

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Programa de Pós-Graduação em Química

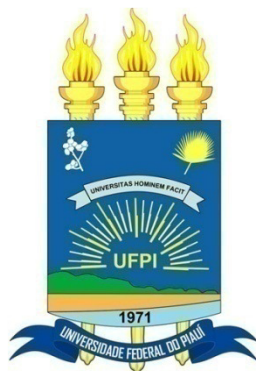


Lucinaldo dos Santos Silva

**POTENCIAL DE BIOPOLÍMEROS DERIVADOS DA CELULOSE COMO
ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS E
ANIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Teresina
2018

Lucinaldo dos Santos Silva



**POTENCIAL DE BIOPOLÍMEROS DERIVADOS DA CELULOSE COMO
ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES CATIÔNICOS E
ANIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco

S586p Silva, Lucinaldo dos Santos.

Potencial de biopolímeros derivados da celulose como adsorventes para a remoção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa / Lucinaldo dos Santos Silva. – 2018. 98 f.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2018.

“Orientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho”.

1. Celulose. 2. Modificação. 3. Caracterização. 4. Adsorção. 5. Corante catiônico e aniônico. I. Título.

CDD 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Núcleo de Pesquisa em Ciências Básicas - Bloco A
Campus Ministro Petrônio Portella – CEP. 64.049-550 - Teresina / PI –
Fone: (086) 3237 1584, ppgquimica@ufpi.edu.br - www.ufpi.br/ppgquimica



ATA DE DEFESA DA PRIMEIRA TESE DE DOUTORADO

Candidato: LUCINALDO DOS SANTOS SILVA

Ao décimo nono dia de novembro de dois mil e dezoito, às quatorze horas e trinta minutos, reuniu-se, no auditório do PPGCM da Universidade Federal do Piauí, nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, a Comissão Julgadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (Presidente/Orientador/UFPI), Profa. Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos (membro interno/UFPI), Profa. Dra. Josy Antevéli Osajima Furtini (membro interno/UFPI), Profa. Dra. Aluska do Nascimento Simões Braga (membro externo/UFPI), Prof. Dr. Paulo Ronaldo Sousa Teixeira (membro externo/UFPI), Prof. Dr. José Milton Elias de Matos (suplente/UFPI) e Profa. Dra. Durcilene Alves da Silva (suplente/UFPI), para a defesa de Tese de Doutorado, sob o título: **“POTENCIAL DE BIOPOLÍMEROS DERIVADOS DA CELULOSE COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES CATIONICOS E ANIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA”**, apresentado por **Lucinaldo dos Santos Silva**. Ao final dos trabalhos, a Comissão Julgadora reuniu-se em sessão secreta para o julgamento e atribuição de pareceres. De acordo com o Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, o candidato foi considerado aprovado. Encerrada a sessão secreta, o presidente informou ao público presente o resultado do consenso. Nada mais havendo a tratar, a reunião foi encerrada e, para constar, eu, José Milton Elias de Matos, Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei a presente ata que assino como os demais membros da Comissão Julgadora.

Prof. Dr. Edson C. da S. Filho (Orientador/Presidente/UFPI)

Profa. Dra. Maria R. de M. C. Santos (membro interno/UFPI)

Profa. Dra. Josy Antevéli O. Furtini (membro interno/UFPI)

Profa. Dra. Aluska do N. S. Braga (membro externo/UFPI)

Prof. Dr. Paulo Ronaldo S. Teixeira (membro externo/UFPI)

Edson Cavalcanti da Silva Filho

Maria Rita de M. C. Santos

Josy Antevéli O. Furtini

Aluska do N. S. Braga

Paulo Ronaldo Sousa Teixeira

Dedico
A DEUS,
Ao meu filho Davi,
Aos meus pais Lúcia e Valdimar,
À minha esposa Gabriella
e ao meu irmão Lucivalde.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pela criação do universo, da vida, da Química, pois sem **Ele** jamais existiria este mundo, nem eu, nem esta tese...

Aos meus pais Lúcia Maria e Valdimar Elias, meu irmão Lucivalde dos Santos, especialmente a minha mãe, por todo apoio e ter feito o possível e o impossível para me oferecer a oportunidade de estudar, acreditando e respeitando minhas decisões e nunca deixando que as dificuldades acabassem com os meus sonhos, sou eternamente grato.

À minha esposa Gabriella Veríssimo pela compreensão, incentivo nas dificuldades e por toda ajuda.

Ao meu filho Davi. Desculpem-me principalmente pelas horas ausentes.

Ao Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho, pela orientação, pelos os ensinamentos e apoio em todos os momentos necessários. Em especial pela grande oportunidade à vida científica.

Ao IFMA pela liberação para a conclusão deste doutorado, amigos e servidores do Campus Açailândia e aos professores de Química do Campus, que me substituíram nas disciplinas durante minha ausência.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, ponto focal UFPI, em especial: Dra. Josy Anteveli Osajima, Dr. José Milton Elias de Matos e Dra. Maria Rita de Moraes Chaves Santos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química, ponto focal UFPI, pelo aprendizado e ensinamentos durante o curso.

Aos amigos e colegas do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (Fabrícia, Patrícia, Pereira, Marcus Vinicius, Luciano, Rogério, Ricardo, Alan Icaro, Fran, Vaeudo, Alessandra Ribeiro, Alencar, Ewerton, Kilson, Kelson, Raimundo, Edgar, Elton, Heldeney, Rejane, Paulo Ronaldo, Marcel, Márcio e Fernando).

Aos amigos, pelas discussões de química e crescimento profissional que vocês me fizeram alcançar: Francisco, Mateus, Roosevelt, Jadiel, Wiury, Antonio Cavalcante, Thalles, Maicon, Ivan, Jardel, Allan, Sosthenes, Giancarlo e Guilherme.

Aos amigos que me consideram, mas não citei os nomes, estão guardados dentro do meu coração.

Enfim, a todos que não foram citados, mas que participaram dessa conquista.

MUITO OBRIGADO!

“Eu segurei muitas coisas em minhas mãos, e eu perdi tudo: mas tudo que eu coloquei nas mãos de Deus eu ainda possuo” (Martín Luther King)

RESUMO

A adsorção vem sendo utilizada para minimizar a poluição provocada por corantes, que representa um sério problema ambiental como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Neste contexto, a celulose e suas formas modificadas com grupos carboxílicos e aminos constituem uma classe de adsorventes versáteis para a remoção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa, respectivamente. Este trabalho relata a celulose modificada com anidrido ftálico (Cel-AF) e com dietilenotriamina (Cel-Deta), através da reação da celulose (Cel) com anidrido ftálico (AF) e, em seguida, reação de Cel-AF com dietilenotriamina (Deta), respectivamente. A celulose e os materiais modificados foram caracterizados por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF), que mostrou para a matriz Cel-AF, uma banda em 1691 cm^{-1} relacionada ao estiramento do grupo carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ de ácido. Para a matriz Cel-Deta, mostrou uma banda em 1330 cm^{-1} relacionada à deformação C-N e em 3400 cm^{-1} característica de estiramento N-H de amida. A Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de ^{13}C (RMN ^{13}C) mostrou, para a matriz Cel-AF, os sinais em 173,4 e 132,3 ppm que são atribuídos a carbonila (ácido e éster) e carbonos do anel aromático, respectivamente. E para Cel-Deta, um sinal em 164,6 ppm característico de carbono de grupo amida. Com a Difração de Raios-X (DRX), foi obtido índice de cristalinidade (ICr) de 74,99% (Cel), 58,64% (Cel-AF) e 46,12% (Cel-Deta). A Termogravimetria (TG) mostrou que a ordem de decomposição foi: Cel-Deta < Cel-AF < Cel. As matrizes adsorventes ((Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta)) foram utilizadas na remoção de corantes catiônicos (Violeta cristal (VC) e azul de metileno (AM)) e aniônicos (Alaranjado de metila (AMe) e eosina Y (EY)) em meio aquoso, respectivamente. No estudo cinético, os dados obtidos experimentalmente tiveram o melhor ajuste ao modelo proposto de pseudo-primeira-ordem. O processo de adsorção ocorre em monocamada com maior capacidade de adsorção do VC (pH 7,0 e tempo de equilíbrio em torno de 100 min), AM (pH 8,0 e 120 min), AMe (pH 4,0 e 120 min) e EY (pH 5,0 e 140 min) em Cel foi de 24,85, 11,70, 2,19 e 1,30 mg g^{-1} , respectivamente. Na adsorção de VC (pH 6,0 e 80 min) e AM (pH 8,0 e 100 min) em Cel-AF foi 36,27 e 45,84 mg g^{-1} , respectivamente. E na adsorção de AMe (pH 4,0 e 60 min) e EY (pH 5,0 e 100 min) em Cel-Deta foi 65,45 e 56,69 mg g^{-1} , respectivamente. As matrizes (Cel-AF e Cel-Deta) podem ser utilizadas como potencial alternativo para remoção de corantes ((VC e AM) e (AMe e EY)), repetitivamente, em solução aquosa.

Palavras-chave: Celulose. Modificação. Caracterização. Adsorção. Corante catiônico e aniônico.

ABSTRACT

Adsorption has been used to minimize the pollution caused by dyes, which represents a serious environmental problem as contamination of surface and ground water. In this context, cellulose and its modified forms with carboxylic and amine groups constitute a class of versatile adsorbents for the removal of cationic and anionic dyes in aqueous solution, respectively. This work reports phthalic anhydride-modified cellulose (Ph-Cel) and with diethylenetriamine (Deta-Cel), through the reaction of cellulose (Cel) with phthalic anhydride (Ph) and reaction of Ph-Cel with diethylenetriamine (Deta), respectively. Cellulose and the modified materials were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), which showed for the Ph-Cel matrix, a band at 1691 cm^{-1} related to the stretching of the carbonyl group $\nu(\text{C}=\text{O})$ of acid. For the Deta-Cel matrix, showed a band in 1330 cm^{-1} related to the C-N deformation and in 3400 cm^{-1} characteristic of N-H amide stretch. ^{13}C Solid State Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C NMR) showed, for the Ph-Cel matrix, the signals in 173.4 and 132.3 ppm which are attributed the carbonyl (acid and ester) and carbons of the aromatic ring, respectively. For the Deta-Cel, a signal in 164.6 ppm characteristic of carbon of amide group. By X-ray diffraction (XRD), was obtained the crystallinity index (CrI) of 74.99% (Cel), 58.64% (Ph-Cel) and 46.12% (Deta-Cel). Thermogravimetry (TG) showed that the decomposition order was: Deta-Cel < Ph-Cel < Cel. The adsorbent matrices ((Cel e Ph-Cel) e (Cel e Deta-Cel)) were used in the removal of cationic dyes (Crystal violet (CV) and methylene blue (MB)) and anionic (Methyl orange (MO) and eosin Y (EY)) in aqueous medium, respectively. In the kinetic study, the experimental data obtained had the best fit to the pseudo-first-order model. The adsorption process occurs in monolayer with higher adsorption capacity of the CV (pH 7.0 and equilibrium time around 100 min), MB (pH 8.0 and 120 min), MO (pH 4.0 and 120 min) and EY (pH 5.0 and 140 min) on Cel was of 24.85, 11.70, 2.19 and 1.30 mg g^{-1} , respectively. The adsorption of CV (pH 6.0 and 80 min) and MB (pH 8.0 and 100 min) in Ph-Cel was 36.27 and 45.84 mg g^{-1} , respectively. The adsorption of MO (pH 4.0 and 60 min) e EY (pH 5.0 and 100 min) in Deta-Cel was 65.45 and 56.69 mg g^{-1} , respectively. The matrices (Ph-Cel and Deta-Cel) can be used as alternative potential for removal of dyes ((VC and MB) and (MO and EY)), repetitively, in aqueous solution.

Keywords: Cellulose. Modification. Description. Adsorption. Cationic and anionic dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da celulose.....	29
Figura 2 - Reação da celulose de palha de arroz e ácido cítrico.....	31
Figura 3 - Celulose ou material celulósico modificado com anidrido (a) succínico (b) maleico e (c) ftálico.....	32
Figura 4 - Esquema de preparação da carboximetil celulose (CMC).....	32
Figura 5 - Esquema da modificação da celulose de casca de noz com dietilenotriamina.....	33
Figura 6 - Esquema reacional de imobilização de grupos carboxílicos na celulose do bambu	34
Figura 7 - Reação de oxidação da celulose (Cox).....	34
Figura 8 - Reação da celulose com cloroetilelfosfato.....	35
Figura 9 - Reação de cloração da celulose com cloreto de tionila.....	36
Figura 10 - Reação da celulose clorada com aminoetanotiol.....	37
Figura 11 - Esquema de imobilização de etilenodiamina e etilenosulfeto na superfície da celulose.....	37
Figura 12 - Esquema reacional do processo de síntese para a obtenção das matrizes Cel-AF e Cel-Deta.....	45
Figura 13 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c).....	47
Figura 14 - Espectros de RMN ¹³ C da Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c).....	48
Figura 15 - Difrátogramas de raios-X da Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c).....	50
Figura 16 - (i) Curvas termogravimétricas e (ii) derivada da Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c).....	51
Figura 17 - Potencial de carga de zero da matriz Cel (- ■ -), Cel-AF (- ▲ -) e Cel-Deta (- ● -)	53
Figura 18 - (i) Influência da massa do adsorvente no processo de adsorção do (a) VC e (b) AM em Cel ou Cel-AF. (ii) Influência da massa do adsorvente no processo de adsorção do corante (AMe ou EY) em (c) Cel e (d) Cel-Deta.....	54
Figura 19 - Influência do pH na adsorção do (i) VC e (ii) AM em Cel (- ■ -) ou Cel-AF (- ● -).....	55
Figura 20 - Influência do pH na adsorção do corante AMe (- ● -) ou EY (- ■ -) em (i) Cel e (ii) Cel-Deta.....	57
Figura 21 - Espectros do corante (i) AMe e (ii) EY em pH 2,0-12,0.....	58
Figura 22 - (i) Distribuição das microespécies do VC em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do VC em (ii) Cel e (iii) Cel-AF.....	60
Figura 23 - (i) Distribuição das microespécies do AM em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do AM em (ii) Cel e (iii) Cel-AF.....	64
Figura 24 - (i) Distribuição das microespécies do AMe em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do AMe em (ii) Cel e (iii) Cel-Deta.....	67
Figura 25 - (i) Distribuição das microespécies do EY em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do EY em (ii) Cel e (iii) DetaCel.....	68
Figura 26 - Influência do tempo de contato na adsorção do corante VC (a e b) e AM (c e d) em Cel (- ■ -) ou Cel-AF (- ● -) e os ajustes não lineares utilizando os modelos cinéticos	71

Figura 27 - Influência do tempo de contato na adsorção do corante AMe (a e b) e EY (c e d) em Cel (- ■ -) ou Cel-Deta (- ● -) e os ajustes não lineares utilizando os modelos cinéticos ..	72
Figura 28 - Influência da concentração do corante VC (i) ou AM (ii) no processo de adsorção em Cel (a-c) e Cel-AF (d-f) em diferentes temperaturas e os ajustes não lineares utilizando os modelos de isothermas ..	77
Figura 29 - Influência da concentração do corante AMe (i) ou EY (ii) no processo de adsorção em Cel (a-c) e Cel-Deta (d-f) em diferentes temperaturas e os ajustes não lineares utilizando os modelos de isothermas ..	80
Figura 30 - (i) Influência da concentração de NaCl (força iônica) no processo de adsorção do (a) VC e (b) AM em Cel ou Cel-AF. (ii) Influência da concentração de NaCl (força iônica) no processo de adsorção do corante (AMe ou EY) em (c) Cel e (d) Cel-Deta ..	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar de CHN para a Cel, Cel-AF e Cel-Deta	44
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos com os modelos de Pseudo-Primeira-Ordem, Pseudo-Segunda-Ordem e Elovich para adsorção do corante (VC ou AM) nos biopolímeros (Cel e Cel-AF).....	75
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos obtidos com os modelos de Pseudo-Primeira-Ordem, Pseudo-Segunda-Ordem e Elovich para adsorção do corante (AMe ou EY) nos biopolímeros (Cel e Cel-Deta)	76
Tabela 4 - Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do corante (VC ou AM) nos biopolímeros (Cel e Cel-AF).....	84
Tabela 5 - Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do corante (AMe ou EY) nos biopolímeros (Cel e Cel-Deta)	85

LISTA DE ABREVIATURAS

Cel: Celulose

AF: Anidrido ftálico

Cel-AF: Celulose modificada com anidrido ftálico

Deta: Dietilenotriamina

Cel-Deta: Celulose modificada com dietilenotriamina

IV-TF: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

RMN ¹³C: Ressonância magnética nuclear no estado sólido no núcleo do carbono-13

DRX: Difratomia de raios-X

TG: Termogravimetria

VC: Violeta cristal

AM: Azul de metileno

AMe: Alaranjado de metila

EY: Eosina Y

q_e: Quantidade adsorvida por grama de adsorvente

q_t: Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t

k₁: Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem

k₂: Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem

C_i: Concentração inicial do corante

C_f: Concentração final do corante

C_e: Concentração de equilíbrio do corante em solução

q_{mám}: quantidade máxima de adsorção teórica no equilíbrio

K_L: Constante de Langmuir

R_L: Fator de separação adimensional para a isoterma de Langmuir

K_f: Constante relacionada com a capacidade de adsorção para o modelo de Freundlich

n_f: Constante relacionada com a espontaneidade do processo de adsorção

b_T: Constante de Temkin

pH_{pcz}: Ponto de carga zero

R²: Coeficiente de correlação

T: Temperatura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2.1 Os corantes e o meio ambiente	18
2.2 Adsorção	19
2.2.1 Efeito da dosagem do adsorvente	20
2.2.2 Efeito do pH	21
2.2.3 Efeito do tempo de contato	22
2.2.4 Efeito da concentração inicial do corante em diferentes temperaturas	24
2.2.5 Efeito dos íons	28
2.3 Celulose ou materiais celulósicos quimicamente modificados	28
2.3.1 Esterificação	31
2.3.2 Eterificação	33
2.3.3 Oxidação	34
2.3.4 Fosfatação	35
2.3.5 Halogenação	35
3 OBJETIVOS	38
3.1 Objetivo geral	38
3.2 Objetivos específicos	38
4 PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 Materiais e reagentes	39
4.2 Modificação da celulose	39
4.3 Determinação dos grupos carboxílicos incorporados na celulose	39
4.4 Determinação dos grupos aminos incorporados na Cel-AF	40
4.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})	40
4.6 Adsorção de corante	41
4.6.1 Efeito da dosagem do adsorvente	41
4.6.2 Efeito do pH	41
4.6.3 Efeito do tempo de contato	41
4.6.4 Efeito da concentração inicial do corante em diferentes temperaturas	42
4.6.5 Efeito dos íons	42
4.7 Caracterização	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Caracterização	44

5.1.1	Análise elementar	44
5.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	46
5.1.3	Ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido.....	47
5.1.4	Difratometria de raios-X.....	49
5.1.5	Termogravimetria	50
5.1.6	Ponto de carga zero (pH_{pcz})	52
5.2	Adsorção de corante	53
5.2.1	Efeito da dosagem do adsorvente.....	53
5.2.2	Efeito do pH	55
5.2.3	Efeito do tempo de contato	71
5.2.4	Efeito da concentração inicial do corante em diferentes temperaturas	77
5.2.5	Efeito dos íons	86
6	CONCLUSÕES.....	88
	REFERÊNCIAS	89
	ANEXOS	98
	TRABALHOS PUBLICADOS NO DOUTORADO	98

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental provocada por contaminantes têm sido motivo de preocupação, visto que a legislação está cada vez mais rígida em relação aos limites de efluentes despejados no meio ambiente oriundo de processos industriais. Dentre os efluentes, podemos destacar os corantes catiônicos (QIAO *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2016) e aniônicos (SILVA *et al.*, 2013; SUBBAIAH; KIM, 2016) que representam um sério problema ambiental como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, uma vez que, em muitos casos, estas substâncias apresentam grande resistência à degradação química, fotoquímica ou biológica (CHAUDHURI *et al.*, 2016). Além disso, a poluição decorrente desta classe de compostos prejudica diversos processos bioquímicos dos seres vivos que são de fundamental importância para manutenção da vida na Terra, como o impedimento da fotossíntese em ambientes aquáticos (GONG *et al.*, 2006).

Os corantes são amplamente utilizados em indústrias de couro, têxtil, farmacêutica, cosmética, alimentícia, entre outras (HUANG *et al.*, 2011a). Neste contexto, estima-se que mais de 7×10^5 toneladas e cerca de 10000 tipos diferentes de corantes são produzidos anualmente no planeta Terra, sendo a maioria de origem sintética e de natureza tóxica que pode gerar ação teratogênico, mutagênico e carcinogênico para os organismos aquáticos e seres humanos (CHATTERJEE *et al.*, 2005; SUBBAIAH; KIM, 2016). Em geral, os corantes são empregados em processo de tingimento de roupas e tecidos, normalmente este processo envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes, produzindo águas residuais contendo esta classe de compostos orgânicos contribuindo para a poluição ambiental quando são despejados de forma inapropriada no meio ambiente (GUPTA; SUHAS, 2009; SALLEH *et al.*, 2011).

Diante do exposto, o tratamento prévio antes de serem descartados no meio ambiente e a remoção de corantes de águas residuais são medidas importantes para minimizar os diversos problemas decorrentes destes compostos (JIANG *et al.*, 2012; PEYDAYESH; RAHBAR-KELISHAMI, 2015). Diversos métodos são utilizados para remoção de corantes como a adsorção, coagulação, oxidação química, processo de separação por membrana, eletrodeposição, entre outros (YAGUB *et al.*, 2014). Entre as técnicas mencionadas, a adsorção surge como método promissor devido à flexibilidade, eficiência e reversibilidade (GE *et al.*, 2017; MARTINS *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2015). Assim, o desenvolvimento de novos adsorventes com alta capacidade de adsorção é de grande relevância contra o desafio da poluição ambiental mencionado (SILVA *et al.*, 2013).

A celulose e as suas formas modificadas surgem como uma nova classe de adsorventes versáteis para a remoção de poluentes em solução aquosa (BEZERRA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2012; SILVA FILHO *et al.*, 2011), uma vez que, este polímero possui uma grande quantidade de grupos hidroxilas, que podem se ligar a diversos grupos funcionais por meio de uma variedade de modificações químicas. Estas modificações químicas provocam a formação de ligações covalentes através da interação entre o agente modificador e os centros ativos da superfície sólida, onde a inserção de moléculas orgânicas, na superfície do suporte sólido, confere propriedades vantajosas e adicionais que diferem do suporte original (O'CONNELL *et al.*, 2008). Sendo assim, a incorporação de derivados de anidridos na celulose ou materiais celulósicos, destacando o maleíco (QIAO *et al.*, 2015), succínico (VIEIRA *et al.*, 2010) e ftálico (MELO *et al.*, 2010), possibilita a obtenção de uma matriz com grupos carboxílicos que podem ser utilizada na remoção de corantes catiônicos. E a matriz obtida pode ser utilizada em reação subsequente para a imobilização de moléculas que contém nitrogênio para obter um adsorvente com grupos aminos que pode ser utilizado na remoção de corante aniônico (JIN *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2013). Estes sítios podem interagir, em meio aquoso, com as moléculas de corantes, em que os processos interativos são definidos pela interface sólido/líquido.

Assim, neste trabalho foi desenvolvido a modificação da celulose com anidrido ftálico (Cel-AF) e com dietilenotriamina (Cel-Deta), sendo a celulose (Cel) e os materiais (Cel-AF e Cel-Deta) caracterizados por Análise elementar, IV-TF, RMN ¹³C, DRX, TG/DTG, determinação dos grupos carboxílicos (para a matriz Cel-AF) e aminos (para a matriz Cel-Deta), e utilizados na remoção de corantes catiônicos (violeta cristal (VC) e azul de metileno (AM)) e aniônicos (alaranjado de metila (AMe) e eosina Y (EY)) em meio aquoso, respectivamente, no qual foram avaliados os parâmetros que influenciam no processo de adsorção (Dosagem do adsorvente, pH, tempo, concentração, temperatura e força iônica). Por fim, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados com diferentes modelos físico-químicos de isothermas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Os corantes e o meio ambiente

Os corantes, mesmo em baixas concentrações ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), na água potável pode conferir uma cor significativa, o que pode torná-la impróprio para o consumo humano. Neste sentido, existe uma preocupação com estes compostos, pois eles são difíceis de degradação por apresentarem composições químicas variadas e por se tratar de substâncias com estruturas moleculares complexas que os tornam mais estáveis. Muitas indústrias, principalmente a têxtil, utilizam corantes para colorir seus produtos, e assim, produzem águas residuais contendo estes compostos, uma vez que, a maioria é solúvel em água e apenas uma pequena parte é absorvida pela fibra nos processos de tingimento. Os efluentes têxteis apresentam uma variedade destes compostos orgânicos, além de variadas substâncias tóxicas oriundas de tratamentos a qual os mesmos são submetidos para os mais diversos fins (SALLEH *et al.*, 2011; SOUZA; ROSADO, 2009).

Dentre os corantes utilizados neste setor industrial, podemos destacar os corantes catiônicos azul de metileno e o violeta cristal, que quando ingerido, pode causar efeitos negativos à saúde humana: náusea, vômito, diarreia, dores abdominais, fortes dores de cabeça, sudorese profusa, distúrbios mentais, aumento da frequência cardíaca, entre outros (FERREIRA *et al.*, 2015; PEYDAYESH; RAHBAR-KELISHAMI, 2015). E os aniônicos como o alaranjado de metila, que também pode ser enquadrado na classe dos azocorantes, quando entra na corrente sanguínea pode ser metabolizado por enzimas do fígado e de outros órgãos, acarretando na quebra da molécula do corante gerando subprodutos como aminas aromáticas que tem potencial causador do câncer nos seres humanos (MAZZO *et al.*, 2006). E o corante eosina Y que possui alta capacidade de absorção por células vermelhas do sangue, pode causar grave irritação na pele e nos olhos, e quando ingerido pode provocar vários efeitos adversos sobre órgãos vitais como os rins, fígado e pulmões (DEBNATH *et al.*, 2015; MITTAL *et al.*, 2013).

Águas residuais contendo corantes (VC, AM, AMe e EY) provenientes de diversos processos industriais, principalmente a indústria têxtil, podem afetar as pessoas de diversas formas como lavar roupa, tomar banho e beber. Como estas substâncias não são biodegradáveis e podem causar diversas doenças e distúrbios nos organismos vivos (SILVA *et al.*, 2013), algumas medidas estão sendo tomadas para melhorar a qualidade dessas águas poluídas com corantes, como o uso de técnicas para remoção dos mesmos, destacando a

oxidação, precipitação, floculação, fotodegradação, adsorção, filtração por membrana e eletrodeposição (DEMIRBAS, 2009; YAGUB *et al.*, 2014).

Entre todas as técnicas mencionadas, a adsorção é um dos métodos importante para remoção de corantes de meio aquoso (SONG *et al.*, 2017). Esta técnica oferece flexibilidade e uma grande vantagem deste método, quando comparado com os outros, é que em muitos casos o efluente tratado poderá ser reutilizado, livre de calor, odor e principalmente toxicidade. Além disso, a adsorção na maioria das vezes é um processo reversível, e a regeneração do adsorvente é possível gerando assim uma grande economia operacional. No entanto, alguns adsorventes são limitados por causa da baixa capacidade reacional, sendo relevante o desenvolvimento de novas matrizes com alta capacidade de adsorção (QIAO *et al.*, 2015).

2.2 Adsorção

A técnica de adsorção tem sido objeto de estudo por diversos grupos de pesquisa, com a finalidade de minimizar os impactos ambientais causados pelas mais diversas indústrias. Este método pode realizar separações que seriam difíceis empregando técnicas convencionais, como destilação, absorção (gás-líquido) e até mesmo em sistemas de membrana (KNAEBEL, 2009). A adsorção é eficiente para a remoção de diversos tipos de poluentes em solução aquosa e com ela é possível atender as mais diversas legislações ambientais, por exemplo, as resoluções CONAMA nº 357/2005 e 430/2011, que normatizam a emissão de poluentes em corpos hídricos brasileiros.

