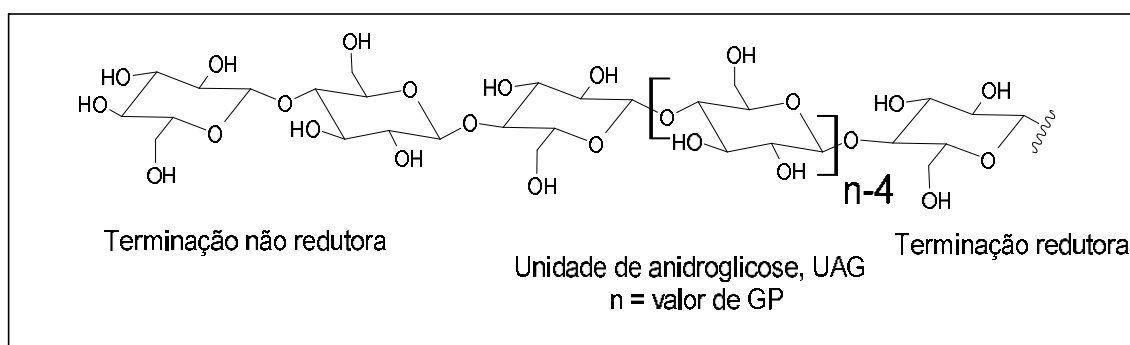


**Gráfico 2** Série histórica de importação de celulose pelo Brasil (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, [s.d.]).

## 2.3 CELULOSE: ESTRUTURA E APLICAÇÕES

A celulose difere dos polímeros sintéticos em virtude de sua polifuncionalidade distinta, alta rigidez da cadeia e sensibilidade à hidrólise, que determinam sua química e manuseio (KLEMM et al., 2005).

*A celulose é um homopolímero linear composto por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  possuindo regiões amorfas e cristalinas, onde as microfibrilas estão orientadas randomicamente ou em feixes paralelos ao longo da direção das fibras de celulose. Os três tipos de grupos hidroxilas disponíveis na unidade anidroglicose (UAG) da celulose Figura 2, permitem facilmente a ancoragem de diferentes funções químicas que poderão melhorar a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas dos produtos obtidos (FERREIRA et al., 2017).*



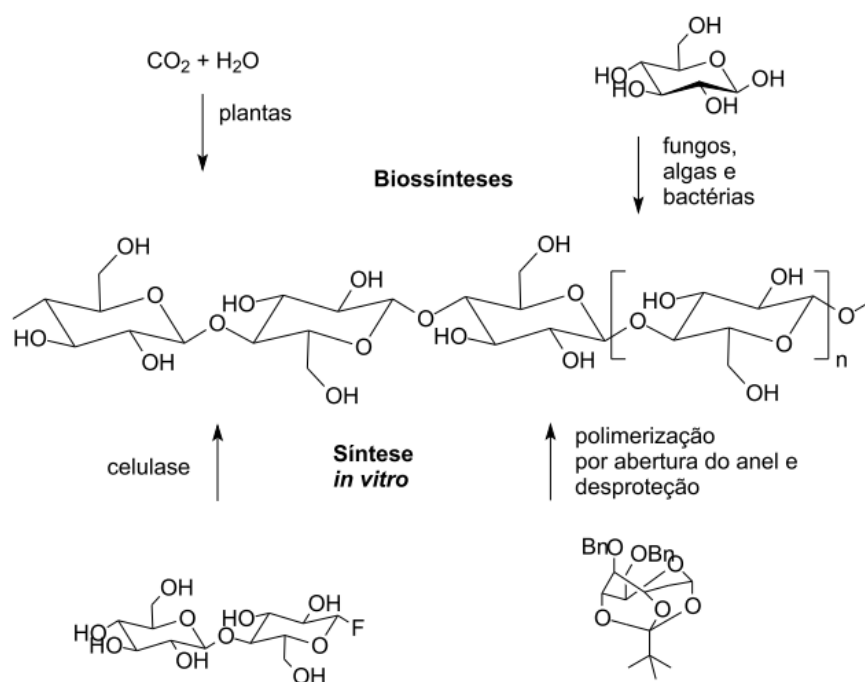
**Figura 2** Estrutura química da celulose, um biopolímero formado por unidades de  $\beta$ -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  (FERREIRA et al., 2017).

Cada uma destas cadeias individuais se aglomera em unidades maiores, chamadas de fibrilas ou microfibrilas que por sua vez se aglomeram e formam as fibras de celulose. Esta organização pode possuir regiões amorfas, onde as fibras tem uma organização não definida ou segmentos de alta organização com fibras dispostas paralelas umas às outras. Entretanto, o mais usual é encontrar trechos cristalinos e amorfos na estrutura polimérica (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

O grau de polimerização (GP) da celulose varia em função da matéria prima usada para sua obtenção e do método usado para sua extração. Por exemplo, a polpa de madeira possui um GP entre 10.000 a 15.000 unidades glicosídicas, enquanto a celulose de origem bacteriana apresenta valores entre 2000 a 6000 (BLANCO et al., 2018).



As quatro rotas diferentes pelas quais a celulose é obtida atualmente são mostradas na Figura 3. Como brevemente descrito, a rota predominante é a de produção de celulose a partir de plantas. Na semente e na polpa do algodão, a celulose está disponível numa forma quase pura, representa 91% de celulose. Em contraste, a celulose da madeira forma materiais compostos naturais com lignina e outros polissacarídeos (hemiceluloses) das quais é, por processos em larga escala, isolada quimicamente, separada e purificada (KLEMM et al., 2005).



**Figura 3** Principais formas de obtenção da celulose (KLEMM et al., 2005).

Além das plantas, certas bactérias (como *Acetobacter*, *Acanthamoeba* e *Acromobac-ter spp.*), algas (*Valonia*, *Chaetamorphaspp.*), fungos (KLEMM et al., 2005) e animais (Tunicados como: *Metandrocarpa uedai* (KIMURA; ITOH, 1996), *Ciona intestinalis*, *Ascidia sp.*, *Halocynthia roretzi* e *Styela plicata* (ZHAO; LI, 2014)) também produzem celulose. Por causa de suas estruturas supramoleculares específicas, essas formas de celulose são frequentemente usadas como substâncias modelo para pesquisas adicionais sobre estrutura de celulose,

cristalinidade e reatividade, bem como para o desenvolvimento de novos materiais e biomateriais (KLEMM et al., 2005).

A primeira aproximação, da estrutura cristalina da celulose foi determinada por difração de raios X. Posteriormente, nos anos 80, utilizou-se espectroscopia MAS - CP / RMN  $^{13}\text{C}$  na descoberta inicial de que a celulose está presente em formas diferentes de cristalinidade e que suas razões dependem da origem da celulose (STAUDINGER, 1953). Investigações com difração de micro feixe de elétrons e a difração combinada de raios X e nêutrons (SUGIYAMA; VUONG; CHANZY, 1991) revelou recentemente as correspondentes estruturas cristalinas da celulose podem ter células tricíclicas e unitárias monocíclicas. Descrevendo diferentes conformações para cadeias vizinhas bem como diferentes sistemas de ligação de hidrogênio nas camadas moleculares vizinhas (KLEMM et al., 2005; LANGAN; NISHIYAMA; CHANZY, 2001).

Como resultado da estrutura supramolecular de celulose nativa, em estado sólido é representado por áreas de alta ordem (cristalina) e baixa ordem (amorfa), que podem variar de acordo com a origem. Uma estrutura termicamente mais estável de relevância técnica pode ser obtida através do tratamento com hidróxido de sódio aquoso (mercerização) ou por dissolução da celulose e subsequente precipitação / regeneração, como é feito na formação de fibra e filmes (KLEMM et al., 2005; LANGAN; NISHIYAMA; CHANZY, 2001).