As resoluções não estabelecem concentrações para o parâmetro cor, mas o lançamento de resíduos não pode alterar a característica original do “corpo receptor”, ou seja, visualmente não poderá causar modificação no mesmo. Desta forma, é importante salientar que mesmo em baixas concentrações, os corantes podem se tornar perceptíveis e causam diversos problemas, conforme fora relatado anteriormente. Sendo de suma importância a utilização da adsorção para ajudar no tratamento de águas residuais contendo estas substâncias, no entanto, é relevante compreendermos os princípios desta técnica de remoção de poluentes.

A adsorção é um processo de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. O material constituinte da fase fluida a ser atraído para a superfície sólida é chamado *adsorbato* ou *adsorbato*, e o material sólido no qual o adsorbato se acumula, de *adsorvente* ou *adsorbente* (RUTHVEN, 1984). Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser

classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, normalmente resultando em uma reação química. Isso pode resultar essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984).

Outra característica da adsorção química é a especificidade, ou seja, só pode ocorrer em certos sítios ativos da matriz, ao passo que a adsorção física é inespecífica, pois pode ocorrer em toda a superfície do adsorvente. Ambos os processos de adsorção, após a formação da primeira camada pode haver a formação de outras sobrepostas, e à medida que o número de camadas aumenta, a força de adsorção diminui (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SHAW, 1975). Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e/ou química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam no processo de adsorção como a natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais. Sobre as condições operacionais, podemos destacar a dosagem do adsorvente, pH, tempo de contato, concentração inicial do corante, temperatura e força iônica (SALLEH *et al.*, 2011; YAGUB *et al.*, 2014). Estes parâmetros ajudam na interpretação do meio em que ocorre um processo de adsorção em estudo.

2.2.1 Efeito da dosagem do adsorvente

O estudo da massa do adsorvente no processo de adsorção revela a “dose” necessária da matriz que pode ser utilizada no processo de remoção do contaminante em meio aquoso, sendo fundamental do ponto de vista econômico. Analisando este parâmetro, o corante é o reagente limitante e este estudo pode ser realizado adicionando um determinado volume de corante com concentração conhecida em uma série de massas diferentes do adsorvente (SILVA *et al.*, 2012).

Normalmente, a quantidade de adsorção do adsorbato aumenta com o aumento da massa do adsorvente, isto porque o número de sítios de sorção na superfície adsorvente irá aumentar com o aumento da massa do adsorvente, resultando no aumento da porcentagem do poluente removida da solução. Em contrapartida, aumento da massa do adsorvente pode favorecer na formação de aglomerados dificultando o processo de adsorção (HUANG *et al.*, 2011a, b; YAO *et al.*, 2011).

2.2.2 Efeito do pH

O estudo do pH, que pode ser definido como a medida de acidez ou basicidade de um sistema, é importante no processo de adsorção de corantes em meio aquoso, uma vez que, este parâmetro influencia na distribuição das espécies químicas do corante em solução e na carga da superfície do adsorvente. Normalmente, na solução de pH básico, a superfície adsorvente aparece carregada negativamente. Como resultado, aumenta adsorção de corantes catiônicos e diminuem a de aniônicos. Em contraste, uma solução de pH ácido, a superfície do adsorvente aparece carregada positivamente, o que resulta no aumento da adsorção de corantes aniônicos em relação a de catiônicos (ÖZCAN *et al.*, 2007).

No entanto, para saber em quais pHs a superfície da matriz adsorvente encontra-se negativa ou positiva, é importante a determinação do pH no qual a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{pcz}). A partir deste, pode-se verificar a faixa de pH em que a superfície adsorvente pode liberar ou reter prótons da solução, conseqüentemente, em pH maior que o pH_{pcz} , a superfície do adsorvente libera prótons para o meio e pH menor pH_{pcz} , retém prótons do meio (SAVOVA *et al.*, 2003). Outro ponto a ser analisado, é a(s) espécie(s) do corante predominate no pH estudado, uma vez que, o processo de adsorção é mais favorecido quando as cargas do adsorbato e do adsorvente são opostas para ocorrer interações eletrostáticas, caso contrário, o processo de adsorção é comprometido, pois ocorrerá repulsões (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005).

Com base no pH_{pcz} da matriz adsorvente e o pH do processo de adsorção, pode-se avaliar o comportamento do adsorbato e do adsorvente no sistema. Desta forma, é possível propor mecanismos para o processo de adsorção elucidando as formas de interação entre adsorvente/adsorbato. A fixação do efluente no adsorvente pode ser basicamente de quatro tipos de interação (iônica, covalente, Van der Waals e ligação de hidrogênio) e depende da natureza do sistema adsorvente/adsorbato.

É importante destacar que alguns artigos da literatura não relatam o mecanismo do processo de adsorção, apenas expõe uma explicação geral correlacionando o efeito do pH e o pH_{pcz} . Desta forma, o estudo do pH, sendo um dos parâmetros mais importantes na remoção de corantes, precisa ser abordado com informações que possam dar sustentação e melhor compreensão do processo de adsorção em estudo. Uma dessas informações, é colocar os espectros do corante em cada pH estudado, pois o pH pode alterar a estrutura do corante e, conseqüentemente, ocorre mudança no comprimento de onda de máxima absorção diferindo do comprimento de onda em que foi construído a curva de calibração, comprometendo as análises e os resultados obtidos. Outra, verificar o comportamento, na faixa de pH avaliado,

do corante e dos sítios ativos da matriz adsorvente que podem ser responsáveis pelo processo de adsorção.

2.2.3 Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo está relacionado com a cinética de adsorção que estuda a velocidade do efluente adsorvido pelo adsorvente. Esta velocidade depende de algumas características do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular e solubilidade), do adsorvente (natureza da matriz e estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). Essa cinética de adsorção é de fundamental importância no estudo do tratamento de águas contendo efluentes porque determina o tempo de equilíbrio em que ocorre o processo de adsorção. No entanto, o equilíbrio não é imediato, uma vez que, as moléculas são transferidas da solução aquosa para a parte externa da superfície, passam pelos poros até atingir a parte interna da superfície da matriz adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O estudo da cinética de adsorção é útil para avaliar a etapa determinante do processo que pode estar diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorbato e possibilita o planejamento do emprego do material como adsorvente em uma futura remoção de efluente em escala industrial. Contudo, para ajudar a compreender o mecanismo e a etapa que determina o processo de adsorção em estudo, vários modelos cinéticos lineares e não lineares têm sido desenvolvidos para examinar os resultados obtidos experimentalmente. Entre os modelos, normalmente são empregados com maior frequência o de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1898) e o pseudo-segunda-ordem (HO; MCKAY, 1998), mas quando os resultados não se ajustam a nenhum desses modelos, podem-se utilizar outros, como o modelo de Elovich (AHARONI; TOMPKINS, 1970). Neste trabalho, foi abordado ajustes não lineares utilizando os modelos supramencionados.

Para o ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira-ordem, desenvolvido por Lagergren, utiliza-se a Equação na forma não linear (1) e linear (2):

$$q_t = q_{e,cal} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

$$\ln(q_{e,exp} - q_t) = \ln q_{e,cal} - k_1 t \quad (2)$$

sendo $q_{e,exp}$ ou $q_{e,cal}$ (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente, q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min) e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN *et al.*, 1898).

O ajuste utilizando o modelo de pseudo-segunda-ordem, desenvolvido por Ho e Mckay, pode ser feito utilizando a Equação não linear (3) e Equação linear tipo 1 (4), tipo 2 (5), tipo 3 (6) e tipo 4 (7). Através deste modelo é possível determinar a velocidade inicial de adsorção, h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), quando $t = 0$, utilizando a Equação (8):

$$q_t = \frac{k_2 q_{e,cal}^2 t}{1 + q_{e,cal} k_2 t} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2} + \frac{1}{q_{e,cal}} t \quad (4)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_{e,cal}} + \frac{1}{k_2 q_{e,cal}^2 t} \quad (5)$$

$$q_t = q_{e,cal} - \frac{q_t}{k_2 q_{e,cal} t} \quad (6)$$

$$\frac{q_t}{t} = k_2 q_{e,cal}^2 - k_2 q_{e,cal} q_t \quad (7)$$

$$h = k_2 q_{e,cal}^2 \quad (8)$$

sendo q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (HO; McKAY, 1998).

O modelo de Elovich, representado pela Equação na forma não linear (9) e linear (10), é adequado para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas e com diferentes energias de ativação no processo de quimissorção:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (9)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (10)$$

sendo q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (min), β (g mg^{-1}) é a constante de adsorção relacionada com o grau de cobertura da superfície do adsorvente e a energia de ativação do processo de quimissorção e α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é constante de velocidade inicial de adsorção (AHARONI; TOMPKINS, 1970).

Diferentemente do modelo de Elovich, os modelos pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem podem ser utilizados para sistemas homogêneos e heterogêneos. O modelo de Lagergren é baseado no princípio que a etapa determinante do processo de adsorção precede a difusão superficial e o modelo de Ho e McKay relata que a etapa limitante do processo é a quimissorção. Além disso, no caso de interações eletrostáticas no processo de adsorção, o primeiro modelo relata que a interação é essencialmente de caráter físico, para o segundo modelo, é de caráter químico. A maioria dos estudos sobre adsorção, o modelo cinético que melhor descreve o processo de remoção de corantes é o de pseudo-segunda-ordem, como observado no estudo desenvolvido por Salleh e outros (2011). Normalmente, o modelo de melhor ajuste pode ser selecionado com base nos valores do coeficiente de correlação (R^2).

2.2.4 Efeito da concentração inicial do corante em diferentes temperaturas

O efeito da concentração inicial do corante é um fator relevante para compreender o equilíbrio de adsorção, que é alcançado quando as moléculas ou íons do adsorbato fluem do meio aquoso para superfície da matriz adsorvente até a concentração final do corante (C_f , mg L^{-1}) na fase líquida permanecer constante. Normalmente, este equilíbrio é observado a partir de uma isoterma de adsorção que pode ser obtida através de ensaios de batelada em temperatura constante, no qual uma massa da matriz adsorvente (m , g) é colocada em um determinado volume (V , L) de várias soluções com concentração inicial (C_i , mg L^{-1}) diferentes do adsorbato. Desta maneira, a quantidade de remoção (q_e , mg g^{-1}) do corante pode ser determinada utilizando a Equação (11) (RUTHVEN, 1984; SILVA *et al.*, 2013).

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (11)$$

A quantidade de remoção na matriz adsorvente depende da concentração inicial do adsorbato, uma vez que, este efeito está relacionado com a relação entre a concentração do

adsorbato e os sítios disponíveis sobre a superfície adsorvente. Geralmente, a porcentagem de remoção do efluente diminui com um aumento da concentração inicial, este fato pode ser devido à saturação dos sítios ativos disponíveis na superfície adsorvente. A uma concentração baixa, haverá sítios ativos desocupados sobre a superfície adsorvente, e quando aumenta a concentração do adsorbato, vai ocasionar na falta de sítios ativos no adsorvente necessário para interação com o adsorbato. Este fato está relacionado com o aumento da concentração inicial do efluente que acarreta no aumento da quantidade de moléculas ou íons competindo pela matriz adsorvente (BULUT; AYDIN, 2006).

O estudo do efeito da concentração inicial do corante pode ser realizado em diferentes temperaturas para verificar o efeito da temperatura no processo de adsorção, através deste experimento pode-se prever qualitativamente se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico. Geralmente, se a capacidade de adsorção da matriz adsorvente aumenta com o aumento da temperatura, o processo de adsorção é endotérmico. Isto pode ser devido ao aumento da mobilidade do adsorbato e um aumento no número de locais ativos no material adsorvente com o aumento da temperatura. Por outro lado, o aumento da temperatura pode diminuir as forças de interação entre o adsorbato e os sítios ativos na superfície adsorvente, como resultado da diminuição da capacidade de adsorção. A diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que a adsorção é um processo exotérmico (MORADI, 2011).

As isotermas de adsorção podem ser representadas graficamente relacionando a quantidade removida com a concentração da solução em equilíbrio com o adsorvente. Desta forma, numerosos modelos empíricos lineares e não lineares têm sido desenvolvidos para descrever o processo de adsorção, destacando o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940), os quais permitem prever a capacidade máxima de adsorção teórica (modelo de Langmuir) do material utilizado para a remoção do contaminante e o fato destes modelos serem mais simples devido apresentarem dois parâmetros a ser determinados. Neste trabalho, foi abordado ajustes não lineares utilizando esses modelos. Assim como nos modelos cinéticos, normalmente, o modelo de melhor ajuste pode ser selecionado com base nos valores do coeficiente de correlação (R^2).

O modelo de Langmuir é utilizado para compreender a adsorção em monocamada em superfícies homogêneas. Este modelo relata que a superfície possui sítios com energia uniforme e que adsorção é localizada, ou seja, ocorrem em sítios previamente definidos. O ajuste dos dados experimentais a este modelo pode ser feito utilizando a Equação não linear

(12) e Equação linear tipo 1 (13), tipo 2 (14), tipo 3 (15) e tipo 4 (16). Os parâmetros da Equação de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido pela Equação (17), podendo assim, avaliar a forma da isoterma e a espontaneidade do processo de adsorção. Quando o valor de $R_L > 1$ (processo de adsorção não favorável), $R_L = 1$ (processo de adsorção linear), $0 < R_L < 1$ (processo de adsorção favorável) e $R_L = 0$ (processo de adsorção irreversível).

$$q_e = \frac{K_L q_{máx} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (12)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} K_L} + \frac{C_e}{q_{máx}} \quad (13)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{máx}} + \frac{1}{K_L q_{máx} C_e} \quad (14)$$

$$q_e = q_{máx} - \frac{q_e}{K_L C_e} \quad (15)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_{máx} - K_L q_e \quad (16)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

sendo q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do corante em solução, $q_{máx}$ (mg g^{-1}) é a quantidade máxima de adsorção teórica no equilíbrio e K_L (L mg^{-1}) é constante de Langmuir (LANGMUIR, 1916).

O modelo de Freundlich é empregado para compreender a adsorção, exclusivamente de natureza física, em multicamadas em superfícies heterogêneas. Este modelo considera que os sítios ativos da superfície possuem uma distribuição exponencial de energia, ou seja, os sítios possuem energias diferentes de adsorção. O ajuste dos dados experimentais utilizando o modelo Freundlich, pode ser avaliado utilizando a Equação na forma não linear (18) e linear (19):

$$q_e = K_f C_e^{(1/n_f)} \quad (18)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (19)$$

sendo q_e e C_e têm o mesmo significado da equação de Langmuir, K_f ($L g^{-1}$) é uma constante relacionada com a capacidade de adsorção e n_f é uma constante relacionada com a intensidade de adsorção e a espontaneidade da adsorção, quando este valor é maior que 1 (FREUNDLICH, 1906).

O modelo de Temkin relata que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorbente diminui linearmente em função do recobrimento, devido às interações adsorbato-adsorbato, e a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energia. Este modelo considera o sistema próximo ao proposto por Langmuir. O ajuste dos dados experimentais utilizando este modelo pode ser avaliado utilizando a Equação na forma não linear (20) e linear (21):

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (20)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (21)$$

sendo q_e e C_e têm o mesmo significado da equação de Langmuir, T (K) é a temperatura, R ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$) é a constante dos gases, A_T ($L mg^{-1}$) e b_T ($J mol^{-1}$) são as constantes de isoterma e Temkin, respectivamente (TEMKIN; PYZHEV, 1940).

Os modelos de isotermas podem não fornecer informações suficientes para explicar o fenômeno de adsorção como um todo, mas correlacionando com os parâmetros que influenciam no processo de adsorção, podem ajudar a interpretar empiricamente o processo de adsorção. Sendo assim, a maioria dos estudos sobre adsorção de corantes em meio aquoso, o modelo que melhor descreve o processo de remoção é o de Langmuir, conforme pode ser observado no estudo desenvolvido por Yagub e outros (2014).

2.2.5 Efeito dos íons

As águas residuais podem ter íons que compromete ou melhora a capacidade de adsorção do efluente em certa matriz adsorvente. Desta forma, é pertinente avaliar a influência de íons (força iônica) em solução no processo de remoção do adsorbato. Normalmente, o estudo da força iônica é realizado com adição de sal (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, CaCl₂, entre outros) em diferentes concentrações no sistema adsorvente/adsorbato com uma massa fixa de adsorvente e uma concentração inicial fixa do adsorbato (BEZERRA *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2016).

A presença de um sal na solução do corante pode ter dois efeitos opostos. Primeiro, íons do sal podem competir com as espécies iônicas do corante para neutralizar a carga superficial do adsorvente, diminuindo a adsorção do corante na matriz. Segundo, a adição de sal a solução pode diminuir a dissociação do corante e/ou favorecer a agregação das moléculas de corante, dificultando o processo de adsorção. Por outro lado, se o adsorvente possuir uma estrutura molecular que possa permitir que os íons e o adsorbato possam mover para dentro e para fora da estrutura do material ocasionando a troca iônica no processo de adsorção, a remoção do corante pode aumentar ou diminuir dependendo do grau de competição entre os íons e o adsorbato pelos os sítios ativos da matriz adsorvente (MOHAMMADI *et al.*, 2011).

2.3 Celulose ou materiais celulósicos quimicamente modificados

A adsorção sendo um método eficiente para ser utilizado no tratamento de águas residuais contendo corantes, ocasionou uma busca constante por materiais renováveis e que possuem baixa toxicidade, bem como técnicas para melhorar as propriedades dos materiais já existentes. Neste sentido, a celulose ou materiais celulósicos surge como material alternativo para remoção destes compostos orgânicos em solução aquosa.

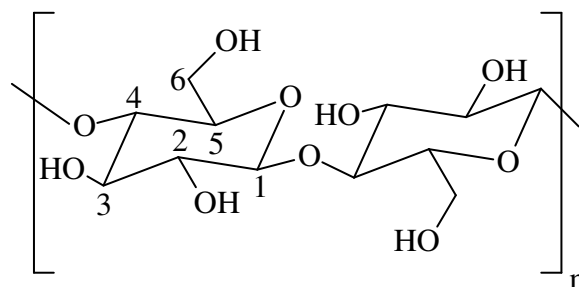
A celulose é um polímero orgânico renovável mais abundante do planeta Terra, que pode ser encontrado em vegetais, algas e bactérias. A estrutura molecular da celulose (Figura 1) é constituída por 10000-15000 meros (depende da origem da celulose) de β -D-glicopiranosose que estão unidas covalentemente por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$. Cada monômero deste polissacarídeo contém três grupos hidroxilas livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, que tende a formar ligações de hidrogênio (intermoleculares e intramoleculares) que são extremamente relevantes para as propriedades do biopolímero (por exemplo, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade). Normalmente, as ligações intermoleculares ocorrem entre grupos hidroxilas de cadeias adjacentes e são responsáveis pela formação da estrutura

supramolecular. Por outro lado, as ligações intramoleculares são ligações que conferem rigidez e ocorrem entre grupos hidroxila de uma mesma cadeia (KLEMM *et al.*, 2005; MOON *et al.*, 2011).

A efetividade das ligações de hidrogênio e a orientação das cadeias na estrutura da celulose são responsáveis pela formação de diferentes polimorfos (tipo I, II, III e IV) (MOON *et al.*, 2011; ZUGENMAIER, 2001). Dentre os tipos de celulose, a celulose I (celulose nativa) é a única encontrada na natureza. A celulose II pode ser obtida a partir da celulose I por meio da merceirização, em que a celulose é tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) em condições específicas, e dependendo da concentração da solução de NaOH, da temperatura e da agitação mecânica, é possível converter a celulose I em várias formas álcali cristalinas. Estas formas serão convertidas em “hidrato de celulose” durante a lavagem, e em celulose II através da secagem (KLEMM *et al.*, 2005).

Por outro lado, a celulose III pode ser obtida através do tratamento da celulose com amônia líquida (- 80 °C) ou várias aminas (WADA *et al.*, 2006), seguido da remoção destes reagentes. Neste caso, pode ser formado o polimorfo tipo III_I ou III_{II} quando o material de partida é a celulose I ou II, respectivamente. A celulose III (III_I ou III_{II}) quando submetida ao tratamento com glicerol a 260 °C (WADA *et al.*, 2004) seguido pela remoção deste reagente pode formar a celulose IV (IV_I ou IV_{II}), repetitivamente. É importante destacar que normalmente as subclasses dos polimorfos III e IV podem ser convertidas para as celulosas originais, ou seja, o material de partida (ZUGENMAIER, 2001).

Figura 1 - Estrutura molecular da celulose



Fonte: KLEMM *et al.*, 2005

A celulose tipo I e II são os polimorfos mais estudados, sendo a orientação paralela (tipo I) e antiparalela (tipo II) das cadeias do biopolímero uma diferença entre estas formas. É importante enfatizar que normalmente o termo paralelo é usado quando as cadeias de celulose

estão dispostas de tal modo que as ligações $\beta(1-4)$ -glicosídicas estão todas na mesma direção, enquanto que o termo antiparalelo é utilizado quando o sentido das ligações $\beta(1-4)$ -glicosídicas das cadeias de celulose estão alternadas. A maior estabilidade da celulose tipo II em relação a tipo I é devido às ligações de hidrogênio ser mais fortes na orientação antiparalela (STIPANOVIC; SARKO, 1976; YOUSSEF *et al.*, 2010).

A celulose nativa possui duas formas ($I\alpha$ e $I\beta$) que podem ser distinguidas através da característica da célula unitária, que consiste no arranjo geométrico que se repete nos eixos principais da estrutura cristalina para formar o volume total do cristal. A celulose $I\alpha$ apresenta uma célula unitária triclinica (parâmetros de rede: $a = 6,717 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 10,40 \text{ \AA}$, $\alpha = 118,1^\circ$, $\beta = 114,8^\circ$ e $\gamma = 80,37^\circ$) que possui apenas uma cadeia de celulose. A celulose $I\beta$ possui cela unitária monoclinica (parâmetros de rede: $a = 7,784 \text{ \AA}$, $b = 8,201 \text{ \AA}$, $c = 10,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 96,5^\circ$) contendo duas cadeias de celulose. A relação entre as quantidades das duas formas depende da fonte de celulose, sendo celulose bacteriana e de parede celular de algumas algas predominantemente do tipo $I\alpha$, enquanto que celulosas de algodão e madeira são em geral do tipo $I\beta$ (MOON *et al.*, 2011; NISHIYAMA *et al.*, 2002). Tem sido sugerido que a existência de ligações de hidrogênio mais fracas na celulose $I\alpha$ seja responsável pela menor estabilidade dessa estrutura em relação à celulose $I\beta$ (NISHIYAMA *et al.*, 2002).

Os polimorfos e mais precisamente a celulose I (tipo de celulose que foi utilizada neste trabalho) desperta atenção pela reatividade dos grupos hidroxilas que estão numa posição ideal, sendo a hidroxila primária no carbono 6 (C6) bem mais reativa que as hidroxilas secundárias (C2 e C3). Apesar da reatividade das hidroxilas depender consideravelmente dos reagentes e das condições de reação, a hidroxila presente no carbono 3, ainda é menos reativa. Assim, as hidroxilas da celulose possuem a seguinte ordem de reatividade: $C6 > C2 > C3$. Além disso, as propriedades deste material podem estar relacionadas com o grau de cristalinidade, sendo absorção de água mais favorecida nas zonas amorfas em comparação com as cristalinas e que as hidroxilas, que possuem influência na cristalinidade, podem formar ligações de hidrogênio (inter e intramoleculares) e ligações com moléculas de água (MARTIN *et al.*, 1999).

A presença de um elevado percentual de grupos hidroxilas na celulose e materiais celulósicos possibilita inúmeras modificações que pode ser plenamente justificada com o intuito de melhorar suas propriedades, como tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, como para prevenir a dissolução do biopolímero, quando o mesmo se encontra em soluções ácidas ou para aumentar a reatividade e a sua seletividade na capacidade de sorção de vários corantes em meio aquoso. Pode-se obter um grande número de

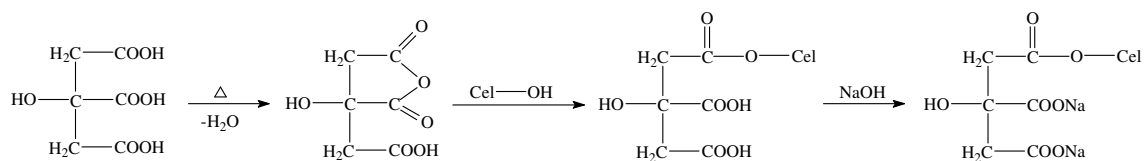
derivados através da imobilização de novos grupos funcionais na cadeia polimérica da celulose ou materiais celulósicos, para atingir as finalidades desejadas. Nessa operação, podem ser feitas várias reações de modificação, dentre as quais se destacam as reações que formam ésteres (esterificação), éter (eterificação), reações de oxidação, halogenação, entre outras (O'CONNELL *et al.*, 2008; HOKKANEN *et al.*, 2016).

2.3.1 Esterificação

Os ésteres de celulose são formados a partir da reação da celulose com ácidos orgânicos (WIN, 1996), anidridos (VIEIRA *et al.*, 2010) ou cloretos de ácidos (YAN *et al.*, 2011). Na síntese utilizando ácidos orgânicos, pode-se destacar a modificação da celulose ou material celulósico com ácido cítrico. Quando aquecido, o ácido cítrico desidrata originando um anidrido que pode reagir com a hidroxila da celulose para formar uma ligação éster (WIN, 1996).

Gong e outros (2006) utilizaram palha de arroz, que é um caule lignocelulósico que contém celulose (37,4%), hemi-celulose (44,9%), lignina (4,9%) e cinzas (13,1%), após tratamento, na reação com ácido cítrico na proporção de 1:12 (palha:ácido, m/V), durante 30 min sob agitação. Posteriormente, o material obtido foi colocado na solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) numa proporção adequada durante 60 min sob agitação, seguida de lavagem com água destilada para remover excesso de base e seco a 323 K até um peso constante. O esquema do processo de síntese é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Reação da celulose de palha de arroz e ácido cítrico



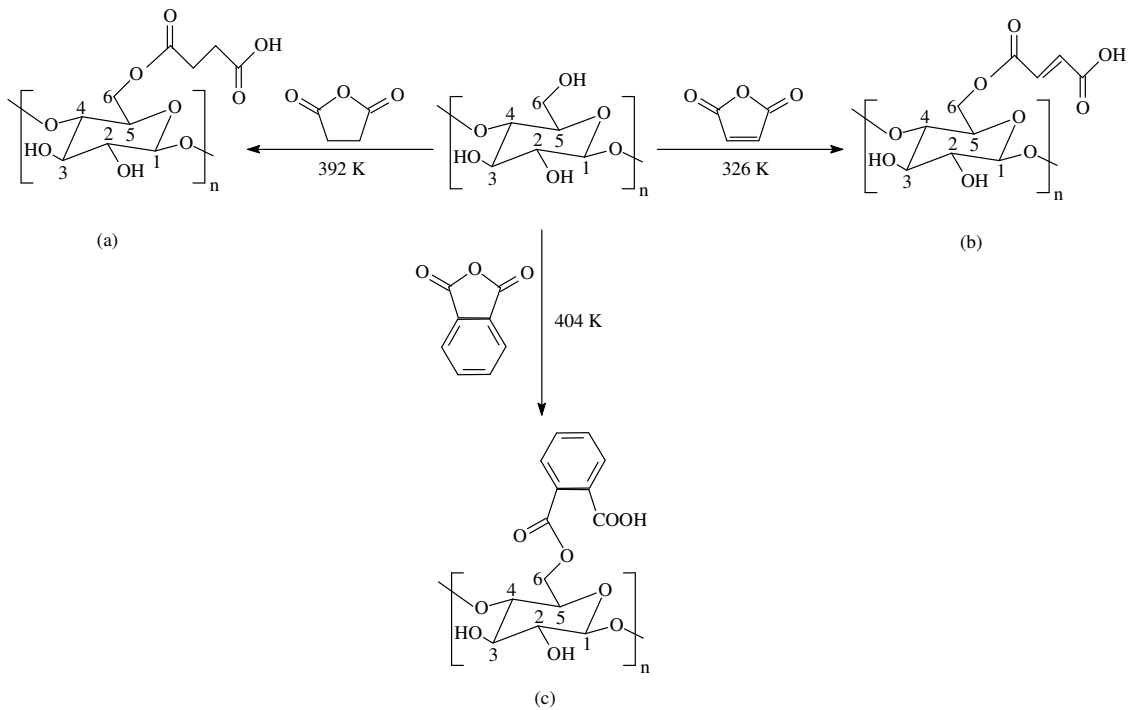
Fonte: GONG *et al.*, 2006

A modificação da celulose ou material celulósico com anidridos (maleico, succínico ou ftálico) para formação de ésteres de celulose pode ocorrer em diferentes meios reacionais (ZHOU *et al.*, 2012; CHADLIA *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2007). No entanto, a literatura relata um método simples desenvolvido por Vieira e outros (2010) que consiste em reagir, na ausência de solvente ou catalisador, a celulose com anidrido (razão 1:10, m/m) na temperatura

de fusão deste, sendo que a reação ocorre durante 20 min e pode ser interrompida adicionando DMA. O esquema reacional do processo de síntese é mostrado na Figura 3.

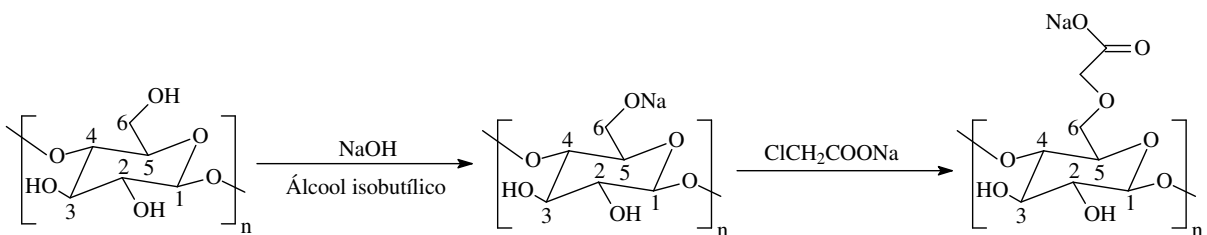
Outro processo de síntese para formação de ésteres na estrutura da celulose é a carboximetilação da celulose, que é uma modificação que passa por duas etapas e pode ser acompanhada de reação indesejável (KARATAS; ARSLAN, 2016; YASAR *et al.*, 2007). Karatas & Arslan (2016) desenvolveram uma rota de síntese em que na primeira etapa (I) consiste na ativação da celulose com NaOH na presença de um solvente orgânico. E na segunda etapa (II), reação da celulose ativada com cloroacetato de sódio. O esquema reacional do processo de síntese é mostrado na Figura 4.

Figura 3 - Celulose ou material celulósico modificado com anidrido (a) succínico (b) maleico e (c) ftálico



Fonte: VIEIRA *et al.*, 2010

Figura 4 - Esquema de preparação da carboximetil celulose (CMC)



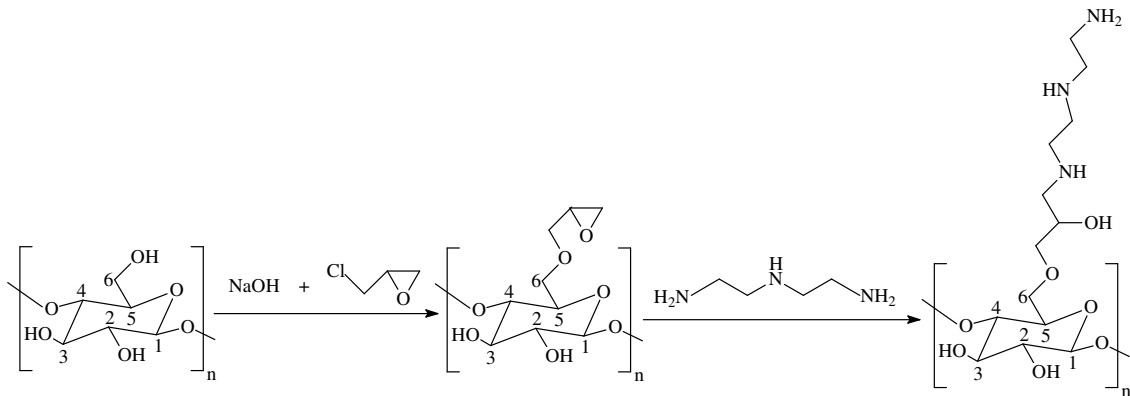
Fonte: KARATAS; ARSLAN, 2016

2.3.2 Eterificação

A reação da celulose ou material celulósico com óxido de etileno ou epóxidos constituem a principal rota de síntese para a formação de um éter na estrutura da celulose (MARTIN *et al.*, 1999; O'CONNELL *et al.*, 2008). Normalmente, esta reação é etapa intermediária para reações subsequentes no intuito de incorporar no biopolímero moléculas que contêm centros básicos, os quais aumentam as propriedades adsorventes da matriz (GUO *et al.*, 2014; SHEN *et al.*, 2009). Dentre as moléculas que possuem epóxido, chama a atenção a epícloridrina devido à presença do cloro em sua estrutura, pois os halogênios são bons grupos de saída, sendo a ordem: cloro > bromo > iodo > fluor (SILVA *et al.*, 2013).

CAO e outros (2014) modificaram a celulose da casca de noz com dietilenotriamina, tendo como etapa intermediária a reação da celulose com epícloridrina, o material obtido foi denominado casca de noz modificada. Esta reação ocorreu quando o material celulósico foi colocado para reagir com epícloridrina em meio básico, durante 30 min a 313 K. Em seguida, o material modificado com epícloridrina foi colocado para reagir com dietilenotriamina, com agitação durante 60 min a 338 K. O esquema reacional do processo de síntese é mostrado na Figura 5.

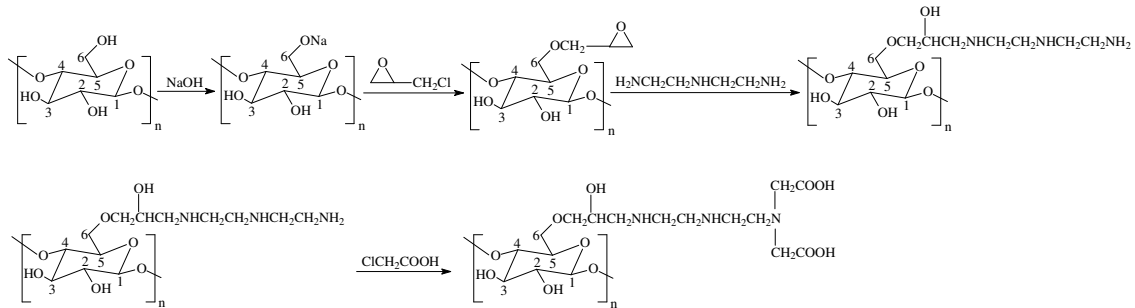
Figura 5 - Esquema da modificação da celulose de casca de noz com dietilenotriamina



Fonte: CAO *et al.*, 2014

Guo e outros (2014) utilizaram o bambu, que contém celulose (45-52%), lignina (22-30%) e pentosano (17-25%), após tratamento com NaOH, na reação com epícloridrina. Posteriormente, o material modificado com epícloridrina reagiu com dietilenotriamina, e em seguida, foi incorporado grupos carboxílicos, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema reacional de imobilização de grupos carboxílicos na celulose do bamboo



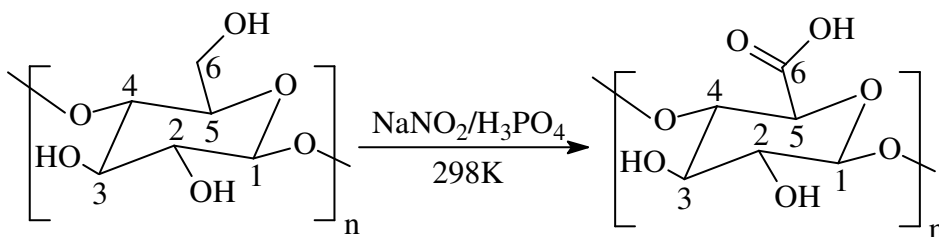
Fonte: GUO *et al.*, 2014

2.3.3 Oxidação

Uma forma interessante de modificar quimicamente a celulose ou material celulósico é através da oxidação dos grupos hidroxilas. Dependendo do agente oxidante usado, pode acarretar mudanças na cristalinidade do biopolímero e alterações significativas nas propriedades físicas e químicas do material (ISOBE *et al.*, 2013). Por exemplo, a reação da celulose com periodato de sódio, oxida seletivamente os grupos hidroxilas nos carbonos 2 e 3 do polímero (COSERI *et al.*, 2013). O hipoclorito/brometo (NOOY *et al.*, 1995), $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3\text{-NaNO}_2$ (KUMAR; YANG, 2002), $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_3/\text{NaNO}_2$ (NOOY *et al.*, 1997) e $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$ (ANDERSSON *et al.*, 1990) são utilizados na oxidação da celulose que ocorre preferencialmente no carbono 6 da matriz polimérica (MARTINS *et al.*, 2017).

Martins e outros (2017) utilizaram bagaço de cana-de-açúcar (que contém 40-50% de celulose, 25-30% de hemicelulose e 20-25% de lignina) ou celulose para reagir com H_3PO_4 e NaNO_2 a 298 K otimizando as condições de síntese (tempo, volume de H_3PO_4 e massa de NaNO_2). A reação de oxidação é mostrada na Figura 7.

Figura 7 - Reação de oxidação da celulose (Cox)

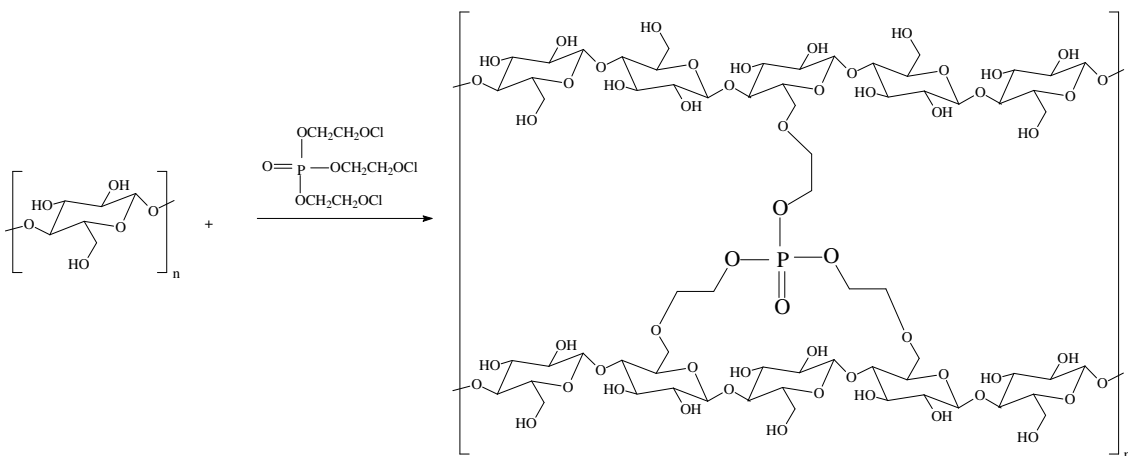


Fonte: MARTINS *et al.*, 2017

2.3.4 Fosfatação

Muitos métodos para a fosforilação da celulose têm sido explorados, principalmente os que estão relacionados com as reações dos grupos hidroxilas livres nas posições C2, C3 e C6 ou por deslocamento de um grupo éster ou éter já presente no biopolímero celulose. A síntese dos derivados fosfatados da celulose tem sido realizada em vários solventes (dimetilsulfóxido (DMSO)-metilamina, DMAc-LiCl, SO₃-triethylamina, ácido fórmico, ácido trifluoroacético, N,N-dimetilformamida (DMF)-N₂O₂, paraformaldeído, trimetilclorosilano-DMF e ureia fundida) com diversos compostos contendo fósforo (ácidos fosfórico e fosfínico, oxiácidos de fósforo, pentóxido de fósforo, amidofosfatos, cloroetilfosfato, entre outros (KOKOL *et al.*, 2015). No entanto, a literatura relata um método simples desenvolvido por Silva e outros (2016) que consiste em reagir, na ausência dos solventes mencionados, a celulose com cloroetilfosfato sob agitação durante 4 h a 368 K. O esquema reacional da fosforilação da celulose é mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Reação da celulose com cloroetilfosfato



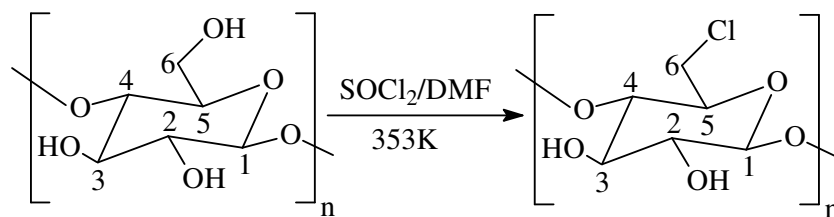
Fonte: SILVA *et al.*, 2016

2.3.5 Halogenação

A celulose apresenta em sua estrutura um grande número de hidroxilas em sua superfície, como já foi mencionado, que analogamente aos álcoois simples, não apresentam reatividade suficiente para algumas reações de forma direta. Assim, a halogenação, é uma rota pela qual o halogênio é incorporado na celulose através de uma reação de substituição nucleofílica, preferencialmente na hidroxila primária (presente no carbono 6), aumentando a reatividade da celulose (O'CONNELL *et al.*, 2008; HOKKANEN *et al.*, 2016). Esta reação é mais favorecida com a utilização de agentes clorantes, sendo o cloreto de tionila o precursor

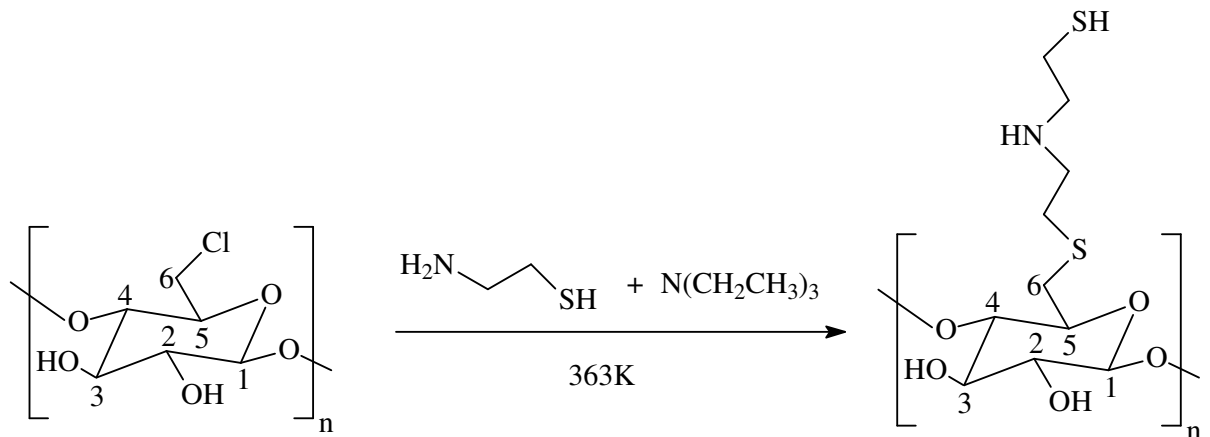
mais útil, seguido de oxicloreto de fosforila, N-cloro-succinimida e cloreto de tosila, cujos procedimentos experimentais ocorrem através das rotas heterogêneas ou homogêneas. Os solventes utilizados para essa cloração são os mais diversos como: N, N'- dimetilacetamida (DMA), N, N'- dimetilformamida (DMF), piridina e xileno (SILVA *et al.*, 2013). Silva Filho e outros (2006) desenvolveram uma rota de síntese de cloração da celulose com cloreto de tionila na presença de N,N'-dimetilformamida (DMF) a 353 K, sendo o esquema reacional do processo de modificação mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Reação de cloração da celulose com cloreto de tionila

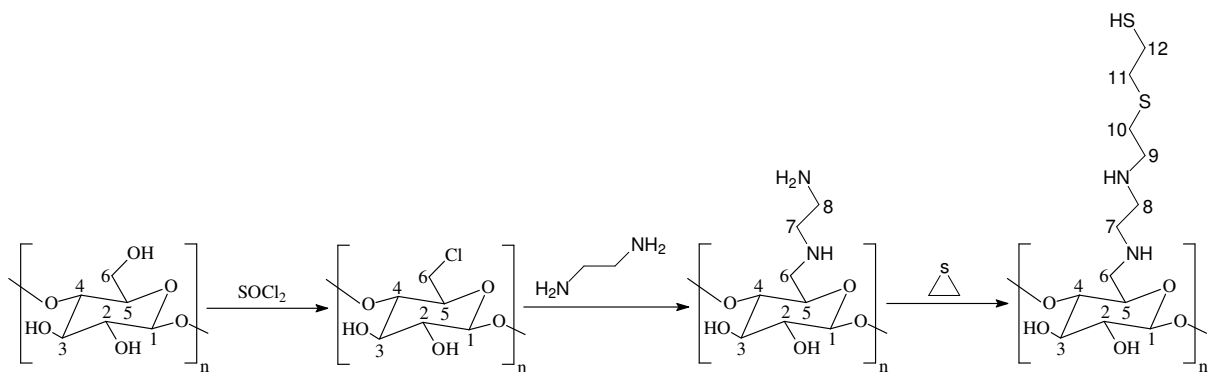


Fonte: SILVA FILHO *et al.*, 2006

Assim como a reação da celulose com epiclorigrina é etapa intermediária para reações posteriores no intuito de incorporar moléculas orgânicas na estrutura do biopolímero. A celulose clorada, através de uma reação de halogenação, vem sendo utilizada para esta finalidade devido a grande reatividade da matriz modificada com agente clorante. Por exemplo, a Figura 10 mostra a reação da celulose clorada com aminoetanotiol desenvolvida por Silva e outros (2013), que ocorreu com grau de substituição de 2:1 de enxofre e nitrogênio, respectivamente, sendo favorecida a uma temperatura de 363 K durante 4 h e com a utilização de trietilamina para remover o excesso de HCl formado. Outra reação que foi desenvolvida por Silva Filho e outros (2013), esquema reacional mostrado na Figura 10, importante para obtenção da celulose com centros básicos nitrogenados e sulfurados, utilizando como etapa intermediária a halogenação da celulose com cloreto de tionila, é reagir a celulose clorada com etilenodiamina seguida da reação com etilenosulfeto, no qual o grau de substituição foi de 1:1 de nitrogênio e enxofre, repetitivamente.

Figura 10 - Reação da celulose clorada com aminoetanotiol

Fonte: SILVA *et al.*, 2013

Figura 11 - Esquema de imobilização de etilenodiamina e etenosulfeto na superfície da celulose

Fonte: SILVA FILHO *et al.*, 2013

Diante do exposto, pode-se observar que na celulose ou materiais celulósicos podem ocorrer diversas reações químicas que os tornam mais atraente do ponto de vista da aplicação. Tendo em vista, que estas reações incorporam no biopolímero grupos funcionais que pode conferir propriedades adsorventes superiores ao material de partida, por exemplo, grupos carboxílicos e fosfatos (podem interagir facilmente com corantes catiônicos), aminos e tióis (podem interagir facilmente com corantes aniônicos), consequentemente, pode favorecer o processo de remoção destes em solução aquosa.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Modificar quimicamente a superfície da celulose e aplicar a celulose e derivados na remoção de corantes catiônicos (violeta cristal e azul de metileno) e aniônicos (alaranjado de metila e eosina Y) em solução aquosa.

3.2 Objetivos específicos

- Modificar a superfície da celulose com anidrido ftálico e avaliar as propriedades adsorventes da matriz obtida;
- Incorporar a molécula dietilenotriamina na superfície da celulose quimicamente modificada com anidrido ftálico e verificar as propriedades adsorventes do material obtido;
- Caracterizar a celulose e os materiais modificados por diferentes técnicas (Análise elementar, IV-TF, RMN ^{13}C , DRX e TG/DTG);
- Avaliar os parâmetros (dosagem do adsorvente, pH, tempo de contato, concentração, temperatura e força iônica) que influenciam no processo de remoção de corante em solução aquosa;
- Propor mecanismos de interações adsorvente/adsorbato no processo de remoção de corante;
- Ajustar os dados obtidos experimentalmente com modelos físico-químicos de isotermas;

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

Celulose microcristalina (Fagron), Anidrido ftálico (Isofar), Dietilenotriamina (Sigma-Aldrich), acetona (Vetec), ácido clorídrico (Dinâmica), hidróxido de sódio (Dinâmica), nitrato de potássio (Química moderna Ind.), cloreto de sódio (Dinâmica), corante violeta cristal (Vetec, CI 42555), corante azul de metileno (Proquimios), corante alaranjado de metila (Vetec, CI 13025), corante eosina Y (Dinâmica, CI 45380) e água deionizada, todos com grau analítico, foram utilizados sem prévia purificação.

4.2 Modificação da celulose

A celulose contendo grupos carboxílicos foi obtida através da reação da celulose pura (Cel) com anidrido ftálico (AF), esta reação foi adaptada do método descrito por Melo e outros (2010). A celulose reagiu com anidrido ftálico (relação de 1:10 m/m) com agitação (150 rpm) à temperatura de fusão (405 ± 5 K) do anidrido durante 1 h na ausência de solvente, seguido de separação do sólido por centrifugação e lavagem deste com acetona e água deionizada, até pH neutro, para remover excesso de reagente e produtos indesejáveis. Posteriormente, o sólido foi seco em estufa durante 12 h a 333 K. O material final foi denominado Cel-AF.

Para a incorporação de moléculas dietilenotriamina na Cel-AF utilizando o método adaptado descrito por Subbaiah & Kim (2016). Foi colocado para reagir, na ausência de solvente, 1,0 g de Cel-AF com 20,0 mL de dietilenotriamina (Deta), a mistura reacional ficou em agitação (160 rpm) durante 4 h na temperatura de 343 K. Posteriormente, separação do sólido por centrifugação e lavagem do material com água deionizada até pH neutro, em seguida, o sólido foi seco em estufa durante 12 h a 333 K. O material final foi denominado Cel-Deta.

4.3 Determinação dos grupos carboxílicos incorporados na celulose

Os grupos carboxílicos incorporados na celulose foram determinados por retrotitulação. Para isso, 0,1 g da Cel-AF foi tratado com 100,0 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH durante 1 h sob agitação magnética constante. Posteriormente, o sólido foi separado por centrifugação e três alíquotas de 20,0 mL da solução foram tituladas com solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (MARTINS *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2013). A concentração de grupos carboxílicos foi calculada utilizando a Equação (22).

$$C_{COOH} = \frac{(C_{NaOH} \times V_{NaOH}) - (5 \times C_{HCl} \times V_{HCl})}{m} \quad (22)$$

sendo C_{NaOH} e C_{HCl} são as concentrações de hidróxido de sódio e ácido clorídrico (mol L^{-1}), V_{NaOH} e V_{HCl} são os volumes (L) de base inicial e ácido utilizado na titulação do excesso que não reagiu com NaOH e m (g) é a massa do material quimicamente modificado.

4.4 Determinação dos grupos aminos incorporados na Cel-AF

Os grupos aminos incorporados na Cel-AF foram determinados por retrotitulação. Para isso, 0,1 g da Cel-Deta foi tratado com 100,0 mL de solução 0,01 mol L^{-1} de HCl durante 1 h sob agitação magnética constante. Posteriormente, o sólido foi separado por centrifugação e três alíquotas de 20,0 mL da solução foram tituladas com solução 0,01 mol L^{-1} de NaOH (GURGEL; GIL, 2009). A concentração de grupos aminos foi calculada utilizando a Equação (23).

$$C_{NH,NH_2} = \frac{(C_{HCl} \times V_{HCl}) - (5 \times C_{NaOH} \times V_{NaOH})}{m} \quad (23)$$

sendo C_{HCl} e C_{NaOH} são as concentrações de ácido clorídrico e hidróxido de sódio (mol L^{-1}), V_{HCl} e V_{NaOH} são os volumes (L) de ácido inicial e base utilizado na titulação do excesso que não reagiu com HCl e m (g) é a massa do material quimicamente modificado.

4.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero das matrizes foi determinado através do método da adição de sólidos (SILVA *et al.*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2010). Foram adicionados 20,0 mL de solução 0,1 mol L^{-1} de KNO_3 em uma série de béqueres. O valor do pH da solução em cada recipiente foi ajustado com HCl (0,1 mol L^{-1}) e/ou NaOH (0,1 mol L^{-1}) para pH de 2,0 a 12,0, o pH inicial da solução, pH_i , foi medido. Em seguida, 20,0 mL de cada recipiente contendo KNO_3 ficou em contato com 20,0 mg da matriz Cel, Cel-AF ou Cel-Deta, a suspensão foi agitada (140 rpm) por 24 h na temperatura ambiente. Após este tempo, o valor do pH final da solução, pH_f , foi medido. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada, $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$, e plotado o gráfico de ΔpH em função de pH_i . O valor de pH_i com ΔpH igual a zero é chamado ponto de carga zero, pH_{pcz} , do material.

4.6 Adsorção de corante

4.6.1 Efeito da dosagem do adsorvente

Foi realizado o estudo da dosagem do adsorvente no processo de adsorção do corante catiônico (VC ou AM) e aniônico (AMe ou EY) na superfície das matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente. Para este estudo, realizado no melhor pH e tempo do processo de adsorção, 20,0 mL de solução 100,0 mg L⁻¹ do corante ficou em contato com diferentes massas (20,0 – 120,0 mg) da matriz. Este sistema foi mantido em agitação (140 rpm) na temperatura de 298 K. Após o tempo de equilíbrio, efetuou-se a centrifugação e determinou-se a concentração da solução do sobrenadante utilizando uma curva de calibração (KANG *et al.*, 2009; EL-SAYED, 2011). Neste experimento, a quantidade de corante retida, q_e (mg g⁻¹), no adsorvente foi calculada usando a Equação (11).

4.6.2 Efeito do pH

A influência do pH no processo de adsorção do corante catiônico (VC ou AM) utilizando as matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF), foi feito utilizando solução de concentração 100,0 mg L⁻¹ do corante na faixa de pH 2,0 a 10,0, pois em pH abaixo de 2,0, a solução do corante muda de coloração, e em pH acima de 10,0, ocorre formação de precipitado na solução. E na remoção dos corantes aniônicos utilizando os materiais (Cel e Cel-Deta), utilizou-se solução de concentração 100,0 mg L⁻¹ do corante na faixa de pH 4,0 a 12,0, 5,0 a 12,0 para o corante AMe e EY, respectivamente. Pois em pH abaixo de 4,0 (corante AMe) e abaixo de 5,0 (corante EY), ocorre alterações espectrais no comprimento de onda de máxima absorção destes corantes. Em seguida, 20,0 mL da solução do corante com pH na faixa citada, ficou em contato com 20,0 mg da matriz sob agitação (140 rpm) na temperatura de 298 K no melhor tempo do processo de adsorção para o corante (VC, AM, AMe ou EY), respectivamente. Após o tempo de equilíbrio, efetuou-se a centrifugação e determinou-se a concentração da solução do sobrenadante utilizando uma curva de calibração (CONSTANTIN *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2016). Neste experimento, a quantidade de corante retida, q_e (mg g⁻¹), no adsorvente foi calculada usando a Equação (11).