## 2.4 NANOFIBRILAS DE CELULOSE

Nanofibrilas de celulose podem ser obtidas por procedimentos químicos ou mecânicos (KARGARZADEH et al., 2018), sendo amplamente estudada para matéria-prima renovável na busca de processos mais sustentáveis (ISLAM; ALAM; ZOCCOLA, 2013). Com base nos métodos de aparência e preparação, a nanocelulose pode ser classificada em duas subcategorias principais, a saber, nanocristais de celulose (NCCs) e nanofibras de celulose (NFCs). Os NCCs são curtos e em forma de agulha, com diâmetro em nanoescala e comprimento geralmente na faixa de 100 a 500 nm. Por outro lado, os NFCs são nanofibras longas e flexíveis, com diâmetro na escala nanométrica e comprimento na escala de

mícrons. As características finais, propriedades e rendimento dos materiais de nanocelulose dependem das fontes de celulose e das condições de preparação utilizadas (KARGARZADEH et al., 2018).

A obtenção de celulose na escala nanométrica pode ser feita empregando métodos químicos, físicos ou ambos. Dependendo da metodologia usada pode-se ter nanofibras de celulose usualmente obtida por métodos físicos (moagem e trituração, por exemplo), ou nanocristais de celulose obtidos em geral por métodos químicos (hidrólise, por exemplo). A diferença entre estes dois tipos de nanocelulose é que a primeira pode chegar a um comprimento de até 2  $\mu\text{m}$ , enquanto a última além de ser cristalina apresenta comprimento da ordem de 150 nm (ABITBOL et al., 2016; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; THOMPSON et al., 2019).

Nanoceluloses são capazes de combinar importantes propriedades da celulose, como hidrofiliabilidade, ampla capacidade de modificação química e a formação de morfologias versáteis de fibras semicristalinas com as características de materiais em nanoescala: características causadas principalmente pela grande área superficial desses materiais. As nanodimensões dos elementos estruturais resultam em uma área de superfície alta e, portanto, uma poderosa interação dessas com as espécies circundantes, como a água, os orgânicos e poliméricos. Mais importantes ainda, essas novas nanoceluloses abrem campos fortemente expandidos de materiais e nanocompósitos (compostos formados por uma matriz polimérica reforçada com uma carga nanométrica) sustentáveis (KLEMM et al., 2011). Devido a nanocelulose apresentar uma alta relação de área, favorecendo esta aplicabilidade na área de nanocompósitos (GAN et al., 2020; MONDAL, 2018).

Segundo (NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019) (apud (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005), uma série de nomenclaturas foram empregadas para descrever as várias formas de celulose em nanoescala isolada que inclui nanowhiskers de celulose (CNWs), celulose nanocristalina (NCCs), nanocristais de celulose (CNCs), nanofibrilas de celulose (CNFs), celulose nanofibrilada (NFCs), nanocelulose (NC), nanofibras de celulose (CFs) e celulose bacteriana (BCs).

Nota-se o potencial de materiais nanocelulósicos, apoiados na quantidade de artigos publicados. Por exemplo, um estudo de (CARPENTER; DE LANNOY;

WIESNER, 2015) registrou que até dez/2014, 475 patentes foram registradas que incluem os termos nanocelulose (112 patentes), nanocristais de celulose (38 patentes), celulose microfibrilada (125 patentes), nanocelulose bacteriana (5 patentes), nanowhiskers de celulose (5 patentes) e celulose nanofibras (190 patentes). Dentre elas, cerca de 97 patentes estão relacionados a aplicações ambientais.

Registros de acordo com *ISI Web of Knowledge* nos últimos 10 anos (2008–2018) revela 13.740 publicações de pesquisa Figura 4 relacionadas com materiais nanocelulósicos usando todas as nomenclaturas diferentes, como NCC, NFC, CNCs, CNFs, NC, CFs, CNWs e BC (NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019)

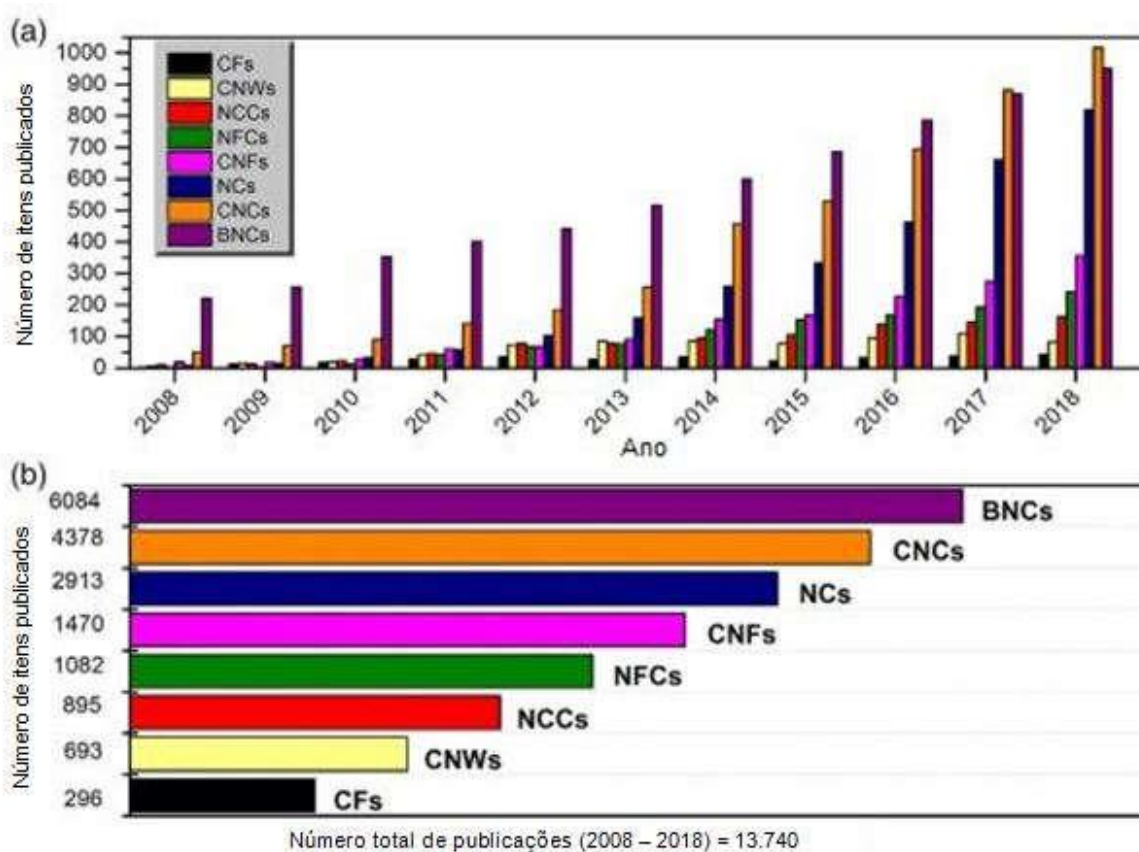


Figura 4 (a) Número de publicações de pesquisas com as diferentes nomenclaturas de materiais nanocelulósicos por ano durante a última década. (b) Cumulativo número de artigos de pesquisa publicados por nomenclatura (NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019).

Além disso, a Figura 5 apresenta o número cumulativo de pesquisas que publicaram artigos conectando materiais nanocelulósicos e aplicações no campo da biomedicina e remediação ambiental. Resultados de acordo com ISI Web of Knowledge também mostra um aumento significativo nos últimos anos, conforme observado a partir de 2008 a 2018 com um aumento contínuo na quantidade de artigos publicados, confirmando o grande interesse dos pesquisadores pelo estudo deste material como um bionanomaterial adequado (NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019).

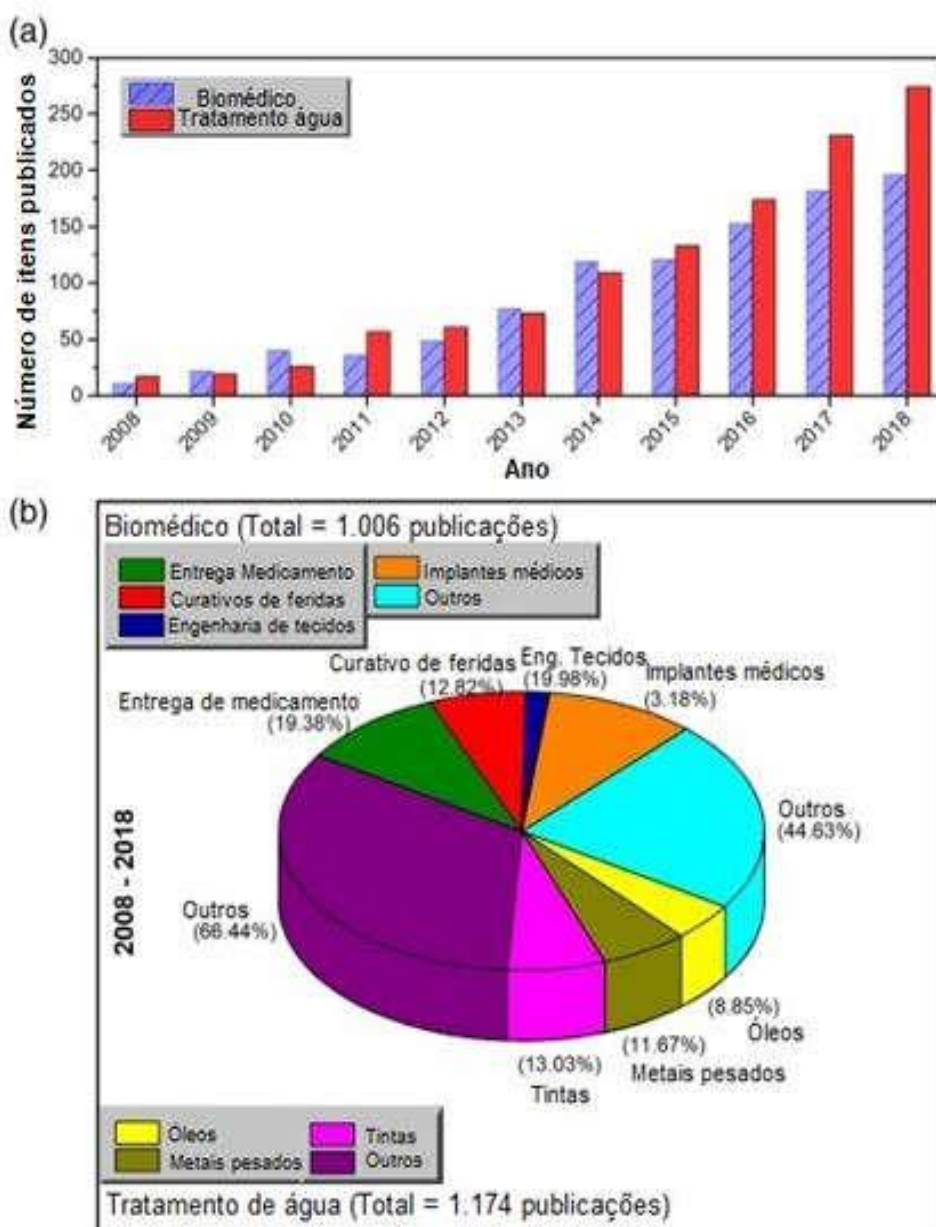


Figura 5 (a) Resumo do número de publicações de pesquisa sobre materiais nanocelulósicos em biomedicina e tratamento de água de 2008 a 2018. (b) Distribuição percentual das publicações nas diversas áreas de pesquisa (NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019).

Todavia, a integração das nomenclaturas acima mencionadas pela divisão da Organização Internacional de Normalização (ISO / TC6) que compreende a Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel e Grupo de Tarefa consultiva de especialistas em materiais nanocelulósicos propôs a classificação da celulose em nanoescala em três categorias principais: CNFs, CNCs e BCs (AZIZI SAMIR; ALLOIN; DUFRESNE, 2005; NGWABEBHOH; YILDIZ, 2019).

Dentre as publicações nesta área, destacam-se algumas aplicações da nanocelulose e nanocelulose modificada: biofabricação de nanocelulose bacteriana, bem como sua avaliação como biomaterial para implantes médicos (KLEMM et al., 2011), avaliação dos polímeros quitosana e celulósicos como materiais adsorventes de ligação para prevenir a aflatoxina B1, Fumonisina B1, ocratoxina, tricoteceno, Desoxinivalenol e micotoxicoses de zearalenona através de um modelo gastrintestinal in vitro para aves de capoeira (SOLÍS-CRUZ et al., 2017), modificação superficial de nanocristais de celulose com quitosana oligossacarídeo para aplicações de administração de medicamentos (AKHLAGHI; BERRY; TAM, 2013). Na área de eletroquímica destacam-se seu uso em sensores (ESMAEILI et al., 2015), transistores e células solares (ALAVI, 2019; BLANCO et al., 2018; CHENG et al., 2018), nanopartículas de cobre (Cu) em revestimento de camadas de quitosana sobre microfibras de celulose, em meio aquoso como catalisador eficiente para a redução de corantes orgânicos tóxicos (KAMAL; KHAN; ASIRI, 2016), novo sensor eletroquímico baseado em nanopartículas de nanocelulose-carbono é desenvolvido para a análise da metoclopramida (SHAHROKHIAN; NADERI; GHALKHANI, 2015). Nanocristais de celulose modificados com surfactante catiônico para revestimentos de superfície de nanocompósitos de proteção contra corrosão de metal (LY; MEKONNEN, 2020).

A revisão publicada sobre modificação de nanocelulose para aplicação em compósitos confirma o interesse significativo deste insumo nas últimas décadas devido às suas características únicas e potencialmente úteis (ISLAM; ALAM; ZOCCOLA, 2013).

## 2.5 REDUÇÃO DE CO<sub>2</sub>

É consensual que no último século houve um grande aumento da emissão de CO<sub>2</sub> por diversas fontes, e o reconhecendo como o principal gás responsável pelo agravamento do efeito estufa (FERREIRA, LETÍCIA H, 2011) e outros problemas ambientais são inadiáveis a busca pela redução de sua emissão, alterando a matriz energética para fontes renováveis, desenvolvendo métodos de captura e armazenamento do CO<sub>2</sub> e utilização do gás já emitido (HASANI et al., 2020; SONG, 2006).

Com isso, a necessidade de desenvolvimento de processos para a transformação do CO<sub>2</sub> em reagentes químicos de valor agregado e fonte de energia vem sendo cada vez mais estudadas. A redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> é uma alternativa eficiente para reduzir a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, pois ele pode ser reduzido a combustíveis renováveis (etanol, metano, metanol) visto que há demanda de fontes alternativas de energia (JHONG; MA; KENIS, 2013; KARAMAD et al., 2015).

A redução eletroquímica de CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>R) teve início relatado em 1870 com a redução do ácido carbônico a ácido fórmico com eletrodo de zinco (ROYER, 1870). Atualmente é uma das várias estratégias promissoras para mitigar as emissões de CO<sub>2</sub>. Os processos eletroquímicos operam em condições amenas, podem ser ajustados a produtos seletivos e renováveis (GARG et al., 2020).

*Eletrorredução de CO<sub>2</sub> é vantajosa porque (a) é ambientalmente compatível com os recursos de energia renovável sem carbono (solar e vento), (b) opera sob temperatura ambiente e pressão, (c) as reações podem ser controladas ajustando condições externas, como eletrólitos e tensões aplicadas e (d) é viável em termos de engenharia e economia. No entanto, este processo tem sido extremamente desafiador por muito tempo, e continua a ser por causa do grande potencial necessário para a dissociação da ligação C=O, cinética de transferência de elétrons lenta, baixa seletividade e baixa estabilidade. (HASANI et al., 2020).*

O mecanismo fundamental de redução eletroquímica heterogênea de CO<sub>2</sub> baseia-se na interface eletrólito-eletrodo, e pode ser descrita principalmente pelas seguintes etapas:

*(1) Adsorção química de CO<sub>2</sub> na superfície de um catalisador (cátodo).*

*(2) Transferência de elétrons e / ou migração de prótons para quebrar ligações C – O e / ou formar Ligações C – H.*

*(3) Reorganização das espécies do produto seguido pela dessorção da superfície do eletrodo e difusão em eletrólito (SUN et al., 2017).*

Alguns inconvenientes podem ocorrer neste processo, devido à baixa solubilidade de CO<sub>2</sub> em eletrólitos. Porém, superam-se esses desafios de diferentes maneiras, incluindo operar em baixa temperatura, usando eletrólito não aquoso, e aumentando a concentração de CO<sub>2</sub> (SUN et al., 2017). Um catalisador eficiente também pode ajudar, para este ser projetado deve ser abundante em terra e de baixo custo (HASANI et al., 2020).