4.6.3 Efeito do tempo de contato

O estudo do tempo de contato foi realizado no melhor pH do processo de adsorção do corante catiônico (VC ou AM) e aniônico (AMe ou EY) na superfície das matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente. Para isso, 20,0 mL de solução 100,0 mg L⁻¹ do corante (VC, AM, AMe ou EY) ficou em contato com 20,0 mg do

adsorvente sob agitação (140 rpm), repetitivamente, na temperatura de 298 K em diferentes tempos na faixa de 0 a 240 min. Em seguida, após cada tempo, efetuou-se a centrifugação e determinou-se a concentração da solução do sobrenadante utilizando uma curva de calibração (SALEH *et al.*, 2014; ZANG *et al.*, 2014). Neste experimento, a quantidade de corante retida, q_e (mg g⁻¹) no adsorvente foi calculada usando a Equação (11). Os dados experimentais obtidos foram tratados com os modelos cinéticos discutidos na secção 2.2.3 para verificar a cinética e o mecanismo do processo de adsorção.

4.6.4 Efeito da concentração inicial do corante em diferentes temperaturas

No estudo da influência da concentração no processo de adsorção do corante catiônico (VC ou AM) e aniônico (AMe ou EY) na superfície das matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente, foi colocado em contato 20,0 mg da matriz com 20,0 mL de solução do corante em diferentes concentrações na faixa de 0 a 100,0 mg L⁻¹, no melhor pH e tempo do processo de adsorção. Este sistema foi mantido em agitação (140 rpm) em diferentes temperaturas (298, 308 e 318 K). Após o tempo de equilíbrio, efetuou-se a centrifugação e determinou-se a concentração da solução do sobrenadante utilizando uma curva de calibração (KUMARI *et al.*, 2016; QIAO *et al.*, 2015). Neste experimento, a quantidade de corante retida, q_e (mg g⁻¹), no adsorvente foi calculada usando a Equação (11). O ajuste dos dados experimentais das isotermas de concentração foi feito utilizando os modelos de isotermas discutidos na secção 2.2.4.

4.6.5 Efeito dos íons

Para avaliar a influência de íons em solução no processo de adsorção do corante catiônico (VC ou AM) e aniônico (AMe ou EY) na superfície das matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente, foram realizados experimentos de força iônica. Para isso, inicialmente 5,0 mL de solução de NaCl, variando a concentração deste sal (0 – 1,0 mol L⁻¹), foi adicionado em 20,0 mL de solução 100,0 mg L⁻¹ do corante. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para o melhor pH do processo de adsorção. Posteriormente, 20,0 mL da solução anterior ficou em contato com 20,0 mg da matriz adsorvente sob agitação (140 rpm) na temperatura 298 K. Após o tempo de equilíbrio, efetuou-se a centrifugação e determinou-se a concentração da solução do sobrenadante utilizando uma curva de calibração (BEZERRA *et al.*, 2016; MOHAMMADI *et al.*, 2011). Neste experimento, a quantidade de corante retida, q_e (mg g⁻¹), no adsorvente foi calculada usando a Equação (11).

4.7 Caracterização

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer 2400, series II.

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro FTIR Bomem, série MB, pelo método da pastilha em KBr com 1% de amostra, na região de 4000 a 400 cm^{-1} em modo de transmitância, 32 varreduras com resolução 4 cm^{-1} .

Os espectros de RMN ^{13}C de estado sólido foram obtidos pela técnica de polarização cruzada (CP) com rotação do ângulo mágico (MAS) em um espectrofotômetro Ascend III 400WB HD operando a 9.4T à temperatura ambiente. O tempo de relaxação utilizado foi de 2 s, tempo de contato 2 ms, uma frequência de rotação de 10 kHz e frequência de ressonância de 100,6 MHz.

A difração de Raios-X foi realizada utilizando um aparelho Shimadzu, modelo D600-XR A, com 2θ no intervalo de 5 a 50°. A velocidade de varredura foi de 5° min^{-1} , utilizando a fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 0,154 nm. O índice de cristalinidade (ICr) utilizando os dados de DRX, proposto pelo método Segal e outros (1959), foi determinado usando Equação (24):

$$ICr = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (24)$$

onde I_{002} é a intensidade da porção cristalina ($22^\circ < 2\theta < 23^\circ$) e I_{am} é a intensidade da porção amorfa ($18^\circ < 2\theta < 19^\circ$) (SEGAL *et al.*, 1959; JIN *et al.*, 2015).

A análise térmica (TG/DTG) foi realizada utilizando um instrumento Q600 V20.9 Build TA na faixa de temperatura 10-1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de argônio de 100,0 mL min^{-1} .

A concentração do corante violeta cristal, azul de metileno, eosina Y e alaranjado de metila foi quantificada usando um espectrofotômetro UV-Vis (Cary 60, Agilent Technologies) em comprimento de onda (λ) de 581, 665, 516 e 464 nm, respectivamente, a partir de uma curva de calibração para cada corante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

5.1.1 Análise elementar

Após as reações propostas para a obtenção das matrizes Cel-AF e Cel-Deta, estes materiais e a celulose pura foram caracterizados por análise elementar de CHN, conforme mostrado na Tabela 1. A partir dos resultados mostrados nesta Tabela, pode-se verificar que ocorreu um aumento significativo na porcentagem de carbono e uma diminuição significativa na porcentagem de hidrogênio na Cel-AF quando comparada com a celulose pura. Além disso, na determinação de grupos carboxílicos por retrotitulação, determinou-se $0,40 \pm 0,03$ e $3,56 \pm 0,10$ mmol g⁻¹ na Cel e Cel-AF, respectivamente. As diferenças mencionadas podem estar relacionadas com a incorporação de grupos carboxílicos na celulose pura, conforme esquema reacional proposto ilustrado na Figura 12. Os resultados de análise elementar e determinação dos grupos carboxílicos por retrotitulação corroboram com o percentual de $83 \pm 6\%$ obtido na síntese da Cel-AF.

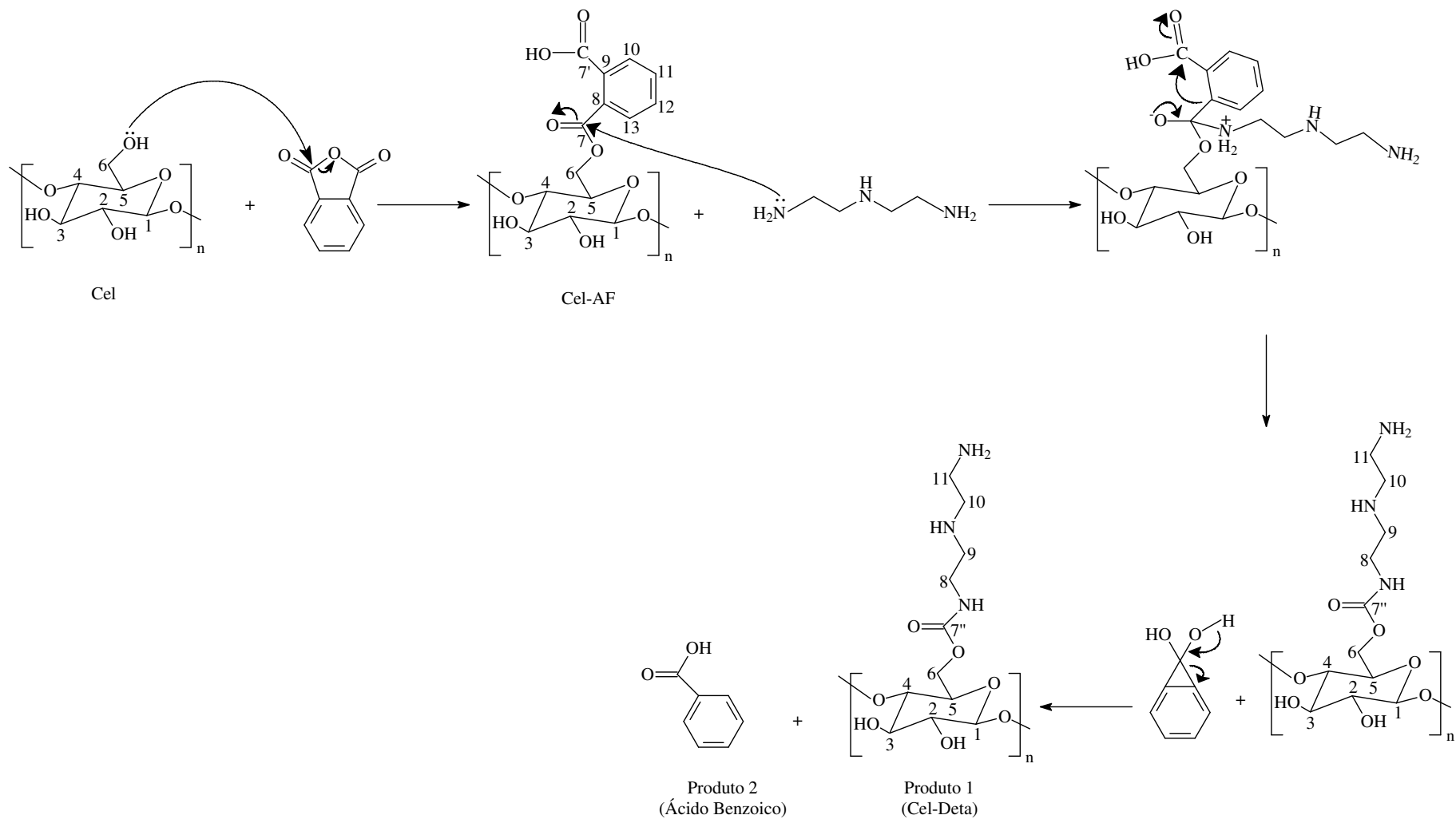
Na Tabela 1, pode-se observar que a Cel-Deta apresentou um percentual $7,77 \pm 0,03\%$ de nitrogênio, que corresponde a um grau de incorporação de $5,55 \pm 0,02$ mmol deste elemento por grama do material. Além disso, na determinação de grupos NH, NH₂ por retrotitulação, determinou-se $5,18 \pm 0,09$ mmol destes grupos por grama do material, o qual indica a possibilidade de grupos aminos na superfície da Cel-Deta. Os resultados apresentados corroboram com o percentual de $76,1 \pm 4,5\%$ obtido na síntese da Cel-Deta, conforme esquema reacional proposto ilustrado na Figura 12.

Tabela 1 - Análise elementar de CHN para a Cel, Cel-AF e Cel-Deta

Elemento	Cel		Cel-AF		Cel-Deta	
	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹
C	$41,47 \pm 0,15$	$34,56 \pm 0,12$	$46,14 \pm 0,05$	$38,45 \pm 0,04$	$35,52 \pm 0,71$	$29,60 \pm 0,59$
H	$6,27 \pm 0,11$	$62,67 \pm 1,08$	$5,69 \pm 0,08$	$56,90 \pm 0,85$	$7,52 \pm 0,15$	$75,20 \pm 1,50$
N	---	---	---	---	$7,77 \pm 0,03$	$5,55 \pm 0,02$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 12 - Esquema reacional do processo de síntese para a obtenção das matrizes Cel-AF e Cel-Deta



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

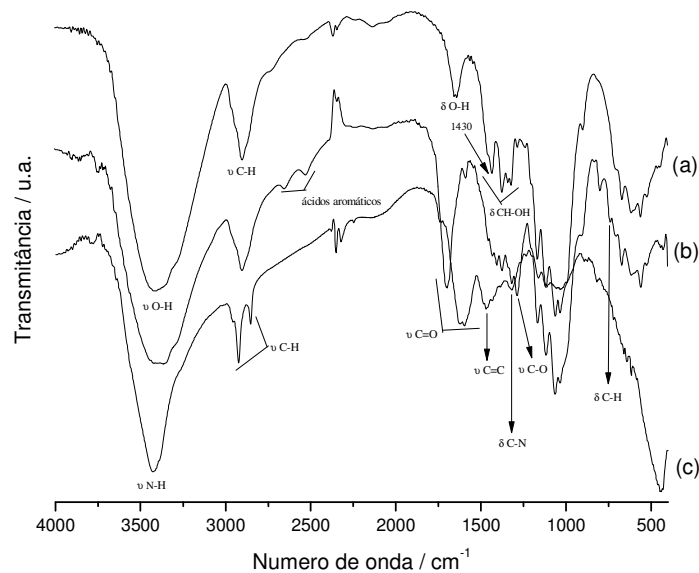
Os espectros de infravermelho da Cel, Cel-AF e Cel-Deta são mostrados na Figura 13. O biopolímero precursor na Figura 13(a) mostra a presença de grupos O-H devido à banda que aparece na região entre 3500 e 3200 cm^{-1} , que são vibrações referentes ao estiramento O-H da cadeia polimérica correspondente a $\nu\text{CH-OH}$ e $\nu\text{CH}_2\text{-OH}$. Outra vibração importante no espectro da celulose aparece na região entre 3000-2800 cm^{-1} , que é atribuída mais precisamente ao estiramento C-H de grupos metílicos e metilênicos. A banda em 1639 cm^{-1} corresponde à deformação dos grupos hidroxilas ($\delta\text{O-H}$) primários e secundários e as bandas na região entre 1500-1200 cm^{-1} correspondem à deformação dos grupos hidroxilas primários e secundários ($\delta\text{CH-OH}$). As bandas próximas a 1169, 1110 e 1058 cm^{-1} são referentes ao estiramento C-O-C de éter da ligação β -1,4-glicosídica e abaixo de 1000 cm^{-1} são atribuídas às absorções de grupos alcoólicos da cadeia polimérica (PAVIA *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2013; SILVA FILHO *et al.*, 2011).

Comparando o espectro da celulose pura (Cel) mostrado na Figura 13(a) e o espectro da Cel-AF mostrado na Figura 13(b), observam-se as bandas próximas de 2652 e 2500 cm^{-1} que correspondem aos dímeros de ácido carboxílico aromáticos, assim como em 1691 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do grupo carbonila ($\nu\text{C=O}$) de ácido e o aparecimento de banda em 1280 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-O de ésteres. A banda em 745 cm^{-1} é referente à deformação C-H fora do plano de orto-benzeno dissubstituído do grupo anidrido incorporado na estrutura do biopolímero. As mudanças das bandas em 1169, 1110 e 1058 cm^{-1} podem ser justificadas por uma mudança conformacional devido à presença do grupo modificador, que por ser volumoso distorcem a estrutura uniforme das cadeias de celulose, afetando a ligação β -1,4-glicosídica, mas sem rompê-la. A ausência de bandas em 1800 e 1850 cm^{-1} confirma que o material obtido está isento de anidrido ftálico que não reagiu (PAVIA *et al.*, 2009; ZHOU *et al.*, 2015).

Na Figura 13(c), que mostra o espectro de infravermelho da Cel-Deta, pode-se observar o aparecimento de uma nova banda próxima de 1330 cm^{-1} relacionada a deformação C-N ($\delta\text{C-N}$). Também é importante analisar o aparecimento de bandas próximas de 2925 e 2853 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico e simétrico de C-H de grupos CH_2 , diferente das bandas existentes antes da imobilização da Deta no biopolímero. Além disso, pode-se observar um estreitamento na banda de absorção próxima a 3400 cm^{-1} devido a sobreposição dos grupos hidroxilas e N-H de amida que aparecem nesta região. A diminuição de intensidade e o deslocamento para região de menor energia da banda de absorção referente ao estiramento da carbonila ($\nu\text{C=O}$) de 1691 cm^{-1} (Figura 13(b)) para 1625 cm^{-1} (Figura 13(c))

ocorreu devido a incorporação da molécula dietilenotriemina, e observa-se que no espectro da Cel-Deta desapareceu as bandas próximas de 2652 e 2500 cm^{-1} referentes a ácidos aromáticos, confirmando a proposta reacional da Figura 12 e que o material obtido está isento do produto 2 (ácido benzoico). Com base nas diferenças apresentadas, pode-se indicar claramente a ligação das moléculas dietilenotriamina na estrutura polimérica da matriz celulose (GURGEL; GIL, 2009; PAVIA *et al.*, 2009).

Figura 13 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier para Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c)



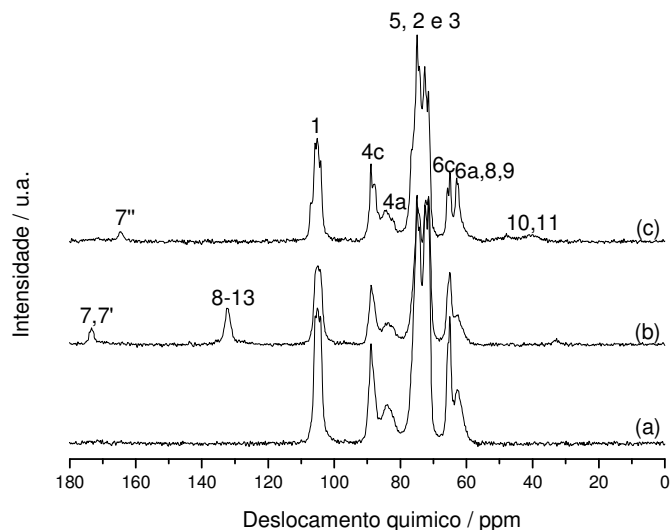
Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.3 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido

As alterações químicas na estrutura da celulose após a modificação com anidrido ftálico e depois com dietilenotriamina foram verificadas por RMN ^{13}C de acordo com os espectros mostrados na Figura 14. A celulose (Figura 14(a)) exibe sinais característicos em 105,1 (C1), 88,9 (C4c de celulose cristalina), 84,1 (C4a de celulose amorfa), 75,0 (C5), 72,5 (C2), 71,5 (C3), 65,3 (C6c de celulose cristalina) e 62,7 (C6a de celulose amorfa) ppm (LI *et al.*, 2011; SILVA FILHO *et al.*, 2013). A ftalação da celulose que obteve a matriz Cel-AF (Figura 14(b)) ocorreu com sucesso e foi evidenciada por dois sinais a 173,4 e 132,3 ppm atribuídos a grupos carbonilo (em ácido carboxílico e éster, C7' e C7, respectivamente) e carbonos no anel benzeno (C8-11), respectivamente (LI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2017).

A Figura 14(c) mostra o espectro de RMN ^{13}C de Cel-AF após a modificação com a molécula dietilenotriamina, no qual obteve a matriz Cel-Deta. O deslocamento do sinal de 173,4 para 164,6 ppm confirma a formação completa de grupos amida ($\text{C7}''$) conforme mostrado na Figura 12. Além disso, a intensidade do sinal a 65,3 (C6c de celulose cristalina) diminuiu após a formação de Cel-Deta, esse resultado confirma que a reação de modificação ocorre no carbono C6 do biopolímero. Além disso, o aumento do sinal a 62,7 ppm (C6a de celulose amorfa) em comparação com 65,3 ppm (C6c de celulose cristalina) sugere que, após todas as modificações, foi obtido carbono C6 menos cristalino ou mais amorfo (LI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2017). Vale ressaltar que os sinais atribuídos às cadeias alifáticas de grupos de dietilenotriamina podem ser pouco observados em 47,9 e 40,7 ppm (C10 e 11). Além disso, pode-se sugerir que o sinal a 62,7 ppm também é sobreposto com carbonos C8 e C9 da cadeia alifática (DEY *et al.*, 2008; GUERRA *et al.*, 2010). É importante observar que no espectro 14(c) ocorre o desaparecimento do sinal em 132,3 ppm relacionado a carbonos do anel aromático, corroborando com os resultados obtidos nas análises de IV-TF mostrando que o material obtido (Cel-Deta) está isento de ácido benzoico (produto 2 da Figura 12). Todos estes resultados confirmam o esquema reacional proposto na Figura 12 para a obtenção da matriz Cel-Deta.

Figura 14 - Espectros de RMN ^{13}C da Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c)



Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.4 Difractometria de raios-X

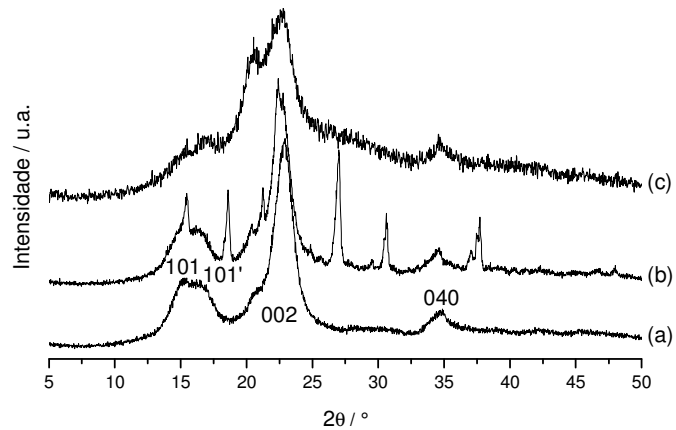
Na Figura 15, encontram-se os difratogramas de raios-X para a Cel, Cel-AF e Cel-Deta. Pode-se observar que a celulose utilizada apresenta picos distintos característicos de celulose microcristalina, $2\theta = 14,9^\circ$ (101) e $16,6^\circ$ (101') sobrepostos, $22,8^\circ$ (002) e $34,9^\circ$ (040). Comparando o difratograma da Cel e Cel-AF, observa-se o deslocamento do pico de $2\theta = 22,8^\circ$ (difratograma 15(a)) para $22,3^\circ$ (difratograma 15(b)) e o aparecimento do pico $2\theta = 18,5^\circ$ (difratograma 15(b)), estas alterações indicam que a reação proposta ocorreu na parte cristalina do material conforme observado em estudo semelhante a este (ZHOU *et al.*, 2015). É importante destacar alguns picos ($2\theta = 20,45^\circ$, $21,26^\circ$, $27,04^\circ$, $30,66^\circ$ e $37,65^\circ$) no difratograma da Cel-AF que pode estar relacionados com a capacidade de interação dos anéis aromáticos (interação aromático-aromático) em arranjo paralelo que leva a formação de estrutura desorganizada no biopolímero. Algumas evidências de tal estrutura foram detectadas no espectro de IV-TF (Figura 13(b)) atribuído às mudanças das bandas relacionadas com as ligações β -1,4-glicosídicas. Estas alterações são provavelmente atribuídas a distorções nas ligações éter alifáticas causadas pelo volumoso grupo modificador, bem como pelas tensões que estes propiciam na matriz do biopolímero (MELO *et al.*, 2010).

Comparando o difratograma da Cel-AF e Cel-Deta, observa-se no difratograma da Cel-Deta (Figura 15(c)) que alguns picos ($2\theta = 21,26^\circ$, $27,04^\circ$, $30,66^\circ$ e $37,65^\circ$) desapareceram quando comparado com o difratograma da Cel-AF (Figura 15(b)), este fato pode ser atribuído à modificação da matriz Cel-AF com a molécula dietilenotriamina, como mostrado nas análises de IV-TF e RMN ^{13}C , em que foi obtido um material que está isento de anéis aromáticos que possuem a capacidade de empilhamento-pi. Além disso, a molécula incorporada pode provocar deformações das ligações de hidrogênio do biopolímero, gerando um material com uma estrutura desorganizada, consequentemente, com redução da cristalinidade, corroborando com os resultados de RMN ^{13}C . Esta redução pode ser observada nos espectros de infravermelho (Figura 13), pois a redução da banda de absorção em 1430 cm^{-1} reflete na diminuição de cristalinidade do material obtido, conforme relatado no estudo do biopolímero celulose desenvolvido por Ciolacu e outros (2011).

A partir dos dados de DRX, obteve-se um ICr de 74,99%, 58,64% e 46,12% para Cel, Cel-AF e Cel-Deta, respectivamente. Esta redução no ICr da celulose, após as modificações químicas, corrobora com os resultados discutidos acima, pois a reação proposta ocorreu na parte cristalina do material, favorecendo a desorganização das cadeias mais externas e provavelmente a diminuição do tamanho das fibras, os quais provocam uma perturbação nas ligações inter e intramoleculares de hidrogênio gerando uma nova estrutura possivelmente

desorganizada, reduzindo assim, a cristalinidade do biopolímero (BEZERRA *et al.*, 2016; SILVA FILHO *et al.*, 2010).

Figura 15 - Difratomogramas de raios-X da Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c)



Fonte: Elaborado pelo autor

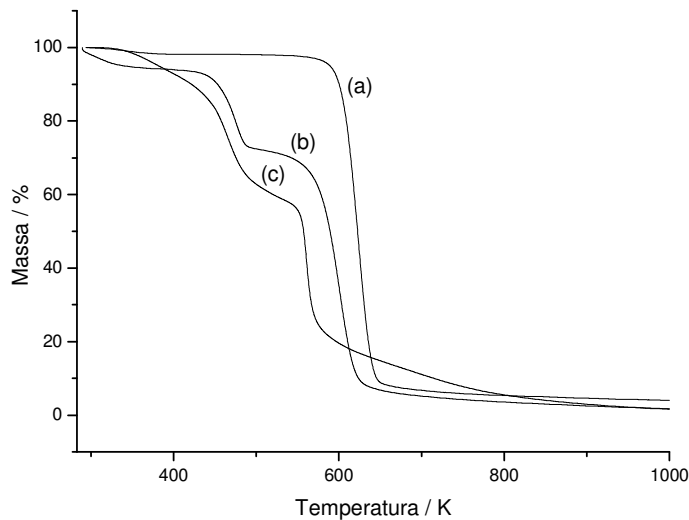
5.1.5 Termogravimetria

Na Figura 16(i), encontram-se as curvas termogravimétricas (TG) para a Cel, Cel-AF e Cel-Deta e, na Figura 16(ii), as derivadas (DTG). Pode-se observar a decomposição da celulose pura em praticamente um evento, na faixa de temperatura entre 536 e 687 K, correspondendo a uma perda de massa total de 91,76% correlacionada a condensação das hidroxilas dos carbonos 2 e 3, e a decomposição de estrutura orgânica da cadeia polimérica. Contudo, entre 298-414 K ocorre perda de massa de 1,76% que corresponde a perda de água fisissorvida. A decomposição da matriz (Cel-AF e Cel-Deta) ocorre em três eventos, porém, o primeiro não deve ser levado em consideração para fins de estabilidade térmica, uma vez que, está relacionado a perda de água fisissorvida, que ocorre entre 298-381 K para Cel-AF e 298-388 K para Cel-Deta, correspondendo a 4,07% e 5,55% em massa, respectivamente. O segundo evento relacionado com a perda de grupo funcional incorporado, ocorre entre 410-503 K com perda de massa de 21,35% para Cel-AF e entre 398-531 K com perda de massa de 33,95% para Cel-Deta. O terceiro evento relacionado com a cisão das unidades glicosídicas e a decomposição da estrutura orgânica da cadeia polimérica, ocorre entre 515-672 K com perda de massa de 65,55% para Cel-AF e entre 536-633 K com perda de massa de 41,85%

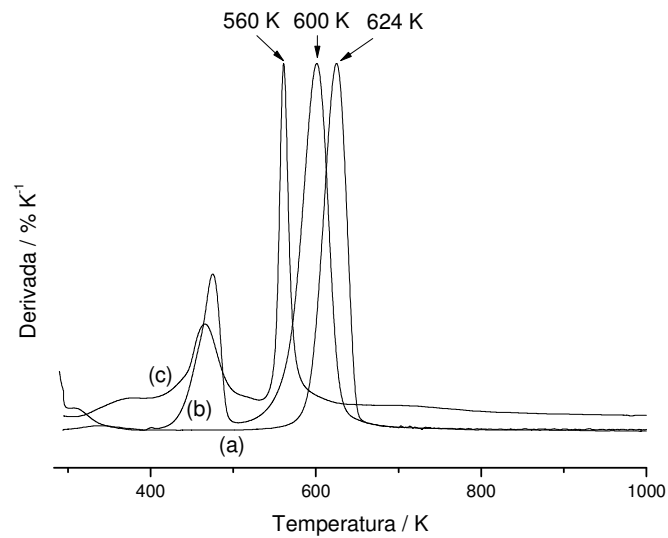
para Cel-Deta (QIAO *et al.*, 2015; SILVA FILHO *et al.*, 2011; RAMAIAH, 1970). As perdas de massas dos biopolímeros foram obtidas através da análise da DTG dos mesmos, conforme pode ser observado na Figura 16(ii).