Neste trabalho, nanofibrila de celulose foi funcionalizada com grupos dicianovinil para o emprego da mesma na eletroredução de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).



### 3 OBJETIVO

O objetivo desse estudo é obter um derivado de nanofibrilas de celulose com etoximetileno malononitrila (dicianovinílicos) e determinar a melhor condição experimental para esta funcionalização. Subseqüentemente caracterizar via microscopia de força atômica (AFM), análise elementar, análise térmica e métodos eletroanalíticos e aplicar o material como eletrocatalizador na reação de redução de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Para realização dos experimentos foram utilizados os reagentes: Etoximetileno malononitrila (EMMN) (Aldrich, 98%), Hidróxido de sódio (NaOH), Acetona (Vetec, 99,5%), Etanol (Vetec, 99,5%), Metanol (Vetec, 99,8%), Água destilada.

O material de partida utilizado foi uma suspensão de nanocelulose (3% m/v), fornecido pela empresa Suzano Papel e Celulose<sup>®</sup>.

### 4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NANOFIBRILA DE CELULOSE

Para calcular a concentração da suspensão, foram pesados três béqueres previamente secos em estufa por 12 horas a 60°C. Depois foram pesadas em triplicata massas distintas da suspensão de nanofibrila de celulose e levados para a estufa à 60°C, por 12 horas para que houvesse a evaporação da água. Posteriormente, foram retirados da estufa e colocados em um dessecador até atingirem a temperatura ambiente e efetuou-se a primeira medida da massa seca obtida. Retornou-se a amostra para a estufa nas mesmas condições e efetuaram-se mais três medidas a cada 12 horas. Então através da perda de massa, foi possível calcular a concentração da suspensão através da Equação 1:

$$C = \frac{m_f \times 100\%}{m_i} \quad \text{Equação 1}$$

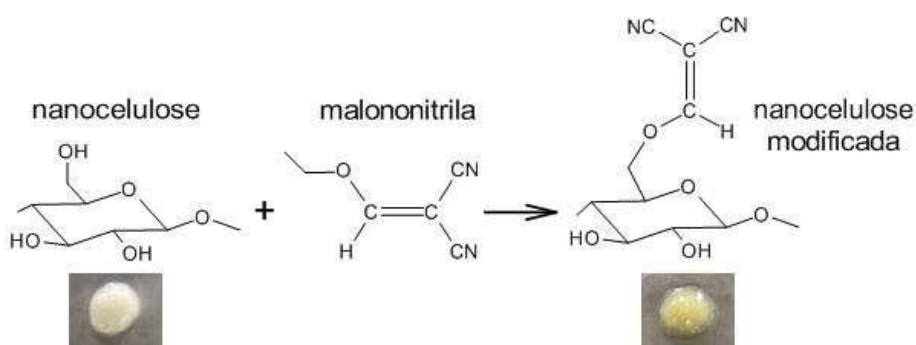
Onde  $m_f$  é a massa final da suspensão,  $m_i$  é massa inicial da suspensão e  $C$  é a concentração da suspensão.

### 4.3 MODIFICAÇÃO NA SUPERFÍCIE DA NANOFIBRILA DE CELULOSE

No estudo aqui apresentado, a modificação química na superfície da nanofibrila de celulose com grupos etoxilatos foi investigada. O tempo de reação, a

temperatura e a razão nanofibrila de celulose/EMMN foram variados de forma a otimizar as condições de síntese com objetivo de obter o maior grau de substituição possível.

As modificações químicas na superfície da nanofibrila de celulose foram realizadas de acordo com o esquema demonstrado na figura abaixo:



**Figura 6** Modificação da nanofibrila de celulose com grupo etoximetileno malononitrila (EMMN)

#### 4.3.1 Modificação de nanofibrila de celulose com Etoximetileno Malononitrila

Em um balão uma massa correspondente a 1g em massa de uma dispersão aquosa de celulose nanofibrilada 3% m/v (Suzano Papel e Celulose®) foi colocada sob agitação, sendo adicionado a esta com o auxílio de uma pipeta (gota a gota) uma solução 0,01 M de hidróxido de sódio (Vetec, 97%) em uma placa de agitação magnética (IKA, RH basic 1) a velocidade de 2.000 rpm por 2 horas. Deixou-se essa solução por 15 minutos no sonicador.

Fundiu-se o etoximetileno malononitrila à 64-66°C (Aldrich) e adicionou-se a nanofibrila de celulose sob agitação variando parâmetros de reação como meio reacional, pH, tempo, temperatura e estequiometria (mol de monômero de celulose para mol de etoximetileno malononitrila) como descrito na Tabela 1. As amostras selecionadas (em amarelo Tabela 1) demonstram serem as melhores condições, por isso serão discutidas neste trabalho. O meio reacional foi colocado em um funil de vidro sinterizado nº3 e lavado com acetona (Vetec, 99,5%), etanol (Vetec, 99,5%),

metanol (Vetec, 99,8%), e água destilada até o pH neutro. Em seguida a amostra foi acondicionada em um frasco de vidro âmbar e armazenada em geladeira.

#### 4.4 CONDIÇÕES DAS REAÇÕES

As condições experimentais estudadas neste trabalho para a reação de nanofibrilas de celulose e etoximetileno-malononitrila são sintetizadas na Tabela 1:

Nome da amostra (Reação):	Condições reacionais:				
	Solvente	pH	Temperatura	Tempo	Estequiometria
Amostra 1	Aquoso	pH 10	25°C	2h	1:3
Amostra 2	Aquoso	pH 14	30°C	4h	1:3
Amostra 3	Aquoso	pH 14	70°C	4h	1:3
Amostra 4	Aquoso	pH 10	25°C	8h	1:3
Amostra 5	Aquoso	pH 14	36°C	4h	1:3
Amostra 6	Aquoso	pH 2	25°C	4h	1:3
Amostra 7	Aquoso	pH 2	25°C	8h	1:3
Amostra 8	Aquoso	pH 10	25°C	4h	1:3
Amostra 9	Aquoso	pH 10	25°C	24h	1:3
Amostra 10	DMF	-	25°C	4h	1:3
Amostra 11	Aquoso	pH 10	25°C	8h	1:1
Amostra 12	Etanol	-	25°C	3h	1:1
Amostra 13	Etanol	-	25°C	4h	1:3
Amostra 14	Aquoso	pH 2	25°C	4h	1:3
Amostra 15	Aquoso	pH 2	25°C	5h	1:3

**Tabela 1:** Condições de reação entre nanofibrilas de celulose e etoximetileno malononitrila.

## 4.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.5.1 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi realizada utilizando um microscópio modelo DimensionIcon da empresa Bruker. A amostra foi preparada através de gotejamento de 5 microlitros de uma solução contendo as fibras sobre uma superfície de mica. A mica foi clivada duas vezes logo antes de a gota ser aplicada sobre a superfície e deixada secar por 1h em temperatura ambiente. Para evitar o arrastamento das fibras utilizamos o modo de contato intermitente com uma agulha retangular de silício de constante de mola 40 N/m e frequência de oscilação de 330kHz.

A caracterização morfológica das CNF's foi realizada a partir da análise das imagens da AFM, as quais foram tratadas utilizando o software NanoScope Analysis. Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus São Carlos – SP.

### 4.5.2 Análise elementar

O grau de funcionalização dos compostos sintetizados foi determinado pelas mudanças nas proporções de nitrogênio entre a CNF's pura e os derivados de CNF's. A análise química elementar foi realizada utilizando o aparelho CHNS-O da marca CE-Instruments, modelo EAGER 200 do Departamento de Química da UFSCar.