Com base nas discussões, após a decomposição dos materiais, pode-se observar que a celulose modificada, seja qual for à rota, possui uma quantidade de massa residual superior a do material de partida, sendo a ordem de decomposição: Cel-Deta < Cel-AF < Cel. No entanto, na Figura 16(ii), é possível verificar que a temperatura máxima de decomposição para os materiais sintetizados foram ligeiramente menores que a temperatura na qual a celulose microcristalina se degrada. Esta diminuição à resistência térmica pode estar relacionado com a diminuição da cristalinidade após as modificações, que provocou mudança na estrutura organizacional dos biopolímeros obtidos comparado com material precursor (SILVA FILHO *et al.*, 2010).

Figura 16 - (i) Curvas termogravimétricas e (ii) derivada da Cel (a), Cel-AF (b) e Cel-Deta (c)



(i)



(ii)

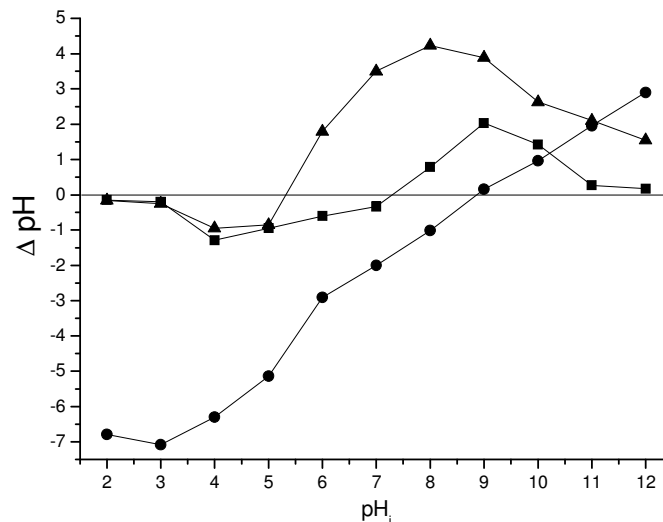
Fonte: Elaborado pelo autor

5.1.6 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A Figura 17 mostra o gráfico do potencial de carga zero das matrizes adsorventes, o qual mostra o comportamento da carga da superfície da Cel, Cel-AF e Cel-Deta. Como se observa, em pHs baixos, ocorre retenção de prótons pelos materiais, acarretando no aumento do valor do pH_f até pH_i próximo de 4,0 para a Cel e Cel-AF, e 3,0 para Cel-Deta. A partir daí essa retenção diminui gradativamente até pH_i próximo de 7,30 para a Cel, 5,30 para Cel-AF e 8,87 para Cel-Deta, em que as cargas positivas e negativas são equivalentes. Este é o ponto de carga zero, pH_{pcz} , que corresponde ao valor onde a curva intercepta o ponto no qual a variação do pH é nula. Após este ponto, a superfície dos materiais começa a liberar prótons para o meio, e conseqüentemente, ocorre a diminuição do valor de pH_f . Esse processo ocorre até em torno de pH_i 9,0 para Cel, 8,0 para Cel-AF e 12,0 para Cel-Deta. A partir deste, para as matrizes (Cel e Cel-AF), começa novamente a atração de prótons pela superfície dos materiais, aumentando o pH do meio (SILVA *et al.*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2010). A diferença do pH_{pcz} e o comportamento das matrizes (Cel, Cel-AF e Cel-Deta) em diferentes pHs, pode estar relacionado com a incorporação da molécula anidrido ftálico e a molécula dietilenotriamina no biopolímero celulose que gerou uma superfície com grupos carboxílicos (Cel-AF) e aminos (Cel-Deta), respectivamente, que podem alterar o balanço de carga no material precursor, e conseqüentemente, as propriedades de adsorção. Por exemplo, a matriz Cel-AF pode adsorver corante catiônicos devido a facilidade de desprotonação dos grupos

carboxílicos e a matriz Cel-Deta pode adsorver corante aniônicos em uma ampla faixa de pH devido a facilidade de protonação dos grupos aminos. Estes resultados confirmam que o pH do meio pode influenciar na superfície dos biopolímeros, ou seja, os íons (H^+ ou OH^-) presentes, em solução, podem interagir com os sítios ativos dos biopolímeros, alterando, assim, o balanço de cargas dos mesmos.

Figura 17 - Potencial de carga de zero da matriz Cel (- ■ -), Cel-AF (- ▲ -) e Cel-Deta (- ● -)



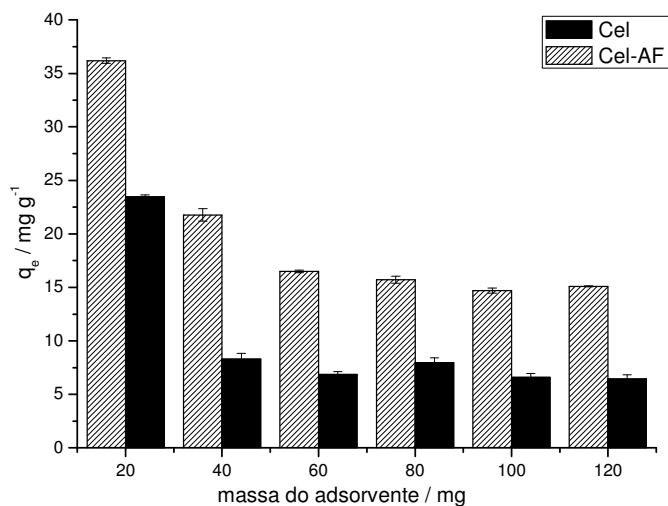
Fonte: Elaborado pelo autor

5.2 Adsorção de corante

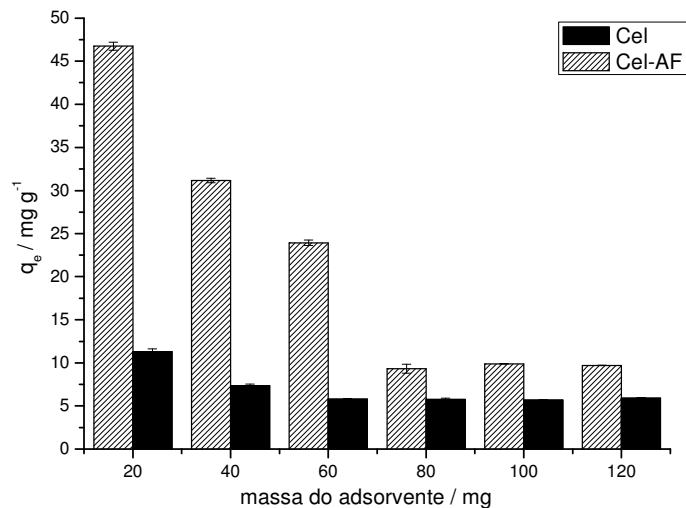
5.2.1 Efeito da dosagem do adsorvente

A Figura 18 mostra a influência da massa das matrizes adsorventes no processo de adsorção de corante em meio aquoso, pode-se observar a diminuição da quantidade de remoção do corante (VC ou AM) e (AMe ou EY) nas matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente, obedecendo a Equação (11), pois o valor de q_e diminui com a redução da razão adsorbato/adsorvente. Desta forma, o sistema com menor quantidade de massa do adsorvente será o que ocorre a maior capacidade de adsorção do corante, uma vez que, o aumento da massa do adsorvente pode favorecer na formação de aglomerados dificultando o processo de adsorção, comportamento semelhante fora observado em estudos semelhantes (HUANG *et al.*, 2011a, b; HAN *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2011).

Figura 18 - (i) Influência da massa do adsorvente no processo de adsorção do (a) VC e (b) AM em Cel ou Cel-AF. (ii) Influência da massa do adsorvente no processo de adsorção do corante (AMe ou EY) em (c) Cel e (d) Cel-Deta

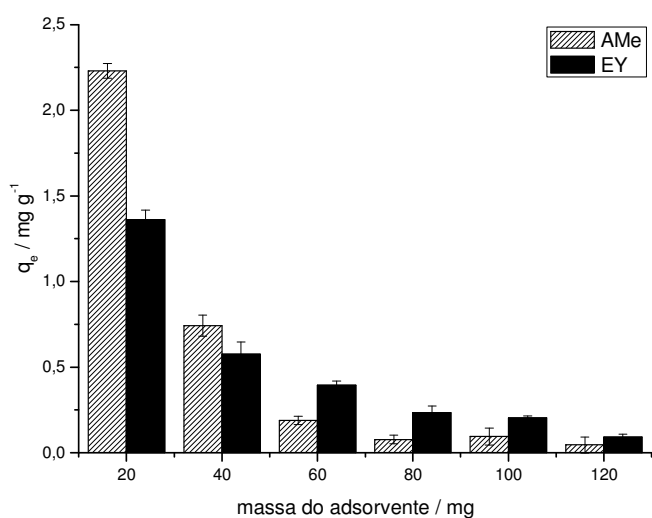


(a)

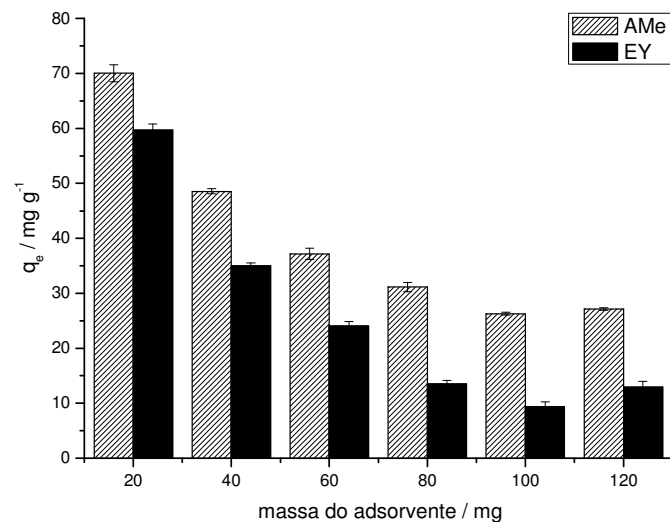


(b)

(i)



(c)



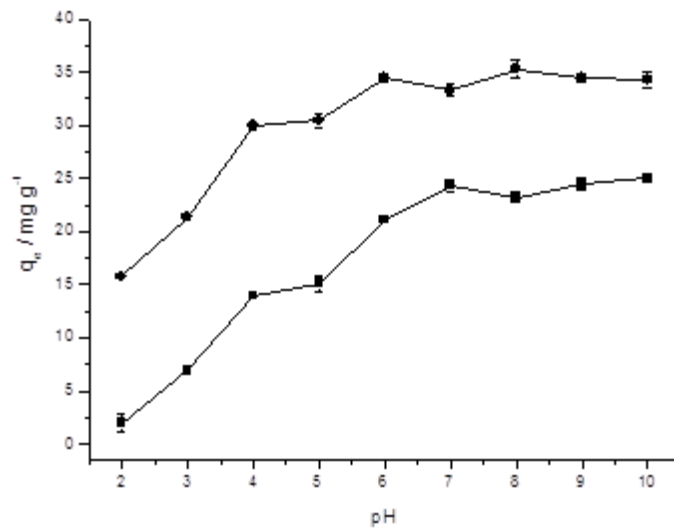
(d)

(ii)

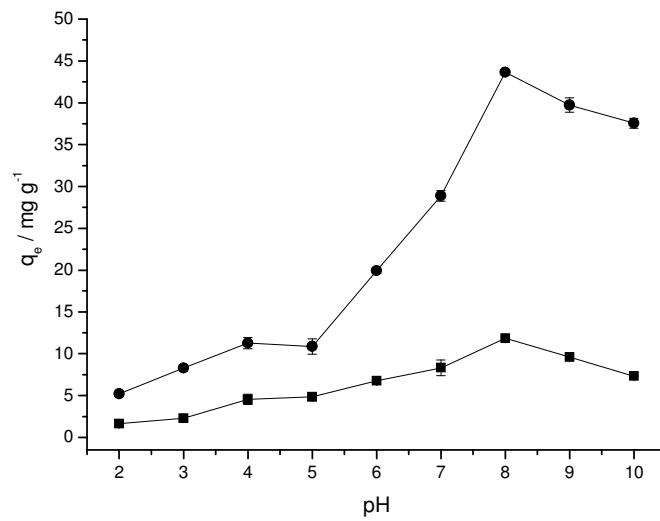
5.2.2 Efeito do pH

O estudo da influência do pH na adsorção do corante violeta cristal (Figura 19(i)) e azul de metileno (Figura 19(ii)) na superfície da Cel ou Cel-AF, mostra que para a celulose pura, a capacidade de adsorção do VC permanece praticamente constante a partir do pH 7,0, e para a Cel-AF, a partir do pH 6,0, fato também observado em estudo semelhante (QIAO *et al.*, 2015). A adsorção do AM na celulose pura e modificada, a maior capacidade de adsorção foi em pH 8,0, conforme foi observado em estudos semelhantes (KUMAR *et al.*, 2005; ZHOU *et al.*, 2012). Por conseguinte, estes pHs foram considerados para estudos posteriores.

Figura 19 - Influência do pH na adsorção do (i) VC e (ii) AM em Cel (- ■ -) ou Cel-AF (- ● -)



(i)

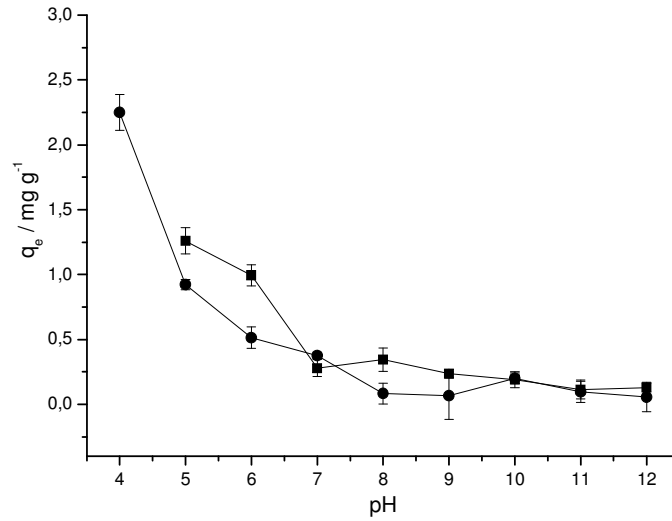


(ii)

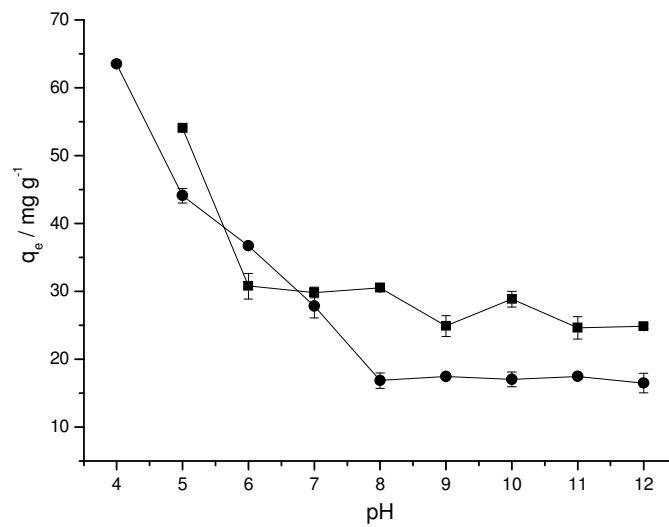
Fonte: Elaborado pelo autor

Avaliando o efeito do pH no processo de adsorção do corante alaranjado de metila e eosina Y utilizando o adsorvente Cel (Figura 20(i)) ou Cel-Deta (Figura 20(ii)), pode-se observar que em pH 4,0 ocorre a maior capacidade de adsorção do AMe, fato também observado em estudo semelhante (MAHMOODIAN *et al.*, 2015). Na adsorção do EY, foi em pH 5,0, conforme fora observado em estudo semelhante (HUANG *et al.*, 2011a, b). Assim, estes pHs foram considerados para estudos posteriores. Na Figura 21(i) e 21(ii), observa-se que abaixo de pH 4,0 (corante AMe) e 5,0 (corante EY) ocorre alterações espectrais no comprimento de onda de máxima absorção destes corantes. Por isso, apenas os pHs na faixa de 4,0 a 12,0 e 5,0 a 12,0 foram avaliados no processo de remoção do corante AMe ou EY, respectivamente.

Figura 20 - Influência do pH na adsorção do corante AMe (- ● -) ou EY (- ■ -) em (i) Cel e (ii) Cel-Deta



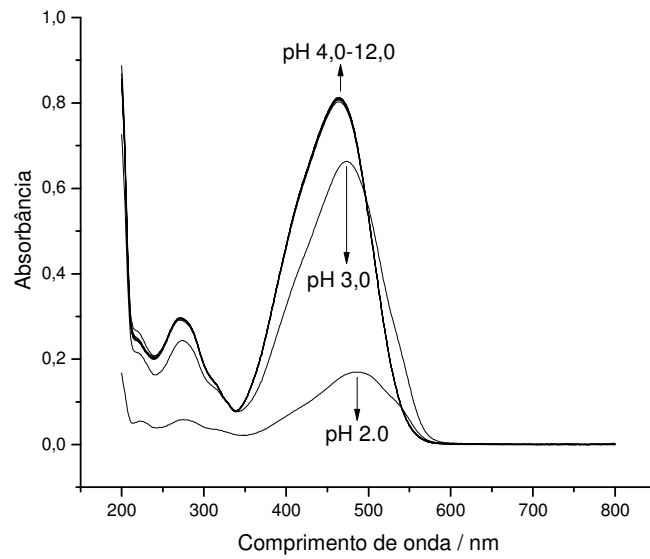
(i)



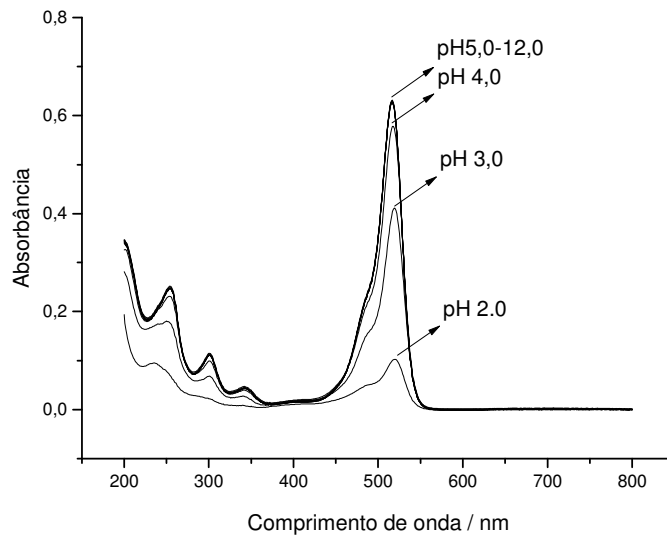
(ii)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 21 - Espectros do corante (i) AMe e (ii) EY em pH 2,0-12,0



(i)



(ii)

Fonte: Elaborado pelo autor

A diferença na capacidade de adsorção dos corantes nas matrizes adsorventes nos pHs estudados pode estar relacionado ao tipo de interação existente entre o adsorvente/adsorbato (BEZERRA *et al.*, 2016; CHAUDHURI *et al.*, 2016). Desta forma, correlacionando os resultados do pH_{pcz} , pH e as estruturas das microespécies (a distribuição das microespécies do corante foram obtidos usando o software MarvinSketch 15.4.13) do corante (VC, AM, AMe

ou EY), foi proposto esquema reacional, levando em consideração a(s) espécie(s) predominante do corante em cada pH ou no melhor pH, para processo de remoção do corante VC (Figura 22) e AM (Figura 23), AMe (Figura 24) e EY (Figura 25) nas matrizes adsorventes (Cel ou Cel-AF) e (Cel ou Cel-Deta), respectivamente.

As Figuras 22 e 23 mostram que a matriz sendo adicionada na solução do corante em diferentes pHs pode aumentar a quantidade de prótons no meio, para haver uma compensação de cargas, conseqüentemente, gerar um biopolímero carregado negativamente. Com isso, adsorção do VC ou AM na Cel, em pH 2,0 e 3,0, pode ser favorecida por interações eletrostáticas, mas a competição entre os prótons e o corante pela superfície do biopolímero dificulta o processo de adsorção, uma vez que, os prótons são menores e interagem mais facilmente com a matriz. No pH 4,0 a 6,0, a adsorção aumenta porque diminui o grau de competição entre prótons e o corante pela matriz e devido o aparecimento de ligações de hidrogênio no processo de adsorção. Em pH 7,0, adsorção é favorecida estritamente por ligações de hidrogênio e em pH básico por interações eletrostáticas e/ou ligações de hidrogênio.

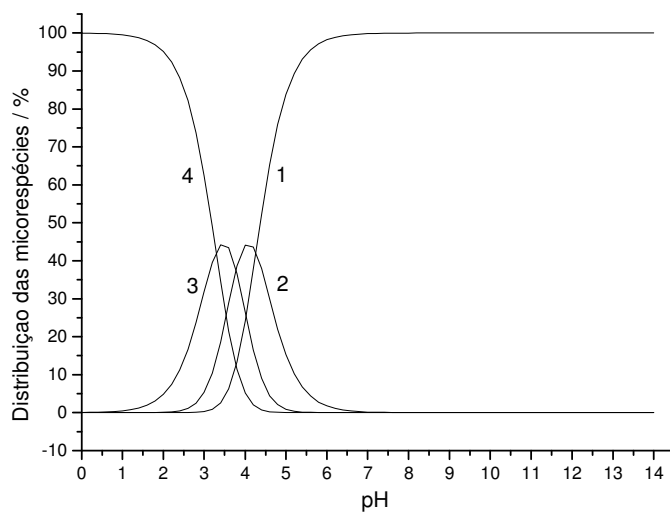
Por outro lado, como o grupo carboxílico possui $pK_a \sim 3,0$ (GONG *et al.*, 2006). Em $pH < 3,0$, tem-se uma maior tendência deste grupo ser protonado dificultando o processo de adsorção do corante (VC ou AM) na matriz Cel-AF em pH 2,0 e 3,0, pois praticamente não existe interação eletrostática entre o corante e a matriz adsorvente. Em pH 4,0 a 10,0, aumenta a capacidade de adsorção, sendo favorecida por interações eletrostáticas entre a matriz e o corante devido a dificuldade de protonação do grupo carboxilato em $pH > 3,0$, sendo que em pH 9,0 e 10,0, a diminuição na capacidade de adsorção do corante AM, nas matrizes adsorventes, pode estar relacionado ao aumento de grupos hidroxilas no meio e o caráter menos hidrofóbico do corante, gerando uma competição adicional entre a matriz e estes grupos pelo adsorbato.

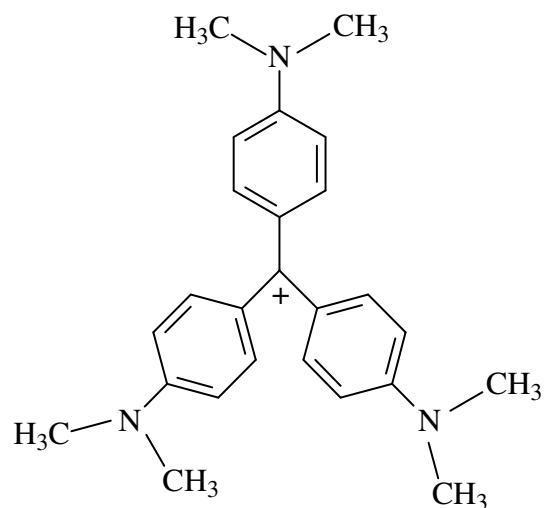
Em pH extremamente básico (pH 11,0 e 12,0), pode ocorrer precipitação do corante devido a grande quantidade de grupos hidroxílicos no meio, gerando uma nova estrutura do corante (COTORUELO *et al.*, 2012). Portanto, para a celulose pura, a adsorção do corante (VC ou AM) pode ser favorecida por interação eletrostática e/ou ligação de hidrogênio e na Cel-AF é favorecida estritamente por interação eletrostática (CHAKRABORTH *et al.*, 2011; YAN *et al.*, 2011).

As Figuras 24 e 25 mostram que a matriz sendo adicionada na solução do corante, pode diminuir a quantidade de prótons no meio, para haver uma compensação de cargas, conseqüentemente, gera um biopolímero carregado positivamente. Com isso, a maior

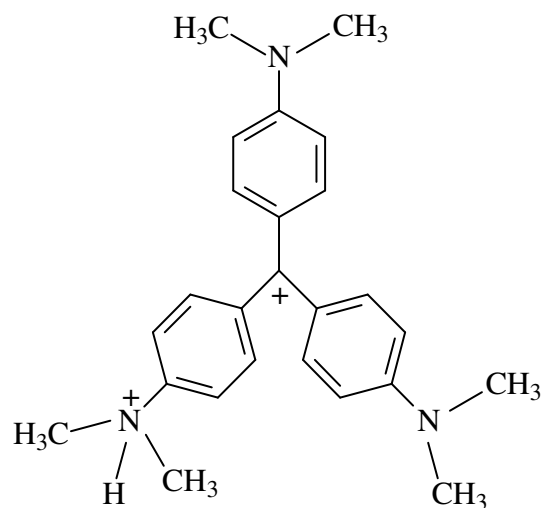
capacidade de adsorção do corante (AMe ou EY) nas matrizes (Cel e Cel-Deta) foi no menor pH estudado devido o aumento da concentração de H^+ no meio, o qual favorece a protonação da superfície da matriz, aumentando as atrações eletrostáticas entre esta e o corante. Por outro lado, a capacidade de adsorção dos corantes diminuíram com o aumento do pH devido o aumento da concentração de OH^- e diminuição da concentração de H^+ no meio, o qual desfavorece as atrações eletrostáticas entre a matriz e corante, uma vez que, diminui a protonação da superfície da matriz, e também porque em pH acima de 7,0 pode ocorrer uma competição entre o corante e os íons OH^- pela matriz adsorvente. Sendo a adsorção, em pH básico, favorecido por ligações de hidrogênio e força de Van der Waals, conforme relatado em estudos semelhantes (HUANG *et al.*, 2011a, b; MAHMOODIAN *et al.*, 2015).

Figura 22 - (i) Distribuição das microespécies do VC em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do VC em (ii) Cel e (iii) Cel-AF

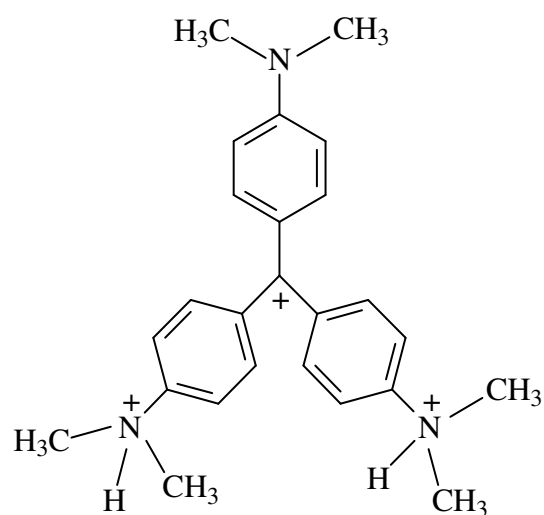




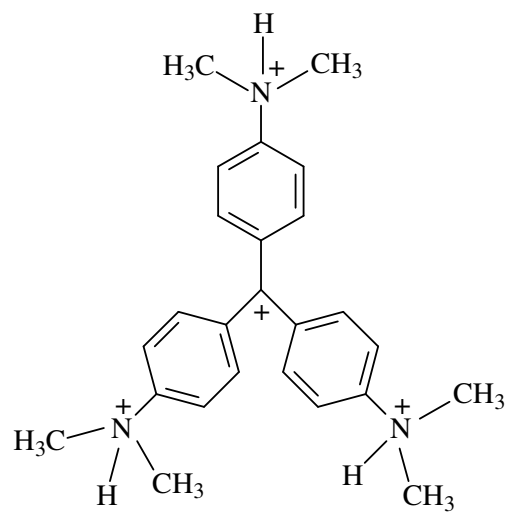
(1)



(2)

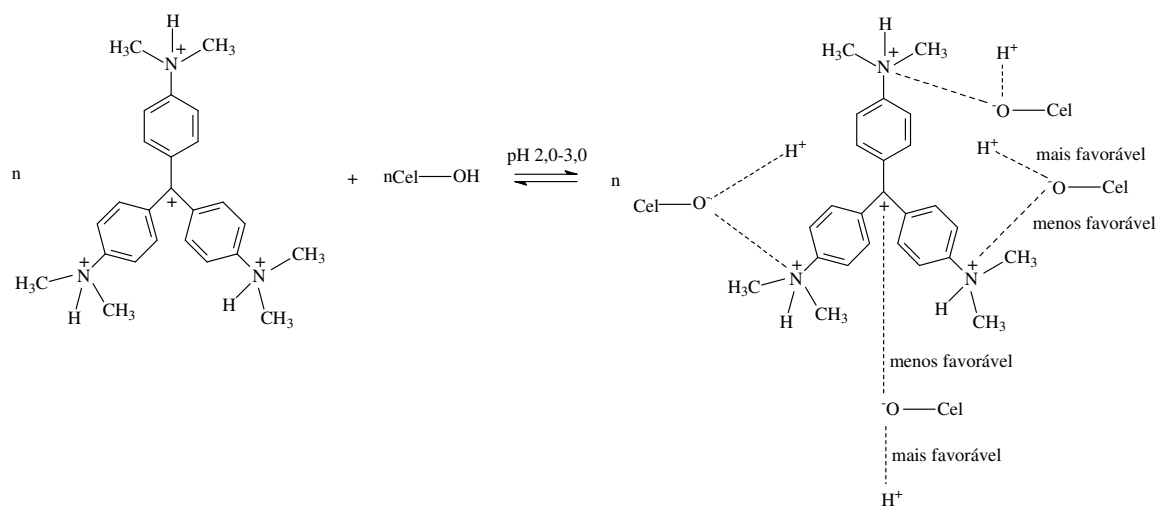


(3)

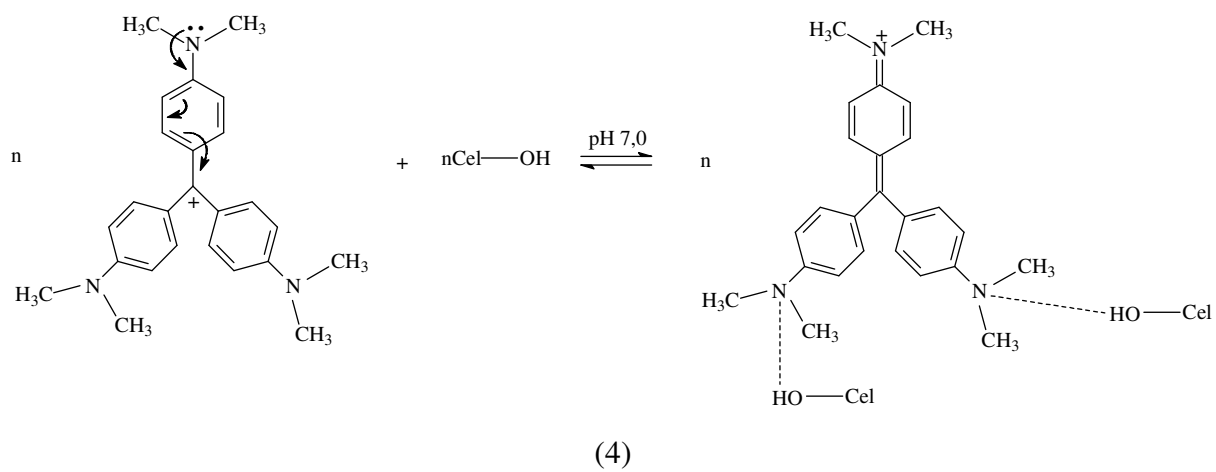
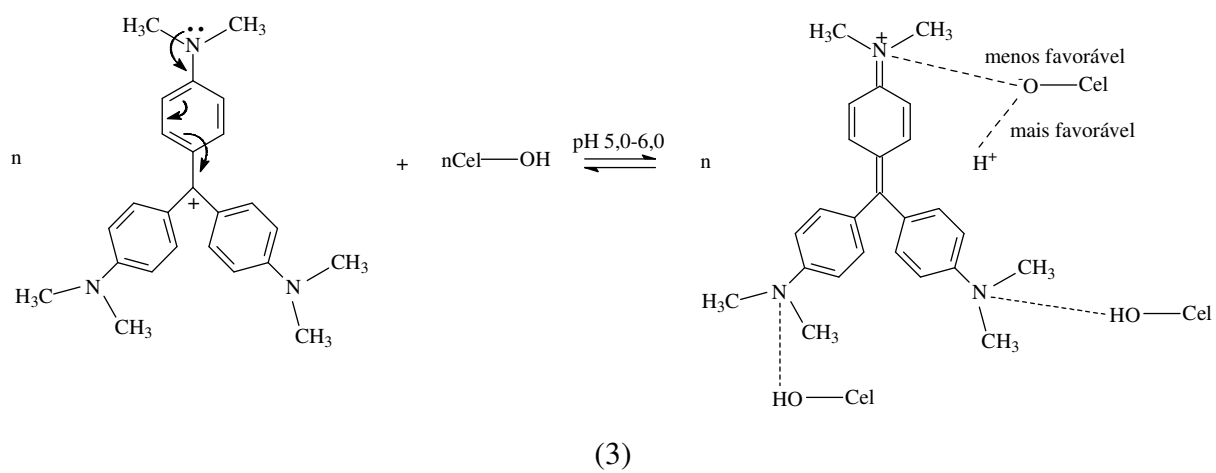
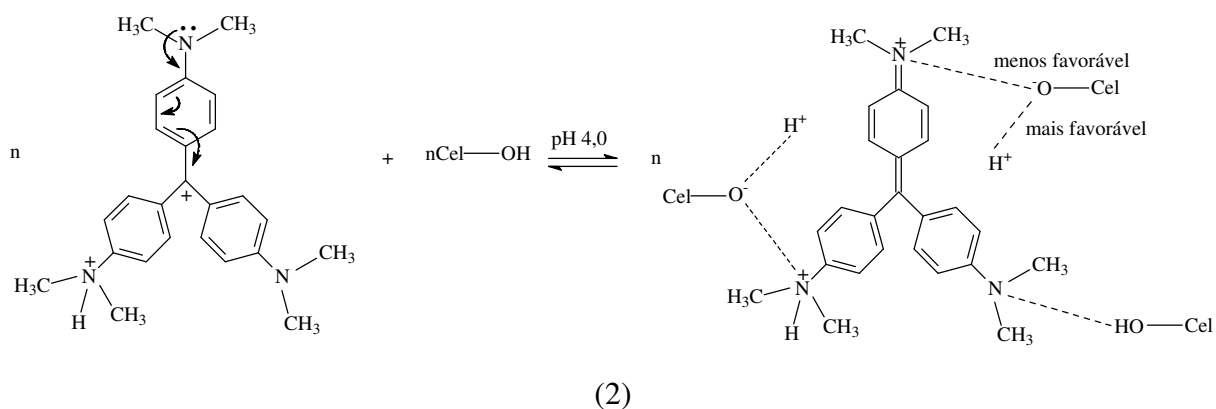


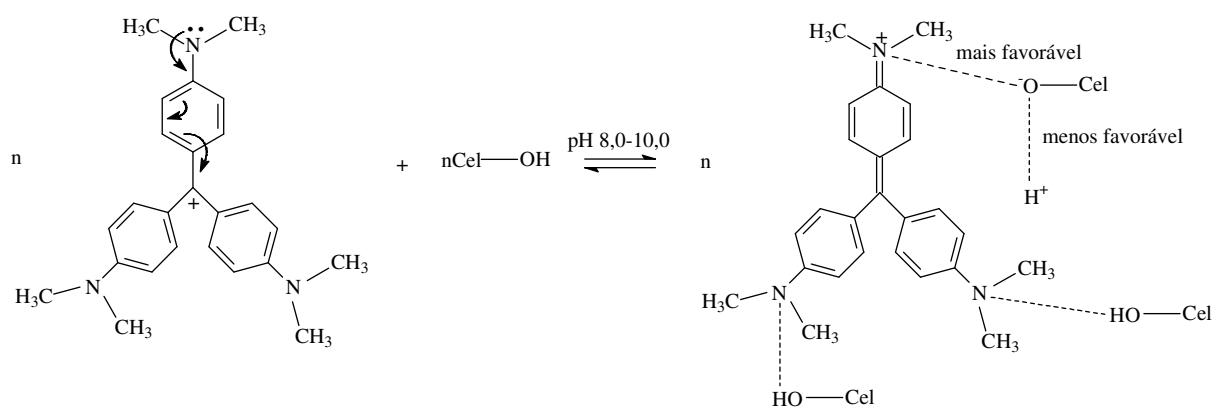
(4)

(i)



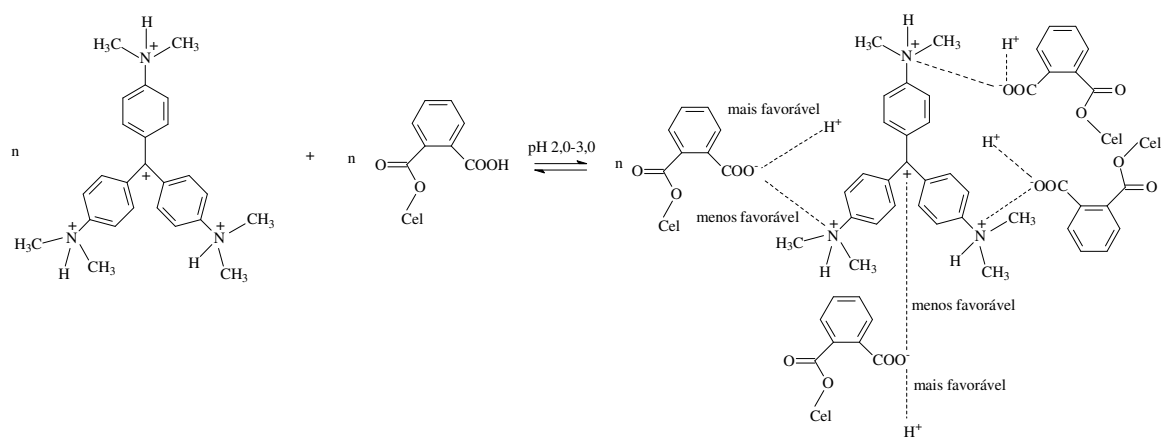
(1)



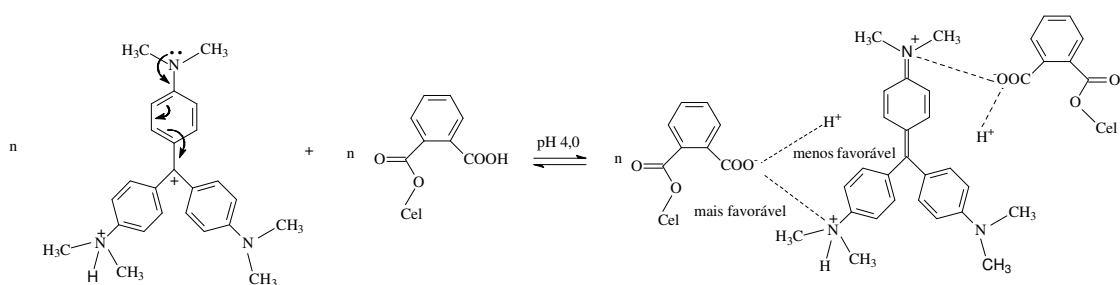


(5)

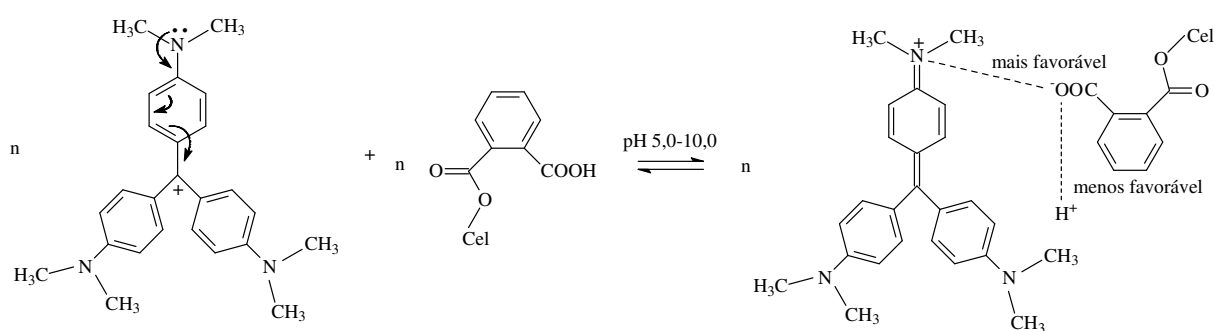
(ii)



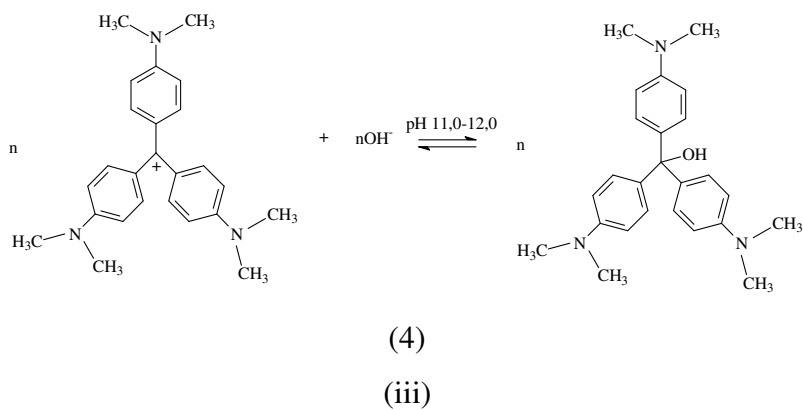
(1)



(2)

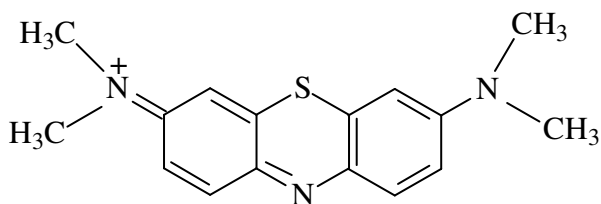
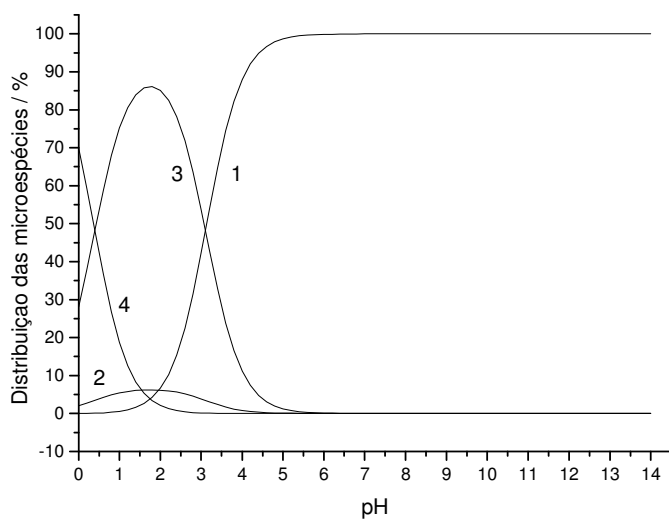


(3)

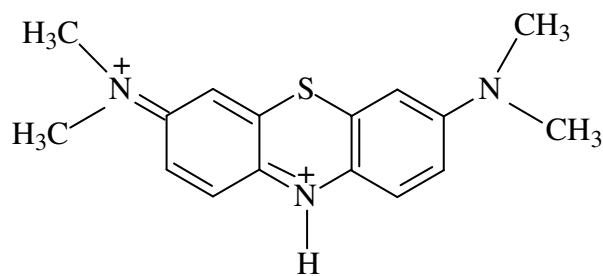


Fonte: Elaborado pelo autor

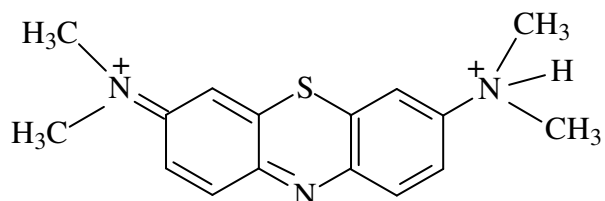
Figura 23 - (i) Distribuição das microespécies do AM em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do AM em (ii) Cel e (iii) Cel-AF



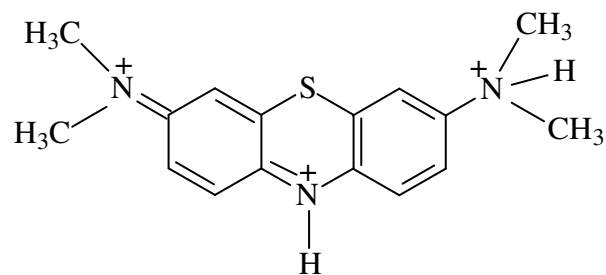
(1)



(2)

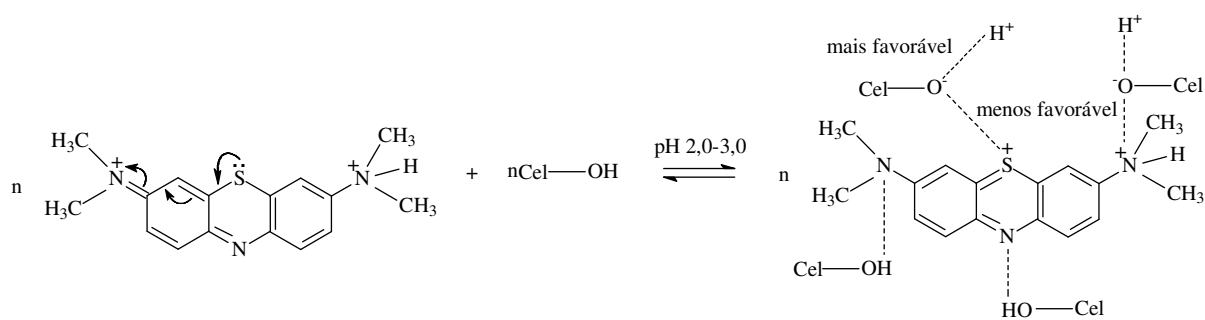


(3)

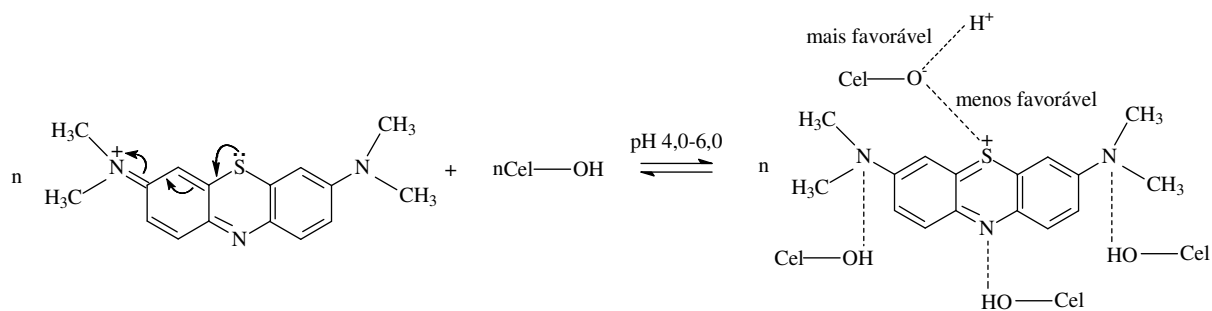


(4)

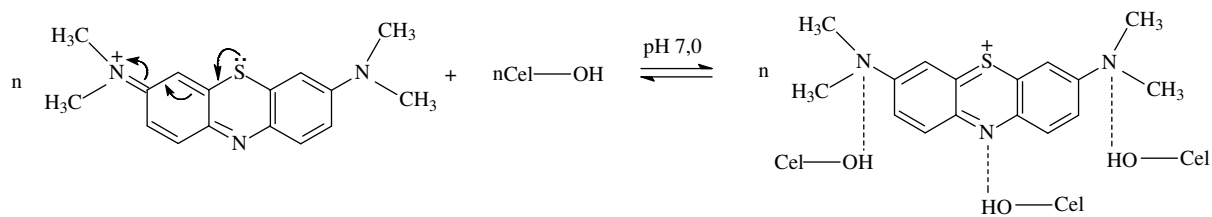
(i)



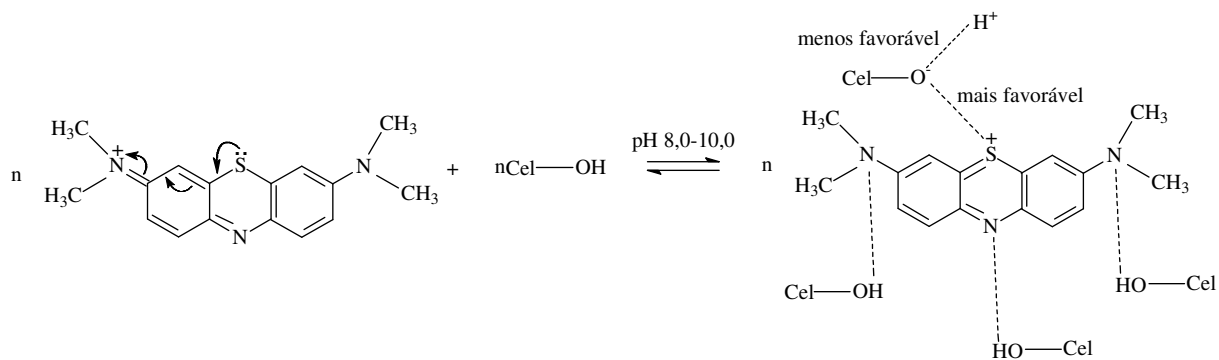
(1)



(2)

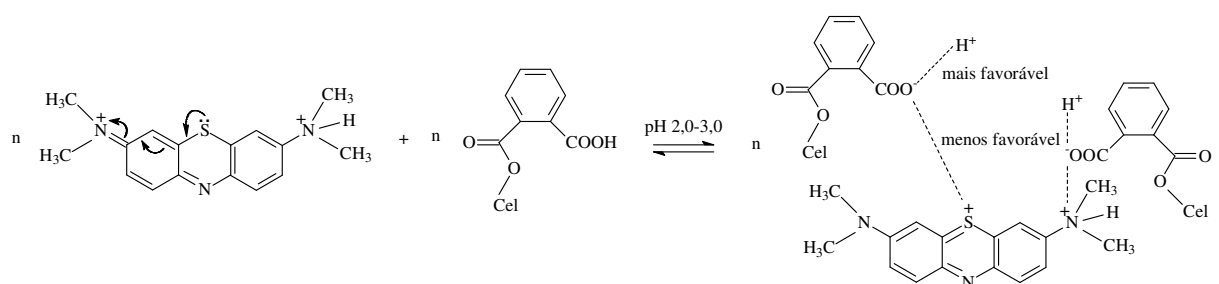


(3)

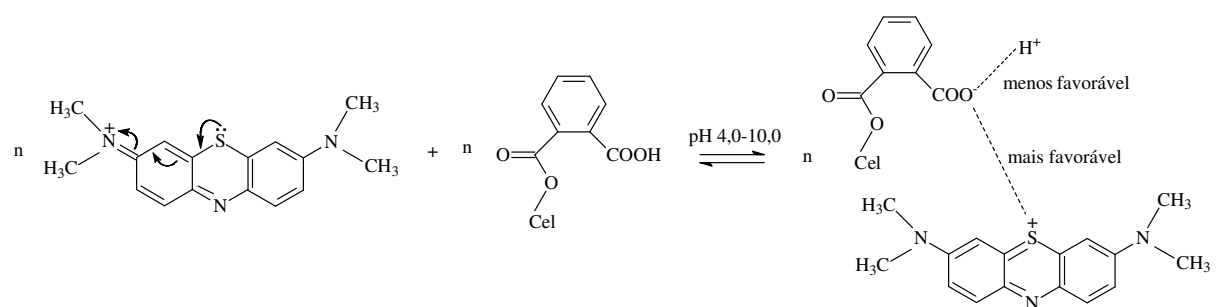


(4)

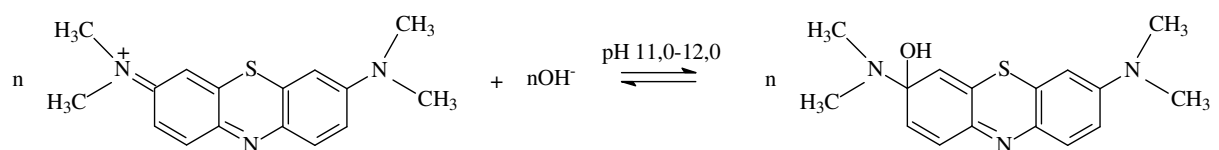
(ii)



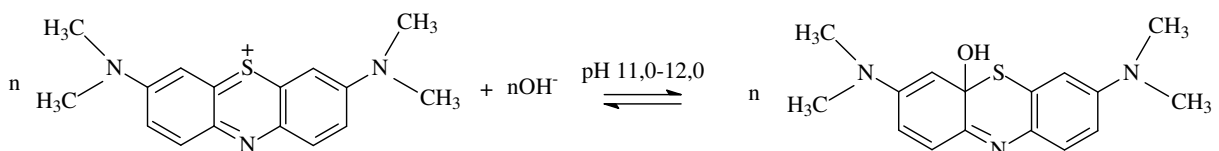
(1)



(2)



ou

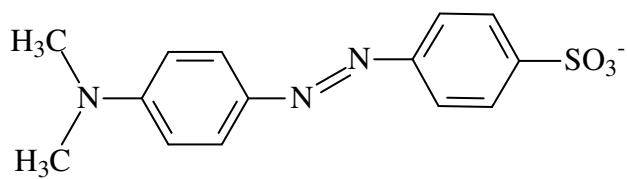
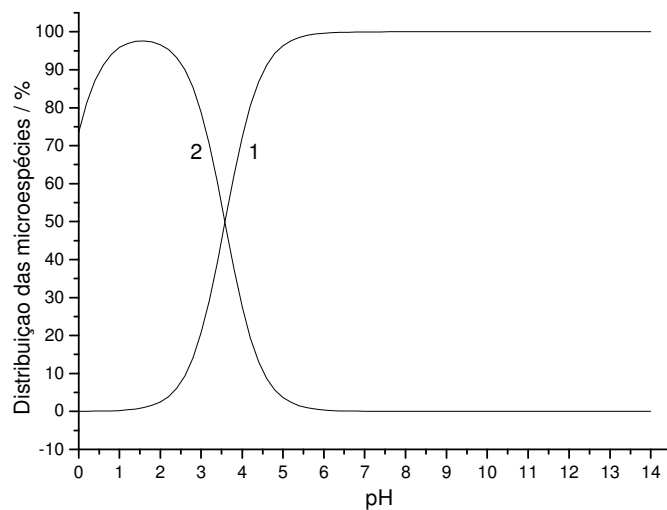


(3)

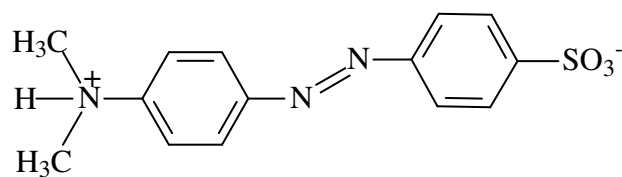
(iii)