Os valores do teor de nitrogênio foram utilizados para calcular o grau de substituição (GS) dos grupos hidroxilas por grupos etoxilatos na superfície da CNF's, seguindo a Equação 2:

$$GS = \frac{M_{glu} \times N}{100 M_N - M_{mal} \times N} \quad \text{Equação 2}$$

Onde N (%) é o teor de nitrogênio da celulose modificada determinado por análise elementar,  $M_{glu}$  é a massa molar do monômero de glicose (162g/mol), MN a

massa molar do átomo de nitrogênio,  $M_{\text{mal}}$  a massa molar do grupo malononitrila inserido na celulose (77g).

#### 4.5.3 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) da nanocelulose modificada foi realizada em um aparelho TGDSC Netzsch, modelo STA 409 PC - Luxx, empregando cadinho de alumina, fluxo de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e intervalo de análise de 25 a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### 4.5.4 Métodos Eletroquímicos

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl como referência. O eletrodo de trabalho era composto pelo catalisador depositado em uma camada ultrafina sob carbono pirolítico (com 3,0 mm de diâmetro e  $0,070 \text{ cm}^2$ ) de um eletrodo de disco rotatório (Rotatingelectrode, RDE). Uma suspensão aquosa de concentração 1% m/v de CNF's pura e modificada foi preparada por dispersão em ultrassom em metanol e uma alíquota de  $10 \mu\text{L}$  dessa suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono pirolítico e, em seguida, o solvente foi evaporado em um dessecador. Depois disso, uma alíquota de  $10 \mu\text{L}$  de solução de náfion foi colocada sobre a camada catalítica, para a fixação da camada de polímero no carbono pirolítico.

O comportamento eletroquímico dos catalisadores foi acompanhado através da técnica de voltametria cíclica e voltametria de varredura linear, cujos potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos foram controlados por um potenciostato/galvanostato da Autolab. O eletrólito foi saturado com os gases puros argônio e  $\text{CO}_2$  dependendo do experimento e as curvas de polarização foram obtidas utilizando um RDE, em um intervalo de potencial de -2,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

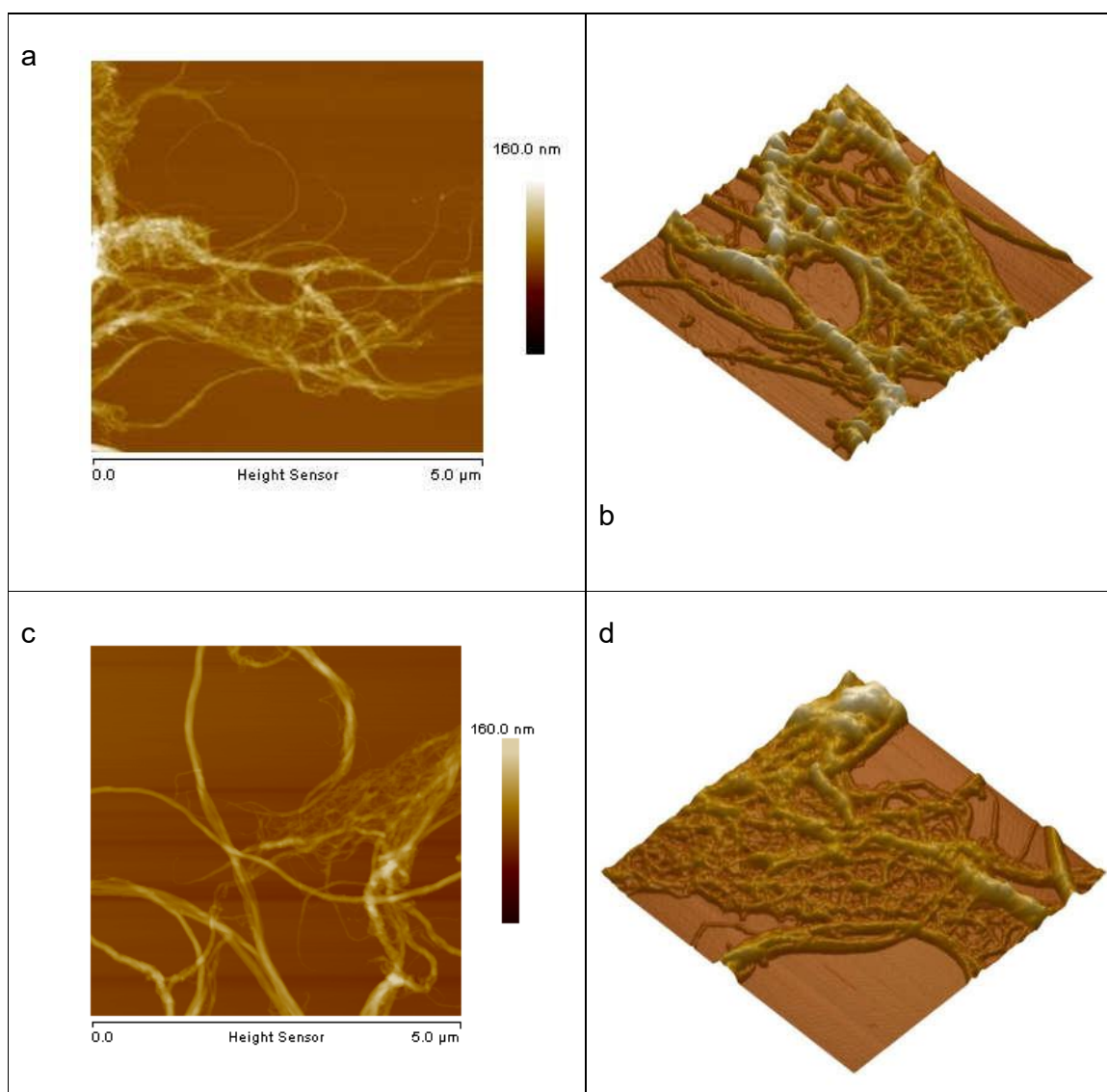
Uma lavadora ultrassônica, (Eco-Sonics, modelo Q3.0/40A) foi usado para limpeza da superfície dos eletrodos e homogeneização das suspensões de material para análise. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente ( $25 \pm 1$  ° C).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Atualmente a AFM destaca-se como ferramenta promissora para viabilizar a análise de alta resolução de nanomateriais, permitindo uma avaliação precisa de dimensões e efetiva caracterização (MORAES et al., 2016).

A caracterização morfológica das nanofibrilas modificadas foi possível através da obtenção das imagens de AFM apresentadas na Figura 7



**Figura 7** Microscopia de força atômica da CNF's pura (a) em relevo e (b) em 3D (2microns x 2microns x 15nm) e da CNF's modificada (c) em relevo e (d) em 3D (2microns x 2microns x 15nm).



A análise de AFM permite afirmar que as amostras se organizam em forma de feixes de nanofibrilas e em alguns locais as nanofibrilas se apresentam de forma individualizada sobre a superfície da mica, e neste caso foi possível avaliar o seu diâmetro. Pode ser observada nas figuras 3a e 3c a análise do relevo das nanofibrilas antes e após a reação de modificação química de superfície e nas figuras 3b e 3d são observadas as imagens de AFM em 3D. Dessas análises foi possível constatar que a nanofibrila original possui diâmetro médio de  $6,6 \pm 1,6$  nm e a nanofibrila modificada  $5,6 \pm 1,1$  nm de diâmetro médio.

De forma geral foi possível constatar através da análise de AFM que as CNF's funcionalizadas se encontram aglomeradas e longas, dificultando a medida de comprimento em escala de micrometros. Ademais a modificação com etoximetileno malononitrila não alterou a morfologia do material.

Segundo Khalil e colaboradores (2014) apud (CÉSAR, 2020), define como celulose nanofibrilada materiais com diâmetro de 5 a 60 nm e diferentes micrômetros de comprimento; se a NFC for extraída de madeira, beterraba, tubérculo da batata e cânhamo. A fonte da NFC utilizada neste trabalho é de eucalipto; portanto está dentro da faixa citada na literatura.

## 5.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A composição elementar da celulose não modificada e das amostras modificadas foi avaliada a partir de análises elementares. Como visto na Tabela 2, a celulose não modificada não continha nitrogênio, enquanto que as amostras 1,4,8 e 9 respectivas as suas reações, revelaram a presença de nitrogênio que confirma a modificação bem sucedida da superfície da CNF's com grupos etoxilatos. O grau de substituição da superfície (GS) foi determinado pelo teor de nitrogênio avaliado por análise elementar com base na Equação 2 e o método relatado na literatura (AKHLAGHI et al., 2015a; RAHN et al., 1996; SALIBA et al., 2000; VO et al., 2010).

Efeitos da temperatura, tempo e concentração de reagente sobre o teor de nitrogênio e o grau de substituição da celulose modificada foi investigado. Esta reação ocorre por meio de uma substituição nucleofílica vinílica ( $S_NV$ ) com a saída

de grupo etóxi e inserção do grupo malononitrila na cadeia polimérica (PEREIRA; GEHLEN, 2006; SALON et al., 2005).

<b>Amostra :</b>	<b>Variável reacional (tempo)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>GS</b>
<b>Não mod.</b>	-	40.55	6.13	0	0	-
<b>Amostra 1</b>	2h	40.66	5.69	0	0.28	0.033
<b>Amostra 8</b>	4h	41.23	6.07	0	0.81	0.099
<b>Amostra 4</b>	8h	38.86	5.50	0	0.92	0.112
<b>Amostra 9</b>	24h	39.39	6.13	0	0.76	0.092

**Tabela 2:** Análise elementar para diferentes tempos de reação de nanofibrila de celulose e etoximetileno malononitrila na proporção 1:3 molar.

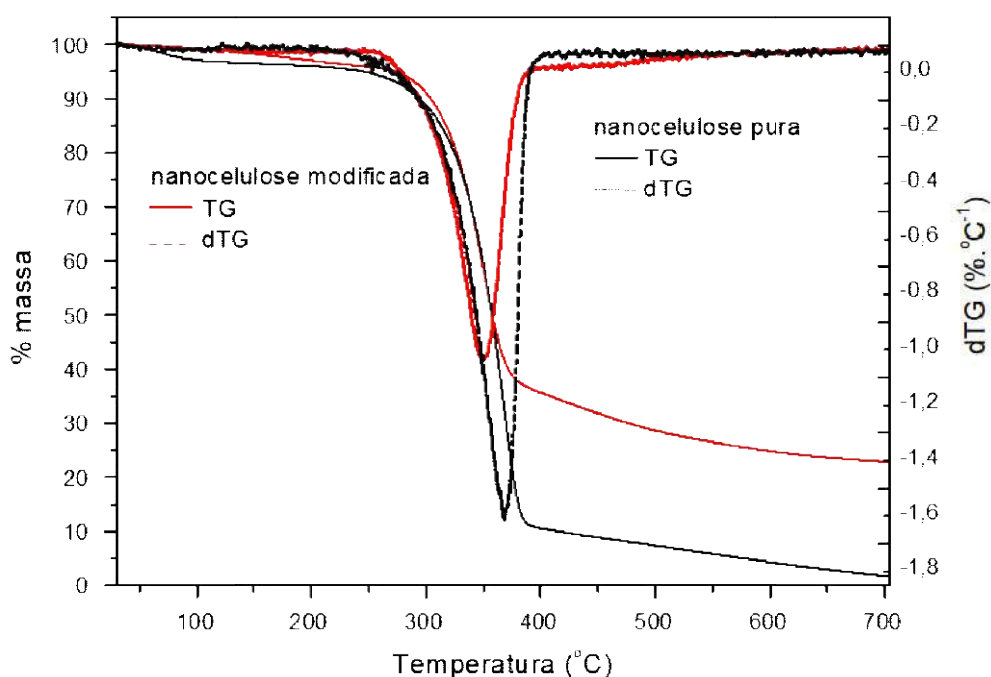
De acordo com a Tabela 2, a reação 4 realizada com um tempo de 8h foi a que apresentou um percentual de nitrogênio mais alto e, portanto, uma maior efetividade na funcionalização e incorporação do grupo malononitrila na cadeia de nanofibrila de celulose. O aumento do tempo reacional para 24h levou a uma diminuição no percentual de nitrogênio, provavelmente devido a degradação do composto. Para a melhor condição experimental (reação 4), investigou-se a influência da estequiometria no rendimento da reação. Neste caso usou-se as mesmas condições da reação 4 e estequiometria 1:2 (1 mol de monômero de celulose para 2 mol de etoximetileno malononitrila). Observou-se uma diminuição no percentual de nitrogênio, mostrando que a estequiometria 1:3 é a que apresenta uma melhor eficiência para a funcionalização da nanofibrila de celulose.

Usando o valor do percentual de nitrogênio na Equação 2, como esperado o maior valor de GS é 0,11 para a reação 4. Apesar deste valor não ser tão elevado, ele é próximo de valores encontrados na literatura para reações em que grupos amino são inseridos na cadeia de nanocelulose (AKHLAGHI et al., 2015b; FILPPONEN; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2011). Por exemplo, na reação de

funcionalização de nanocristais de celulose com propargilamina, o percentual de nitrogênio encontrado foi de 0,79% (FILPPONEN; SADEGHIFAR; ARGYROPOULOS, 2011). Em outro trabalho envolvendo reação de aminação de nanocelulose com o reagente 2-hidróxi-3-cloro-propilamina o percentual de nitrogênio encontrado foi de 0,9% e um grau de substituição de 0,11 (AKHLAGHI et al, 2015).

### 5.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise termogravimétrica da CNF's pura e modificada, assim como as derivadas das curvas termogravimétricas (dTG) são apresentadas na Figura 8.



**Figura 8** Curvas de TG e dTG para a nanofibrila de celulose pura e modificada.

O comportamento térmico de ambos os materiais apresenta um único evento de decomposição compreendido na faixa de 305 °C a 390 °C, sendo que a CNF's pura apresenta uma perda de massa mais acentuada ao final do processo Figura 8.

O pico correspondente ao máximo de perda de massa para a CNF's funcionalizada ocorre em uma temperatura cerca de 20 °C mais baixa ( $T_{\text{max}} = 349,05$  °C) quando comparado com a CNF's ( $T_{\text{max}} = 369,34$  °C). Além disso, a temperatura de início do processo de decomposição também ocorre em uma temperatura de cerca de 20°C mais baixa ( $T_{\text{max}} = 306,21$  °C) quando comparado com a CNF's pura ( $T_{\text{max}} = 327,87$  °C). A Tabela 3 sintetiza os resultados obtidos da análise termogravimétrica.

Tabela 3: Dados de análise térmica da nanofibrila de celulose pura e modificada

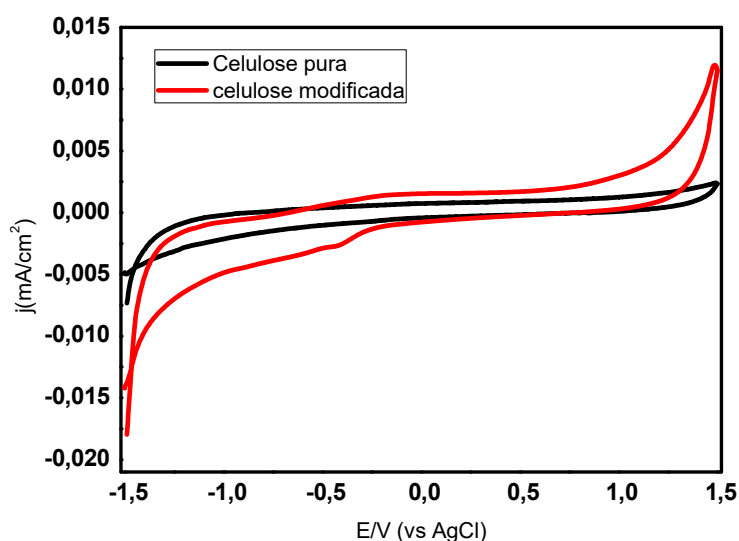
Amostra	$T_{\text{início}}$	$T_{\text{máximo}}$	$T_{\text{final}}$	%massa	$\Delta t$ (°C)
CNF's pura	327,87	369,34	387,12	99,05	59,25
CNF's modificada	306,21	349,05	378,67	66,86	72,46

A diminuição na temperatura de decomposição da nanofibrila de celulose modificada pode estar ligada a diminuição da cristalinidade do material após a inserção do grupo malononitrila. Uma menor resistência térmica da celulose foi reportada na literatura com a inserção de grupos carbamato, mostrando uma diminuição na estabilidade térmica do material quando comparado à celulose pura (VO et al., 2010).