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 24 - (i) Distribuição das microespécies do AMe em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do AMe em (ii) Cel e (iii) Cel-Deta

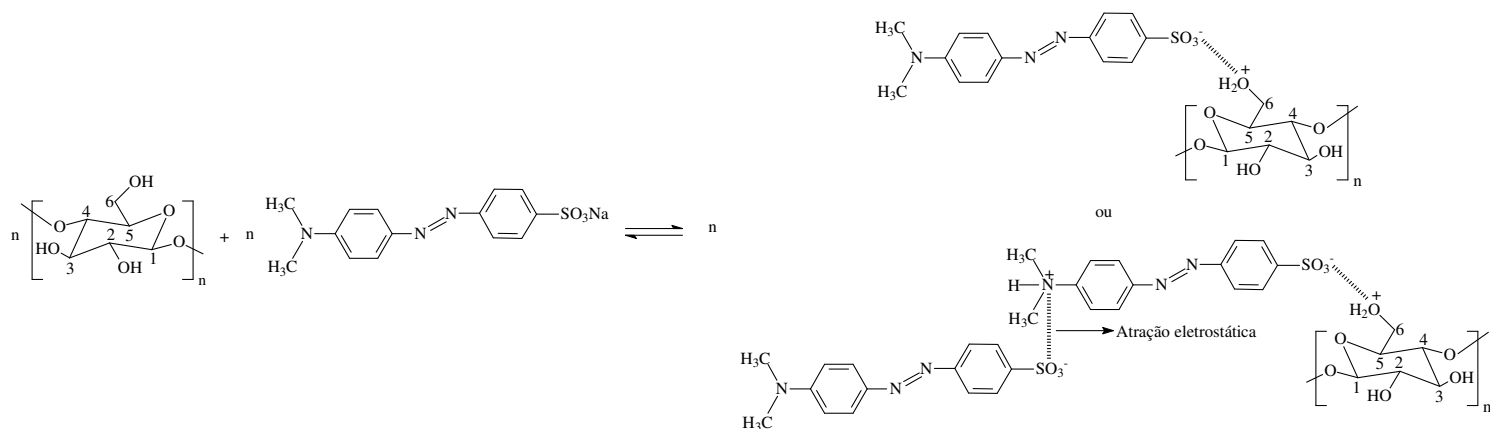


(1)



(2)

(i)



(ii)

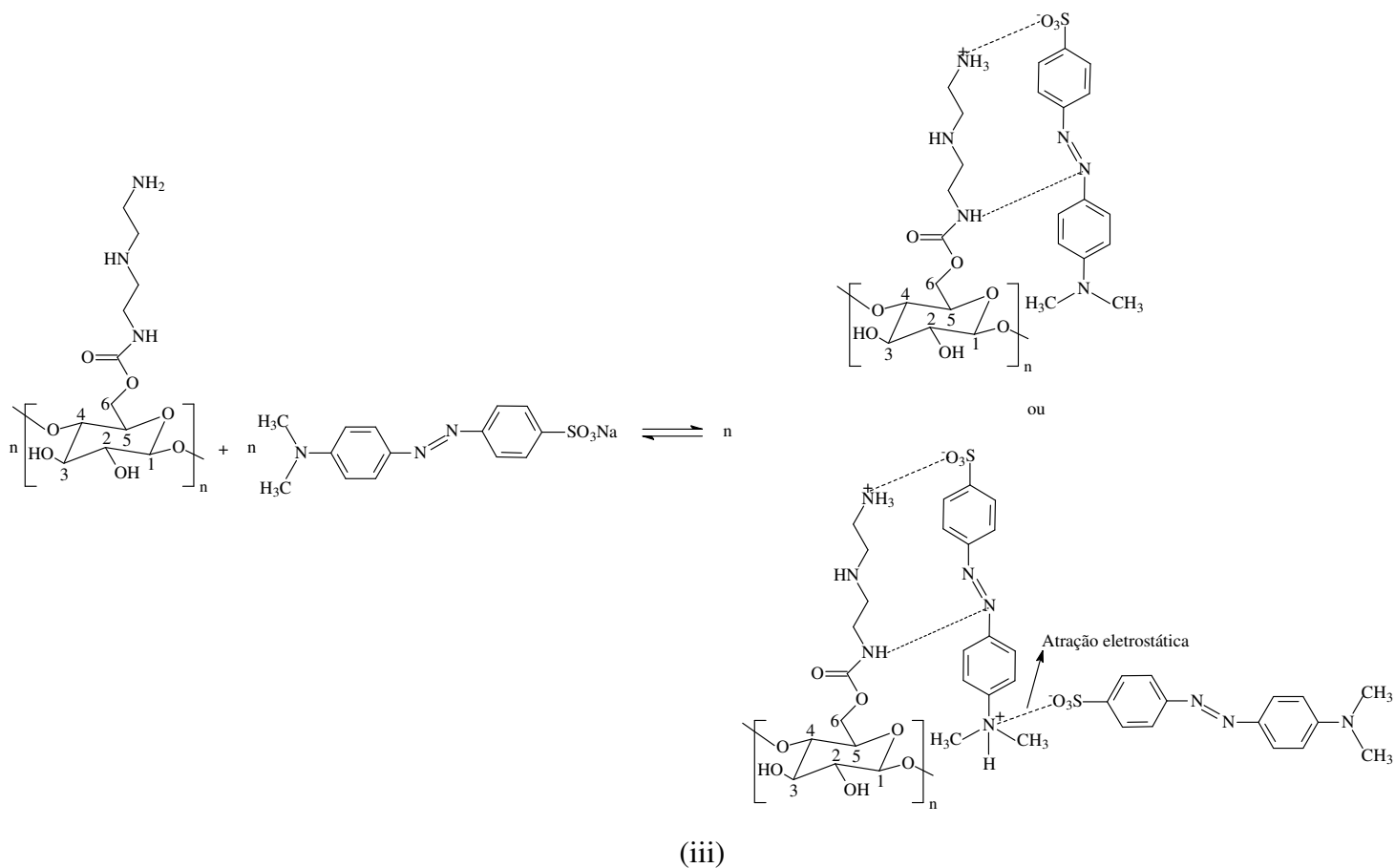
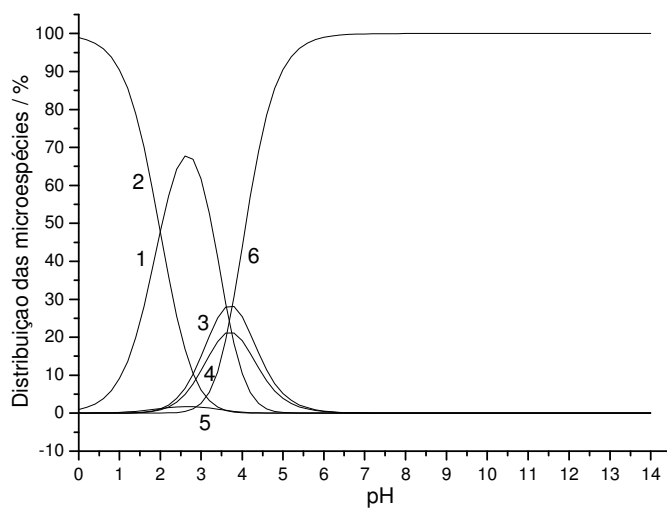
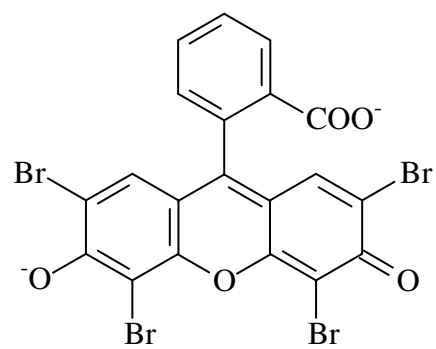
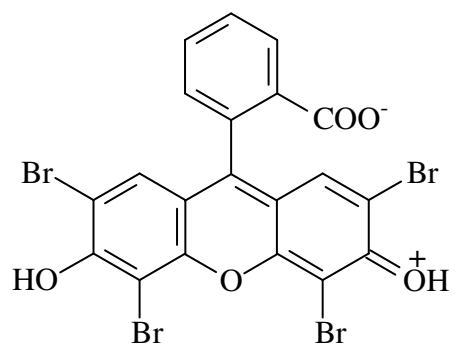
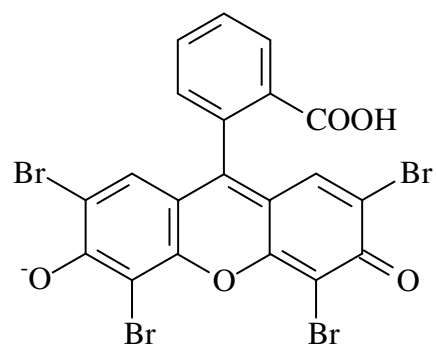
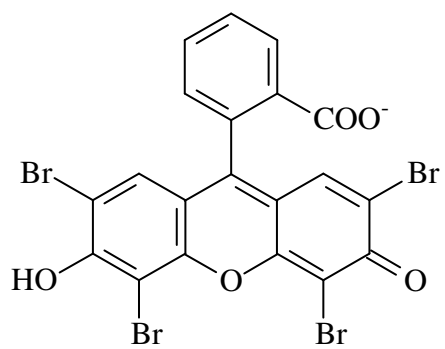
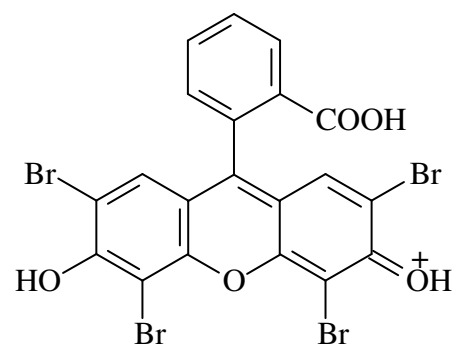
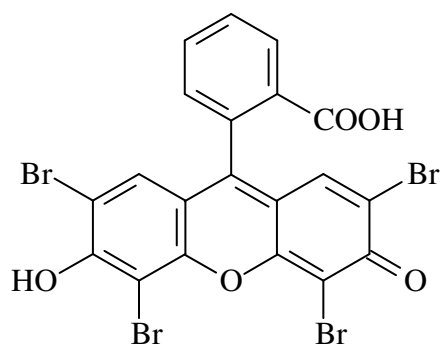
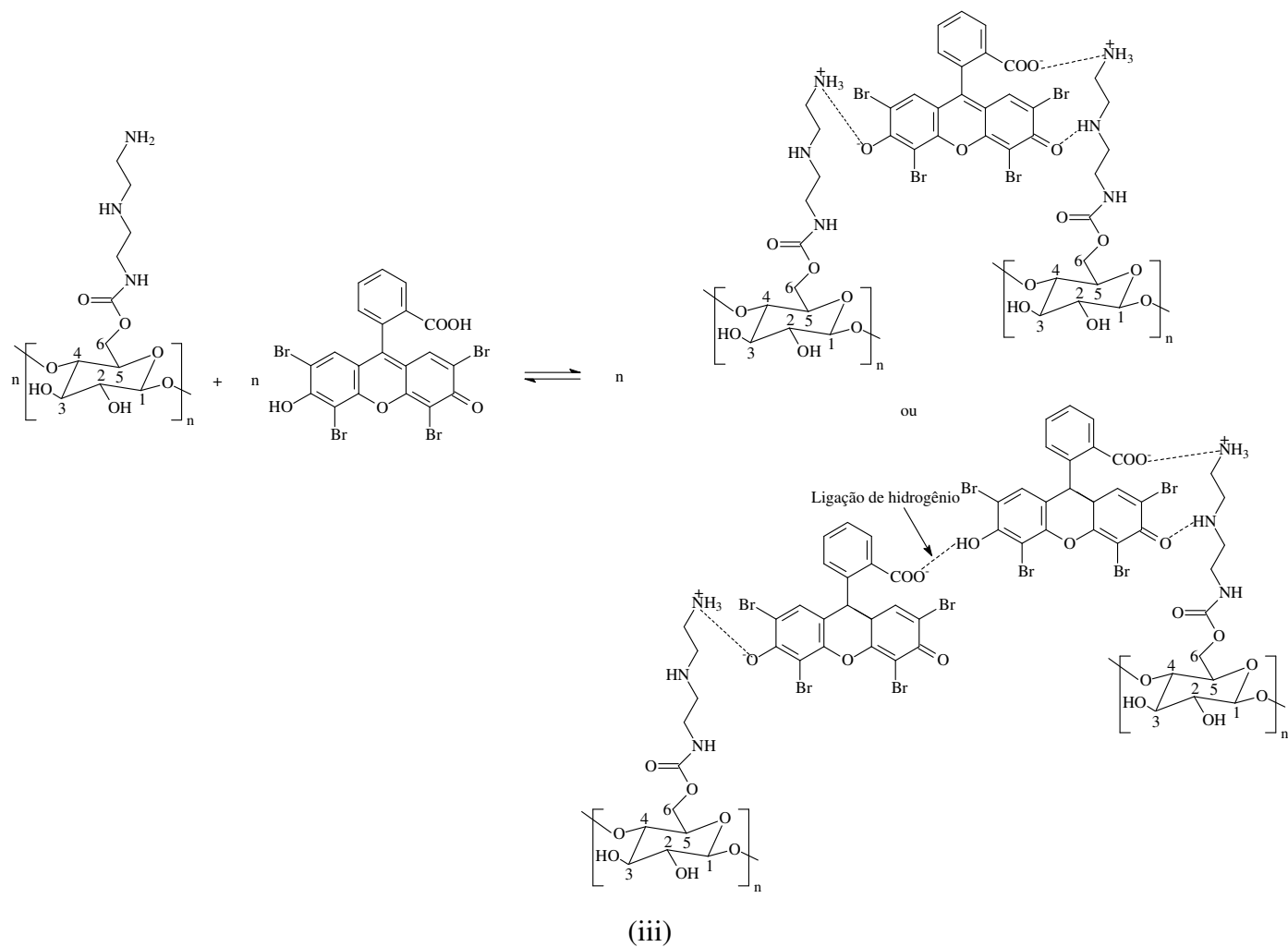
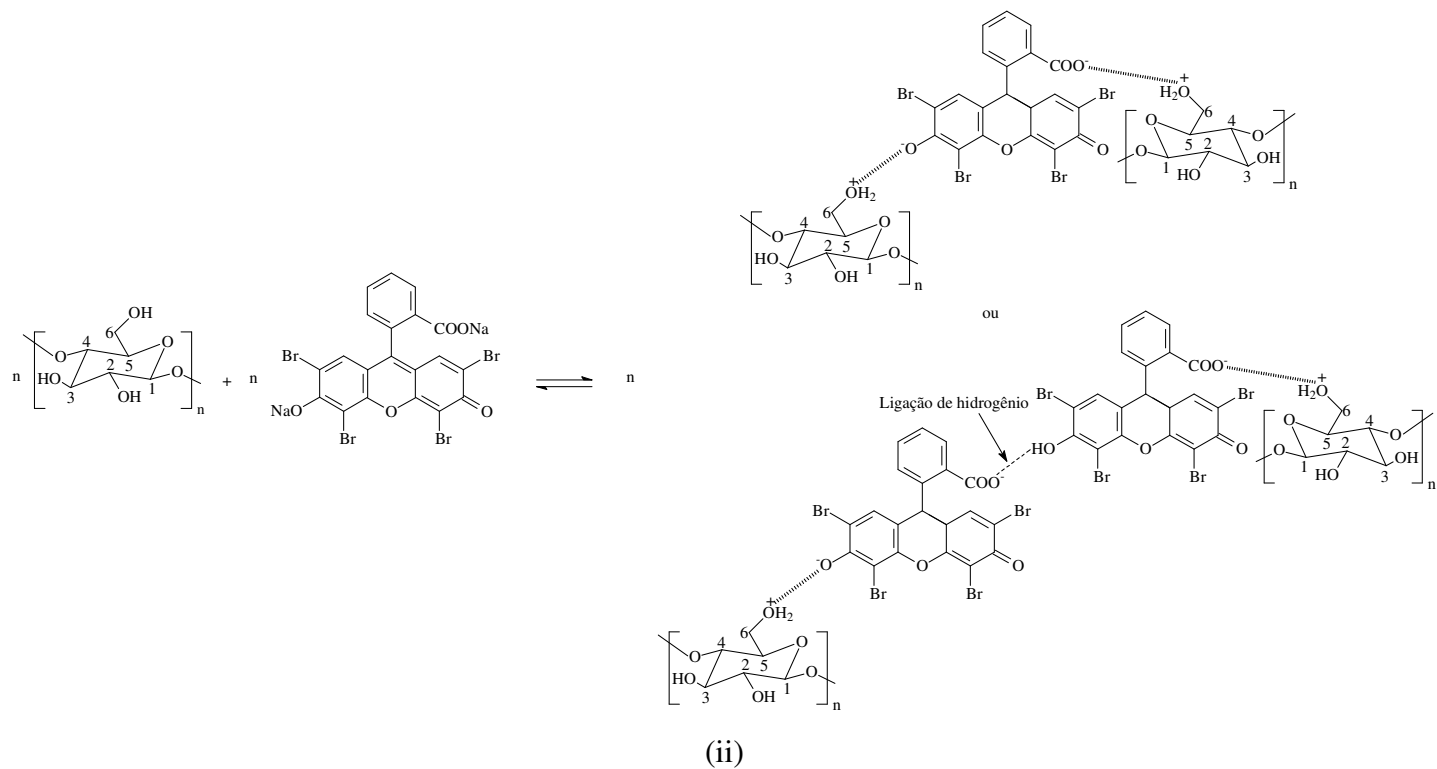


Figura 25 - (i) Distribuição das microespécies do EY em diferentes pHs. Esquema do processo de adsorção do EY em (ii) Cel e (iii) DetaCel





(i)

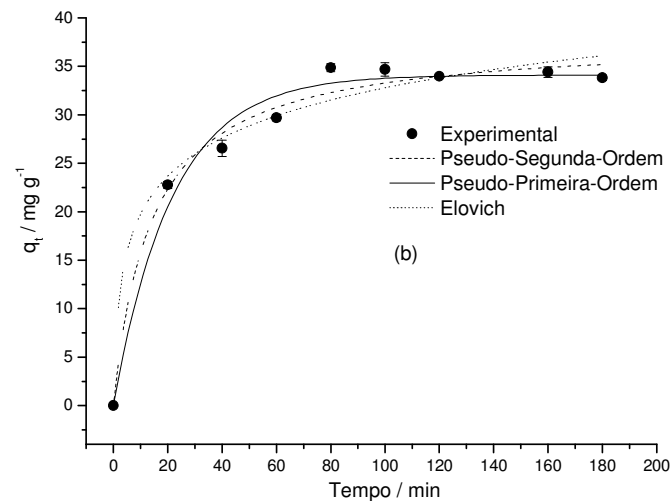
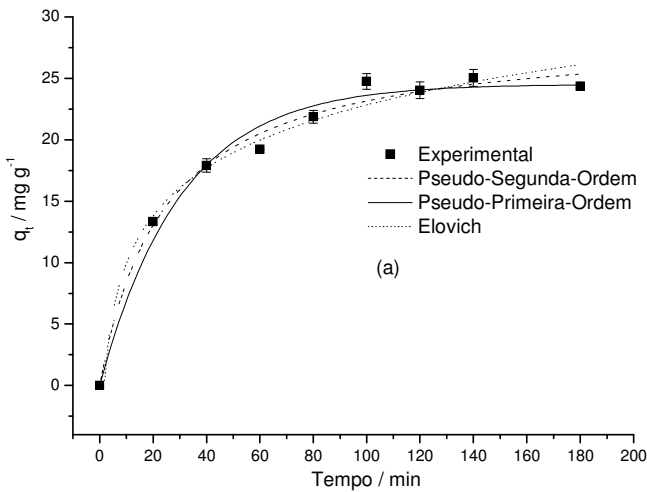


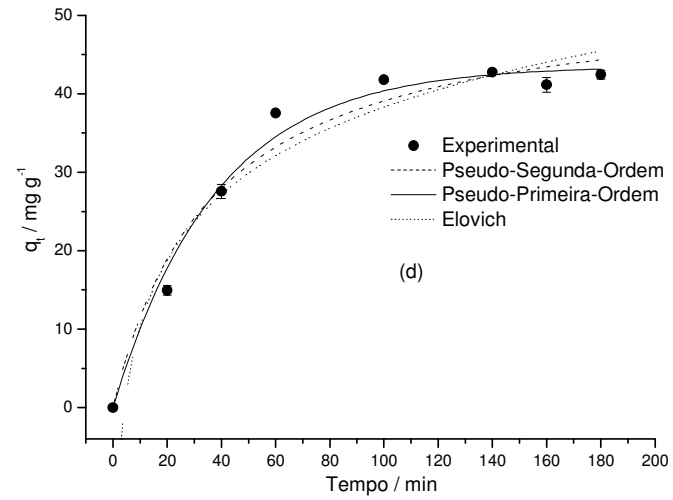
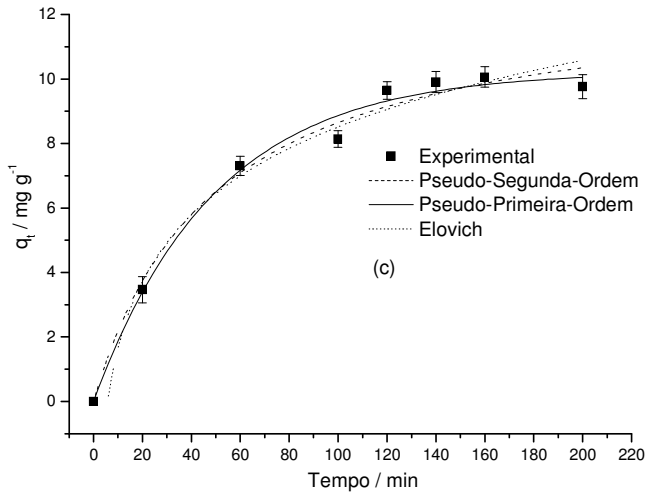
Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.3 Efeito do tempo de contato

As Figuras 26 e 27 mostram o estudo da influência do tempo na adsorção do corante violeta cristal e azul de metileno, alaranjado de metila e eosina Y utilizando a superfície (Cel ou Cel-AF) e (Cel ou Cel-Deta), respectivamente. Utilizando a celulose pura, após 100, 120, 120 e 140 min de contato com o corante VC, AM, AMe ou EY, respectivamente, a quantidade adsorvida torna-se praticamente constante, isso condiz que para a matriz estudada, esse tempo é suficiente para que ocorra o equilíbrio de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato. Usando a matriz Cel-AF, o tempo de equilíbrio foi 80 e 100 min de contato com o corante VC ou AM, respectivamente. E para a matriz Cel-Deta, o tempo de equilíbrio foi de 60 e 100 min de contato com o corante AMe ou EY, respectivamente. Com estes resultados pode-se observar que após as modificações propostas nos biopolímeros, o equilíbrio entre adsorvente/adsorbato ocorre mais rápido provavelmente devido o aumento dos sítios de adsorção nas matrizes adsorventes obtidas.

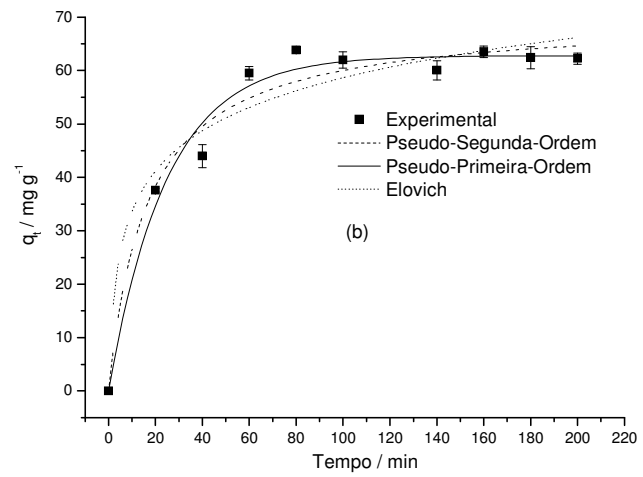
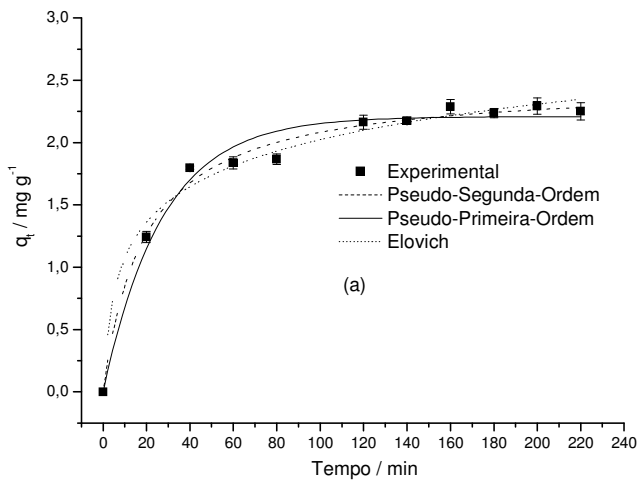
Figura 26 - Influência do tempo de contato na adsorção do corante VC (a e b) e AM (c e d) em Cel (- ■ -) ou Cel-AF (- ● -) e os ajustes não lineares utilizando os modelos cinéticos

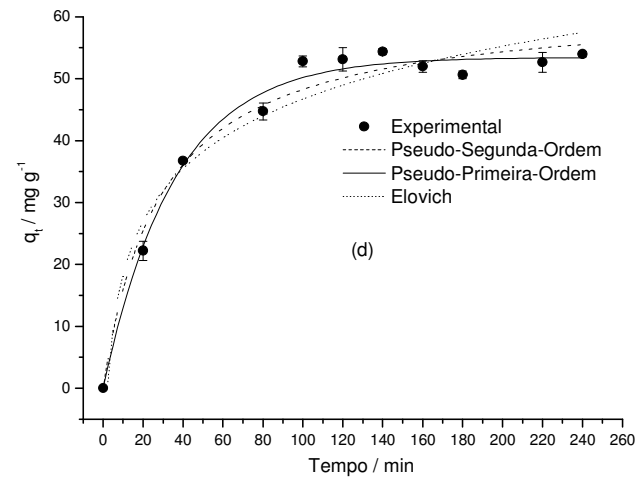
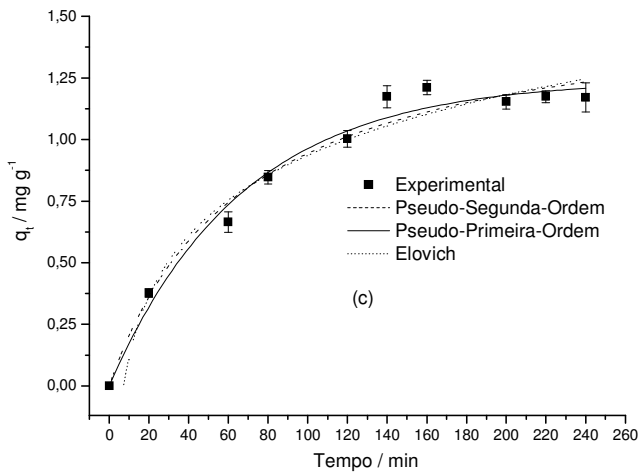




Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27 - Influência do tempo de contato na adsorção do corante AME (a e b) e EY (c e d) em Cel (- ■ -) ou Cel-Deta (- ● -) e os ajustes não lineares utilizando os modelos cinéticos





Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos experimentalmente com o estudo do tempo de contato, foram submetidos a tratamentos matemáticos utilizando diferentes modelos cinéticos, com o intuito de examinar a cinética e o mecanismo que determina o processo de adsorção. A Tabela 2 mostra os parâmetros obtidos com a adequação aos diferentes modelos cinéticos para a adsorção do corante catiônico (VC ou AM) nas matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF), observa-se que os dados obtidos experimentalmente para a adsorção do VC tiveram o melhor ajuste com o modelo de pseudo-segunda-ordem, uma vez que, o ajuste com este modelo mostra o maior valor do coeficiente de correlação ($R^2 \geq 0,9838$) em comparação com os outros modelos, e para adsorção do AM, mostra que utilizando o modelo de pseudo-primeira-ordem obteve o maior valor do coeficiente de correlação ($R^2 \geq 0,9845$).