#### 5.4 ANÁLISE ELETROQUÍMICA

A Figura 9 apresenta os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores de CNF's com e sem a modificação de modo em uma velocidade de varredura de 5mv/s com um potencial aplicado a faixa de -1,5 a 1,5 (vs Ag/AgCl). A inserção do grupo ciano aumentou a condutividade do eletrocatalisador, visualizado pelo aumento da área e de densidade de corrente.

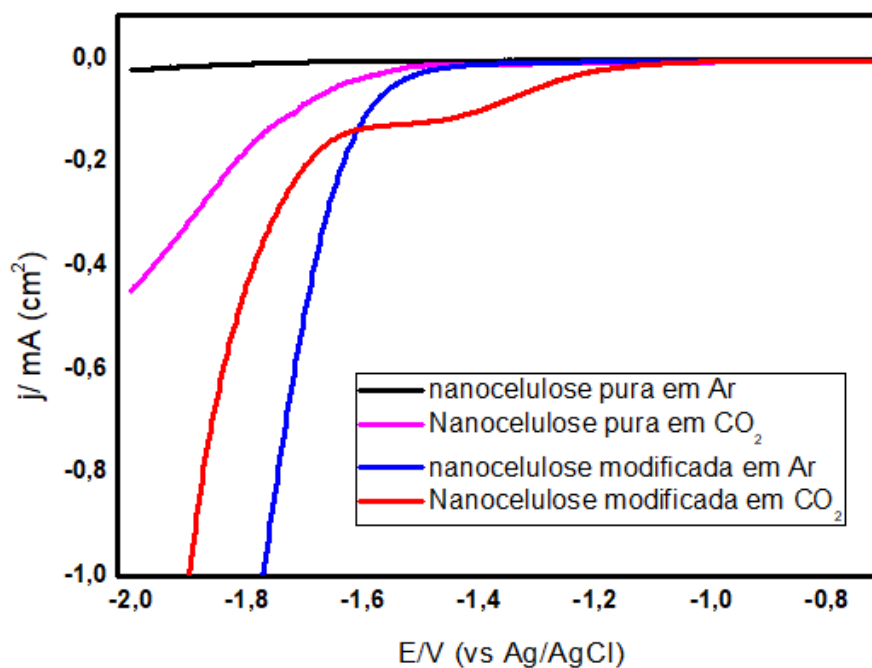
Esse aumento na condutividade tem um efeito positivo quanto à utilização do eletrocatalisador como catodo da reação de redução de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 9** Voltametria cíclica da CNF's pura e modificada a uma velocidade de varredura de  $5\text{mV s}^{-1}$ , eletrólito:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L saturado com Ar a  $25^\circ\text{C}$ . Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.

A conversão do dióxido de carbono seja de forma térmica ou eletroquímica, tem uma energia muito alta devido ao fato da molécula de  $\text{CO}_2$  ser muito estável. No caso da redução eletroquímica do  $\text{CO}_2$ , a energia vem da eletricidade. É possível reduzir o  $\text{CO}_2$  completamente através da aplicação de um maior potencial, no entanto, um catalisador adequado reduz significativamente o requisito de energia e também pode aumentar a seletividade dos produtos obtidos.

A Figura 10 apresenta os perfis voltamétricos da nanocelulose com e sem a modificação, em atmosfera de Ar e de  $\text{CO}_2$ . Observa-se que a modificação da CNF's com grupos cianos provocou o aumento da densidade de corrente de redução do  $\text{CO}_2$ , o que indica uma maior taxa de conversão do  $\text{CO}_2$  nos produtos, como também um deslocamento do potencial de início da reação (*onset*) de redução de  $\text{CO}_2$  para valores mais positivos quando comparado ao comportamento na CNF's pura, possivelmente atribuída aos processos de adsorção/dessorção dos intermediários reacionais na interface polimérica do material, devido à presença do grupamento ciano.



**Figura 10** Curvas de polarização para os eletrodos contendo celulose pura e modificada a uma velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol/L}$  saturado com Ar e  $\text{CO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ . Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo.

O emprego de nanocelulose modificada com grupo ciano melhorou a eficiência catalítica do eletrocatalisador favorecendo a reação de redução de dióxido de carbono, provavelmente pela disponibilização de sítios ativos na sua estrutura fibrilar, em especial os grupos cianos na superfície.

## 6 CONCLUSÃO

Foi possível a obtenção de um novo material a partir da funcionalização das (CNFs) com grupos dicianovinílicos por meio de uma substituição nucleofílica vinílica ( $S_NV$ ). A inserção de grupos dicianovinílicos foi confirmada por análise elementar demonstrando o aumento no percentual de nitrogênio em relação à amostra pura que não apresentava nitrogênio. A reação com estequiometria 1:3, temperatura ambiente, pH 10 e tempo reacional de 8h foi a que apresentou uma maior percentual de nitrogênio e um grau de substituição de 0,11. Em relação ao comportamento térmico, a diminuição na temperatura de decomposição da nanocelulose modificada pode estar ligada a diminuição da cristalinidade do material após a inserção do grupo malononitrila. Através da caracterização morfológica via AFM constatou-se que a modificação química não alterou a morfologia do material. Além disso, o catalisador contendo nanocelulose modificada apresentou significativa atividade eletrocatalítica para a reação de redução de  $CO_2$ , deslocando o início da reação para potenciais mais positivos quando comparado a reação com Ar. O  $CO_2$  mostrou uma afinidade pelo polímero de celulose e é possível que a camada polimérica tenha uma ação inibidora na redução da água.

## 7 REFERÊNCIAS

ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, jun. 2016.

AKHLAGHI, S. P. et al. Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization. **Carbohydrate Research**, v. 409, p. 48–55, maio 2015a.

AKHLAGHI, S. P. et al. Synthesis of amine functionalized cellulose nanocrystals: optimization and characterization. **Carbohydrate Research**, v. 409, p. 48–55, maio 2015b.

AKHLAGHI, S. P.; BERRY, R. C.; TAM, K. C. Surface modification of cellulose nanocrystal with chitosan oligosaccharide for drug delivery applications. **Cellulose**, v. 20, n. 4, p. 1747–1764, 26 ago. 2013.

ALAVI, M. Modifications of microcrystalline cellulose (MCC), nanofibrillated cellulose (NFC), and nanocrystalline cellulose (NCC) for antimicrobial and wound healing applications. **e-Polymers**, v. 19, n. 1, p. 103–119, 29 maio 2019.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 612–26, 2005.

BLANCO, A. et al. Nanocellulose for Industrial Use. In: **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 74–126.

BRITANNICA ACADEMIC. **Encyclopedia Britannica, Inc.** Disponível em: <<https://academic-eb-britannica.ez29.capes.proxy.ufrj.br/levels/collegiate/article/cellulose/22028>>. Acesso em: 30 mar. 2018.

CARPENTER, A. W.; DE LANNOY, C. F.; WIESNER, M. R. Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5277–5287, 2015.

CÉSAR, N. R. GÉIS, **NANOCOMPÓSITOS E COMPÓSITOS DE PECTINA PREPARADOS UTILIZANDO A TÉCNICA ADAPTADA DE ICE TEMPLATE**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS PROGRAMA, 2020.

CHENG, Q. et al. Construction of Transparent Cellulose-Based Nanocomposite Papers and Potential Application in Flexible Solar Cells. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 6, p. 8040–8047, 4 jun. 2018.

CUNHA, P. L. R. DA; PAULA, R. C. M. DE; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 649–660, 25 set. 2009.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Relatório Final BEN 2016, ano base 2015**.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Relatório Síntese. BEN 2019, ano base 2018**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2020.



ESMAEILI, C. et al. Synergy Effect of Nanocrystalline Cellulose for the Biosensing Detection of Glucose. **Sensors**, v. 15, n. 10, p. 24681–24697, 24 set. 2015.

FERREIRA, LETÍCIA H, R. B. **Eletrorredução de CO<sub>2</sub> para geração de metanol, etanol e ácido fórmico usando eletrodos de difusão gasosa Resultados e Discussão** 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, , 2011.

FERREIRA, B. et al. Obtaining a New Carboxylated Derivative of Microcrystalline Cellulose: An Easy and Solvent-Free Synthesis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 431–451, 2017.

FILPPONEN, I.; SADEGHIFAR, H.; ARGYROPOULOS, D. S. Photoresponsive Cellulose Nanocrystals. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 7, 31 jul. 2011.

GAN, P. G. et al. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 11, p. 48544, 15 mar. 2020.

GARG, S. et al. Advances and challenges in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction processes: an engineering and design perspective looking beyond new catalyst materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 4, p. 1511–1544, 2020.

GOLDEMBERG, J. **Energia E Desenvolvimento Sustentável**. [s.l: s.n.]. v. 4

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 9 jun. 2010.

HASANI, A. et al. Graphene-based catalysts for electrochemical carbon dioxide reduction. **Carbon Energy**, v. 2, n. 2, p. 158–175, 19 jun. 2020.

ISLAM, M. T.; ALAM, M. M.; ZOCCOLA, M. Review on modification of nanocellulose for application in composites. **International Journal of innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 2, n. 10, p. 5444–5451, 2013.

JHONG, H.-R. “MOLLY”; MA, S.; KENIS, P. J. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to useful chemicals: current status, remaining challenges, and future opportunities. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 191–199, maio 2013.

KAMAL, T.; KHAN, S. B.; ASIRI, A. M. Synthesis of zero-valent Cu nanoparticles in the chitosan coating layer on cellulose microfibrils: evaluation of azo dyes catalytic reduction. **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1911–1923, 2016.

KARAMAD, M. et al. Mechanistic Pathway in the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on RuO<sub>2</sub>. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 4075–4081, 2 jul. 2015.

KARGARZADEH, H. et al. Advances in cellulose nanomaterials. **Cellulose**, v. 25, n. 4, p. 2151–2189, 27 abr. 2018.

KIMURA, S.; ITOH, T. New cellulose synthesizing complexes (terminal complexes) involved in animal cellulose biosynthesis in the tunicate *Metandrocarpa uedai*. **Protoplasma**, v. 194, n. 3–4, p. 151–163, set. 1996.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 30 maio 2005.

- KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 6 jun. 2011.
- LANGAN, P.; NISHIYAMA, Y.; CHANZY, H. X-ray Structure of Mercerized Cellulose II at 1 Å Resolution. **Biomacromolecules**, v. 2, n. 2, p. 410–416, jun. 2001.
- LY, M.; MEKONNEN, T. H. Cationic surfactant modified cellulose nanocrystals for corrosion protective nanocomposite surface coatings. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 83, p. 409–420, mar. 2020.
- MELO, J. C. P. DE. Síntese E Caracterização De Derivados Da Celulose Modificada Com Anidridos Orgânicos – Adsorção E Termodinâmica De Interação Com Cátions Metálicos. **Universidade Estadual de Campinas**, p. 95, 2007.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, C. EXTERIOR E SERVIÇOS DO B. **Exportação celulose ComexStat**. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>>. Acesso em: 19 mar. 2020a.
- MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, C. EXTERIOR E SERVIÇOS DO B. **Importação celulose ComexStat**. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/balanca/comex-vis/Produtos/251c022020.html#importações>>. Acesso em: 19 mar. 2020b.
- MONDAL, S. Review on Nanocellulose Polymer Nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 13, p. 1377–1391, 2 set. 2018.
- MORAES, A. DE S. et al. Caracterização morfológica de nanocristais de celulose por microscopia de força atômica. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 2, p. 532–540, jun. 2016.
- NGWABEBHOH, F. A.; YILDIZ, U. Nature-derived fibrous nanomaterial toward biomedicine and environmental remediation: Today's state and future prospects. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 35, p. 47878, 15 set. 2019.
- PAYEN, A. Comptes Rendus, vol. 3. **Comptes Rendus**, v. 3, n. Composition Élémentaire de l'Amidon des Diverses Plantes, p. 224–225, 1836.
- PAYEN, A. Comptes Rendus, vol. 7. **Comptes Rendus**, v. 7, n. Mémoire sur la Composition du Tissu Propre des Plantes et du Ligneaux, p. 1052- 1056, 1125, 1838.
- PAYEN, A. Comptes Rendus, vol. 8. **Comptes Rendus**, v. 8, n. Mémoire sur les Applications Théoriques et Pratiques des Propriétés du Tissu Élémentaire des Végétaux, p. 51–53, 1839.
- PEREIRA, R. V.; GEHLEN, M. H. Photoinduced Intramolecular Charge Transfer in 9-Aminoacridinium Derivatives Assisted by Intramolecular H-Bond. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 24, p. 7539–7546, jun. 2006.
- RAHN, K. et al. Homogeneous synthesis of cellulose p-toluenesulfonates in N,N-dimethylacetamide/LiCl solvent system. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 238, n. 1 1996, p. 143–163, 1996.
- ROYER, M. E. Réduction de l'acide carbonique en acide formique. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 70, p. 731–732, 1870.
- SALIBA, R. et al. Adsorption of copper(II) and chromium(III) ions onto amidoximated cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, n. 13, p. 1624–1631, 28 mar. 2000.

SALON, J. et al. Nucleophilic Vinylic Substitution (SNV) of Activated Alkoxyethylene Derivatives with 6-Aminoquinoxaline. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2005, n. 22, p. 4870–4878, nov. 2005.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SHAHROKHIAN, S.; NADERI, L.; GHALKHANI, M. Nanocellulose/Carbon Nanoparticles Nanocomposite Film Modified Electrode for Durable and Sensitive Electrochemical Determination of Metoclopramide. **Electroanalysis**, v. 27, n. 11, p. 2637–2644, 2015.

SOLÍS-CRUZ, B. et al. Evaluation of Chitosan and Cellulosic Polymers as Binding Adsorbent Materials to Prevent Aflatoxin B1, Fumonisin B1, Ochratoxin, Trichothecene, Deoxynivalenol, and Zearalenone Mycotoxins Through an In Vitro Gastrointestinal Model for Poultry. **Polymers**, v. 9, n. 12, p. 529, 19 out. 2017.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1–4, p. 2–32, jun. 2006.

STAUDINGER, H. Macromolecular Chemistry. **Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014.**, 1953.

SUGIYAMA, J.; VUONG, R.; CHANZY, H. Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. **Macromolecules**, v. 24, n. 14, p. 4168–4175, jul. 1991.

SUN, Z. et al. Fundamentals and Challenges of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Using Two-Dimensional Materials. **Chem**, v. 3, n. 4, p. 560–587, 22 out. 2017.

THOMPSON, L. et al. Cellulose Nanocrystals: Production, Functionalization and Advanced Applications. **REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE**, v. 58, n. 1, p. 1–16, 1 abr. 2019.

VO, L. T. T. et al. Functionalisation of cellulosic substrates by a facile solventless method of introducing carbamate groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 4, p. 1191–1197, nov. 2010.

ZHAO, Y.; LI, J. Excellent chemical and material cellulose from tunicates: Diversity in cellulose production yield and chemical and morphological structures from different tunicate species. **Cellulose**, v. 21, n. 5, p. 3427–3441, 2014.