Por outro lado, na Tabela 3, para a adsorção do corante aniônico (AMe ou EY) nas matrizes adsorventes (Cel e Cel-Deta), observa-se que os dados obtidos experimentalmente tiveram o maior valor do coeficiente de correlação ($R^2 \geq 0,9776$) utilizando o modelo de pseudo-primeira-ordem em relação aos demais modelos, com exceção para adsorção do corante AMe em Cel que o maior valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9899$) foi obtido através do modelo de pseudo-segunda-ordem. No entanto, analisando as Tabelas mencionadas, o valor da quantidade adsorvida por grama de adsorvente, obtido experimentalmente, $q_{e,exp}$, quando comparado com os valores calculados pelas equações dos modelos cinéticos, $q_{e,calc}$, indica que para pseudo-primeira-ordem ocorre pequena discrepância. Assim, o modelo de pseudo-primeira-ordem, que indica que a etapa determinante da adsorção precede a difusão superficial, é o mais apropriado para descrever o comportamento cinético

dos sistemas de adsorções discutidos, como já foi observado em sistemas semelhantes (SANTOS *et al.*, 2018).

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos obtidos com os modelos de Pseudo-Primeira-Ordem, Pseudo-Segunda-Ordem e Elovich para adsorção do corante (VC ou AM) nos biopolímeros (Cel e Cel-AF)

Matriz	pH	Corante	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-Primeira-Ordem			Pseudo-Segunda-Ordem				Elovich		
				k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2
Cel	7,0	VC	24,7470	0,0328	24,5225	0,9815	0,0014	28,7321	1,1557	0,9879	3,3022	0,1788	0,9829
	8,0	AM	9,6460	0,0201	10,2337	0,9892	0,0016	12,8901	0,2658	0,9861	0,5198	0,3359	0,9818
Cel-AF	6,0	VC	34,8730	0,0460	34,1093	0,9795	0,0019	37,9294	2,7334	0,9838	18,6190	0,1769	0,9741
	8,0	AM	41,7840	0,0262	43,5332	0,9845	0,0005	53,2477	1,4177	0,9661	2,8421	0,0823	0,9512

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos obtidos com os modelos de Pseudo-Primeira-Ordem, Pseudo-Segunda-Ordem e Elovich para adsorção do corante (AMe ou EY) nos biopolímeros (Cel e Cel-Deta)

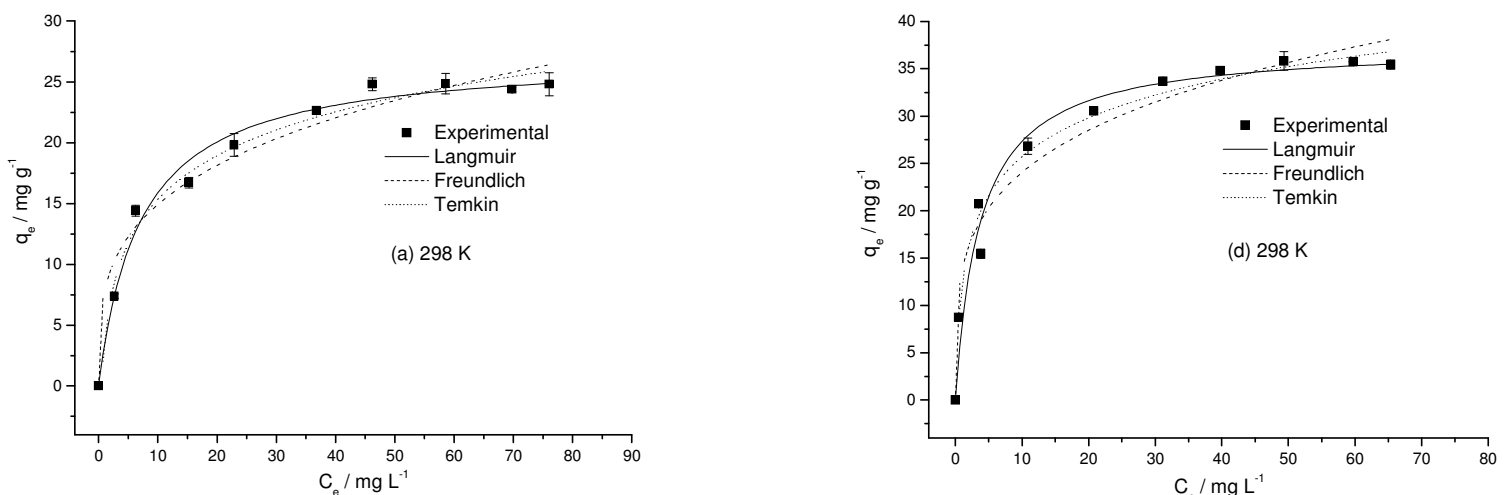
Matriz	pH	Corante	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-Primeira-Ordem			Pseudo-Segunda-Ordem				Elovich		
				k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2
Cel	4,0	AMe	2,1640	0,0368	2,2085	0,9756	0,0211	2,4802	0,1298	0,9899	0,5631	2,4317	0,9855
	5,0	EY	1,1740	0,0149	1,2426	0,9808	0,0094	1,5784	0,0234	0,9750	0,0495	2,8165	0,9689
Cel-Deta	4,0	AMe	59,5130	0,0402	62,7960	0,9776	0,0009	69,9324	4,4015	0,9676	24,0918	0,0921	0,9470
	5,0	EY	52,8070	0,0279	53,4614	0,9885	0,0006	62,1890	2,3205	0,9754	5,5069	0,0814	0,9522

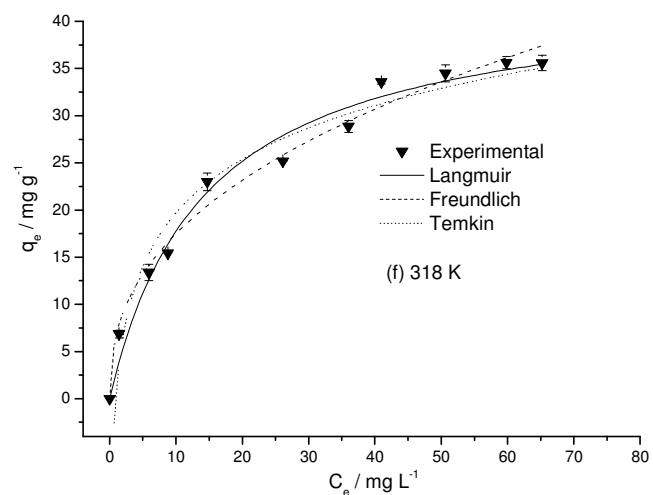
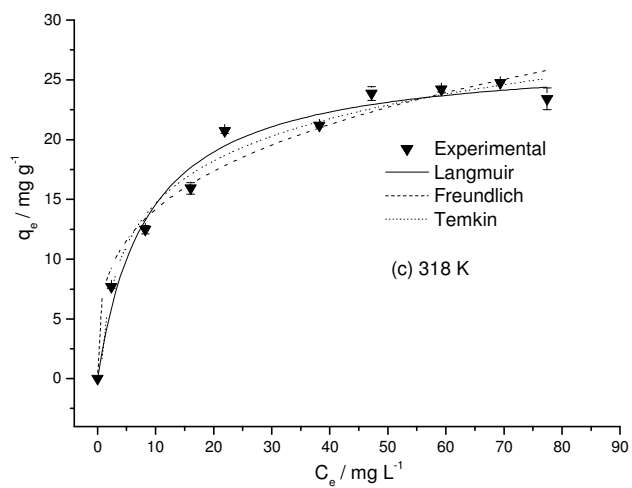
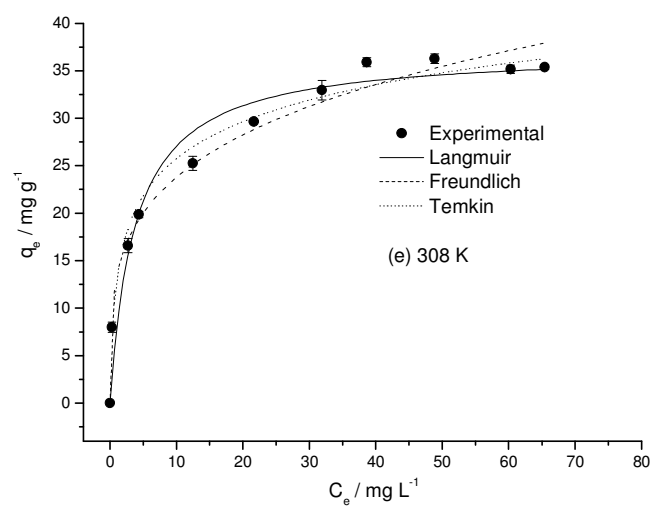
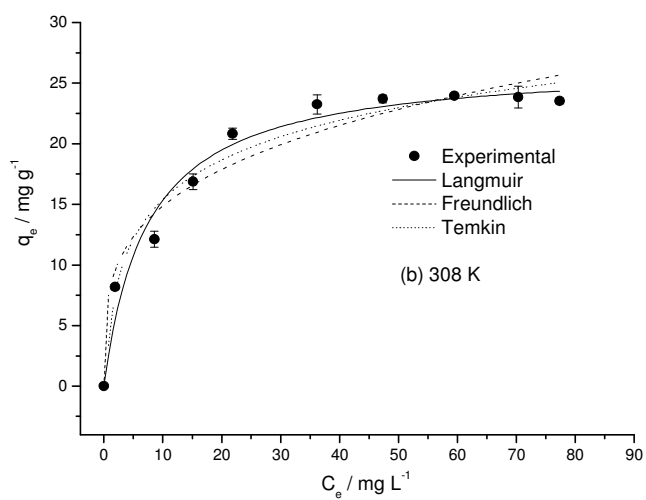
Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.4 Efeito da concentração inicial do corante em diferentes temperaturas

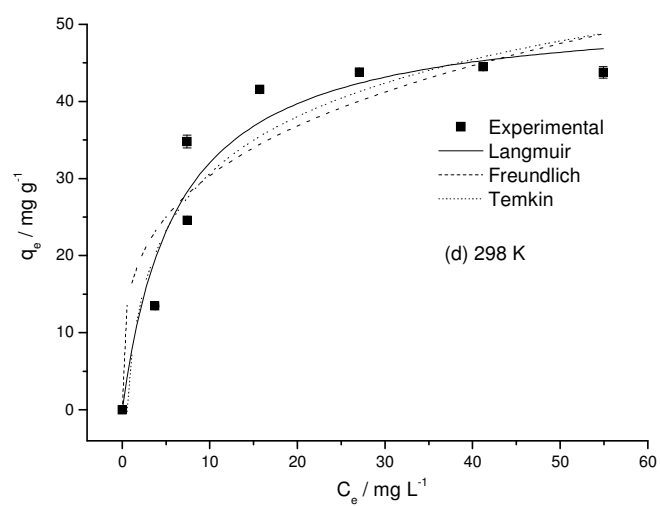
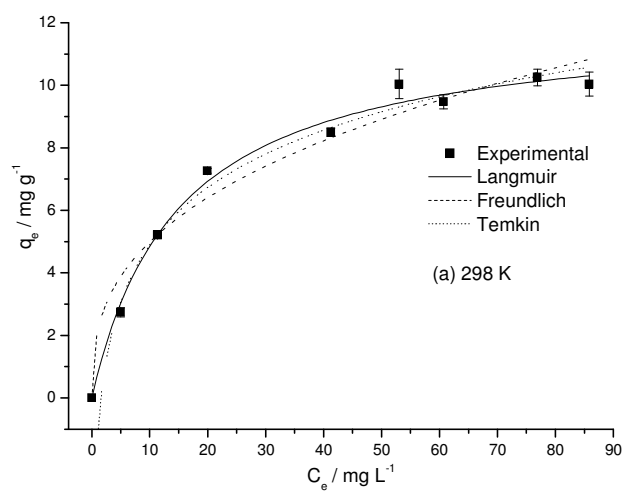
As Figuras 28 e 29 mostram as isotermas, obtidos experimentalmente, de adsorção do corante (VC ou AM) e (AMe ou EY) utilizando as matrizes adsorventes (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente, realizadas nas temperaturas de 298, 308 e 318 K. A Figura 28 mostra que a temperatura praticamente não influencia na adsorção do corante VC (Figura 28(i)) ou AM (Figura 28(ii)) nas matrizes adsorventes, nas temperaturas mencionadas, conforme observado em sistemas semelhantes (QIAO *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2015). E na Figura 29, pode-se verificar que a quantidade adsorvida do corante AMe (Figura 29(i)) ou EY (Figura 29(ii)) diminui com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura pode gerar uma competição adicional entre as moléculas de corante pelos os sítios ativos dos adsorventes, e também pode ocasionar o enfraquecimento das interações responsáveis pelo processo de adsorção mostradas nas Figuras 24 e 25, comprometendo a remoção do corante (AMe ou EY) em Cel e Cel-Deta, conforme relatado em estudos similares (HUANG *et al.*, 2011a, b; SU *et al.*, 2014; TIAN *et al.*, 2015). Os dados obtidos experimentalmente foram ajustados com diferentes modelos de isotermas, apesar dos modelos empíricos não refletirem nas questões relacionadas com o mecanismo da adsorção, fornecem informações sobre a interpretação do processo de adsorção em estudo.

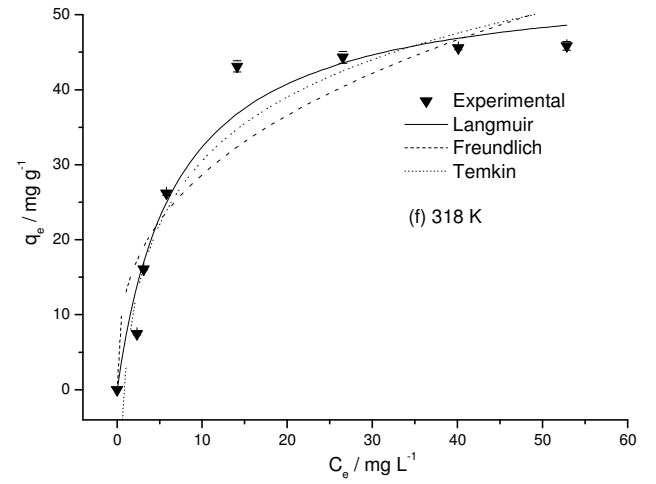
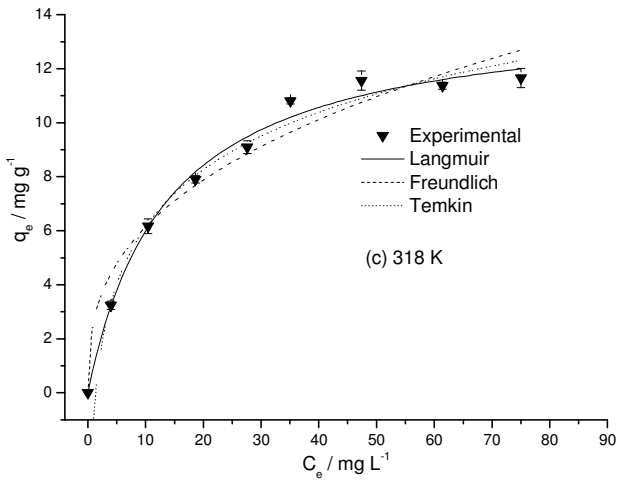
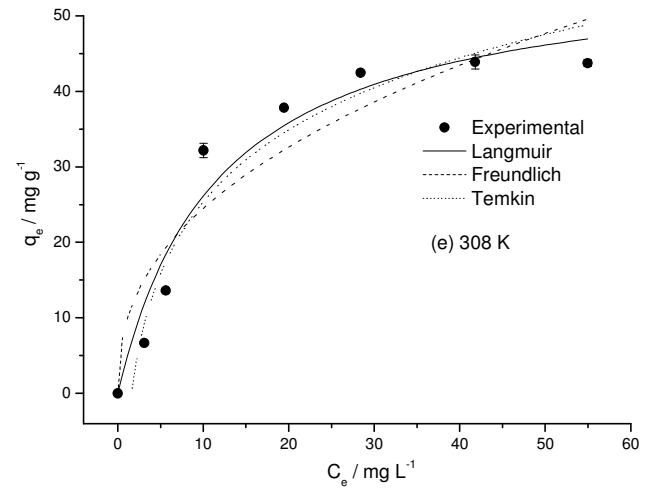
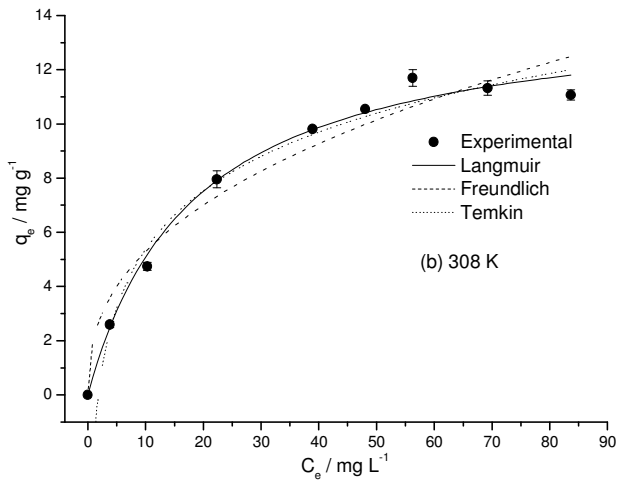
Figura 28 - Influência da concentração do corante VC (i) ou AM (ii) no processo de adsorção em Cel (a-c) e Cel-AF (d-f) em diferentes temperaturas e os ajustes não lineares utilizando os modelos de isotermas





(i)

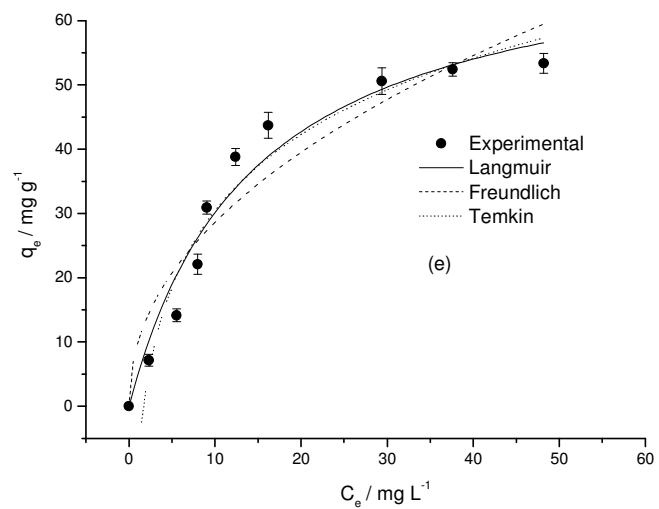
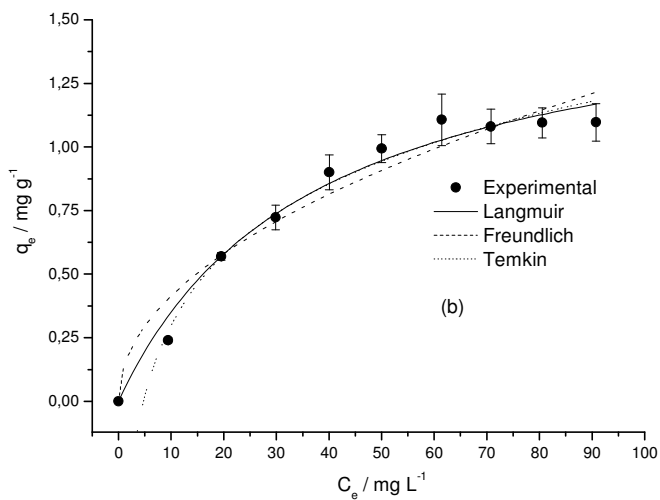
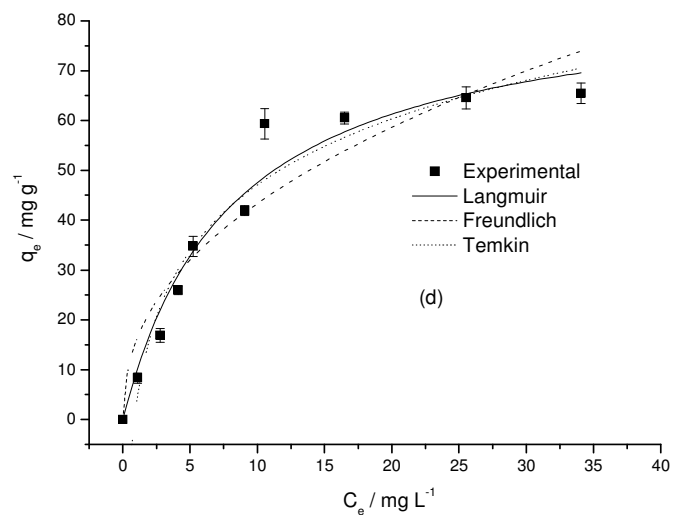
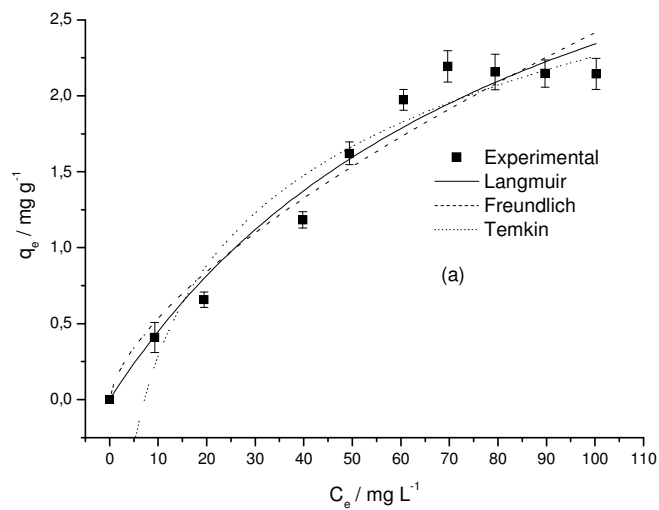


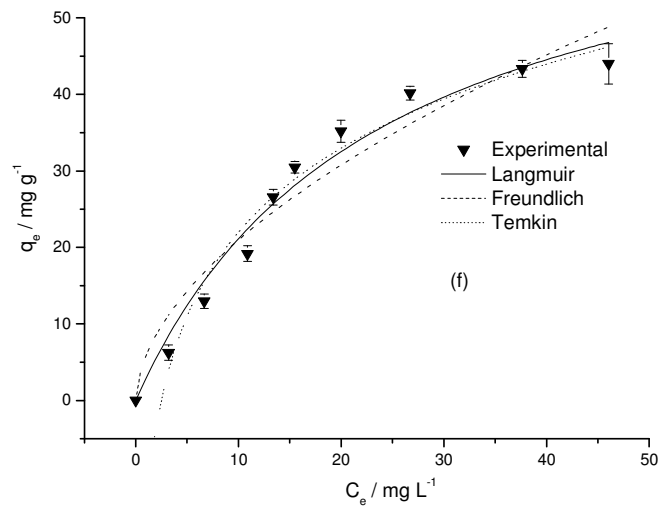
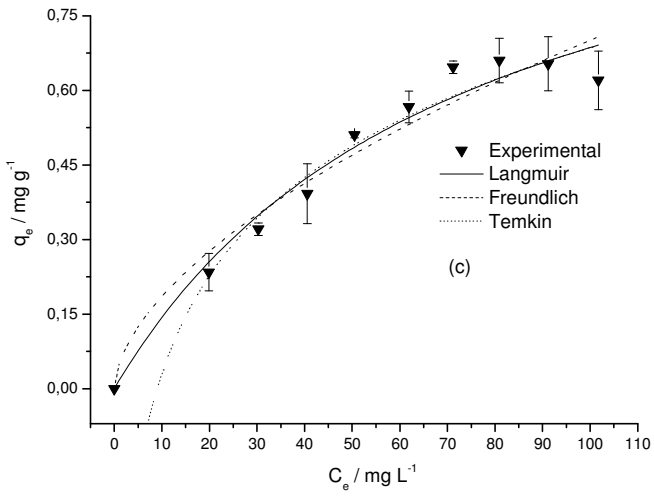


(ii)

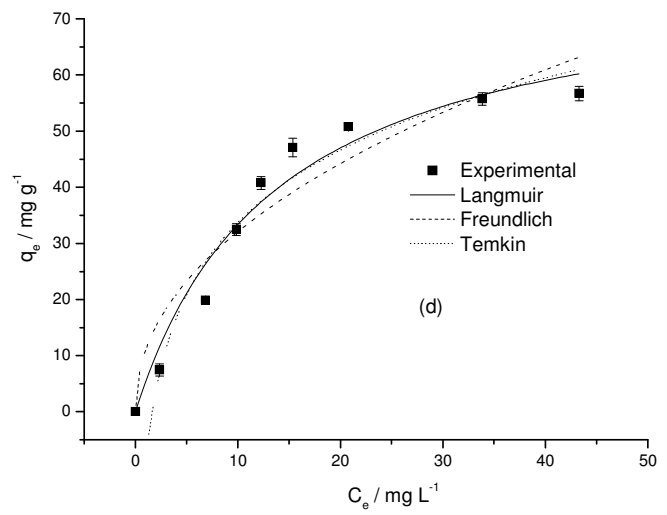
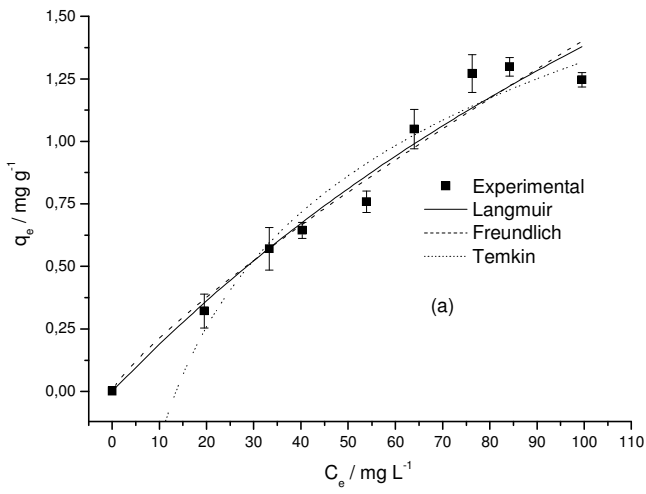
Fonte: Elaborado pelo autor

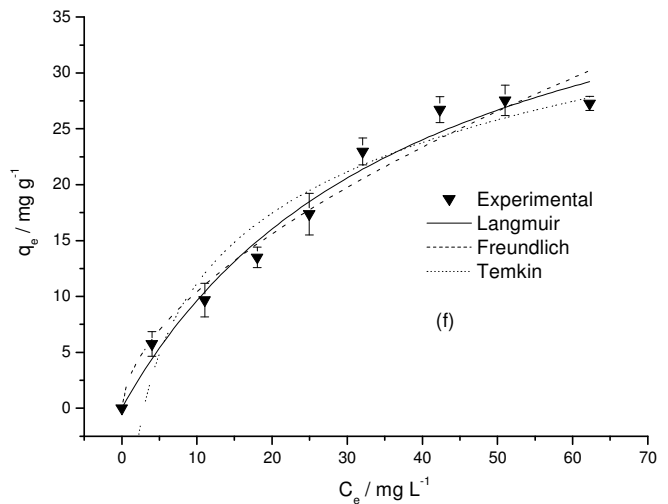
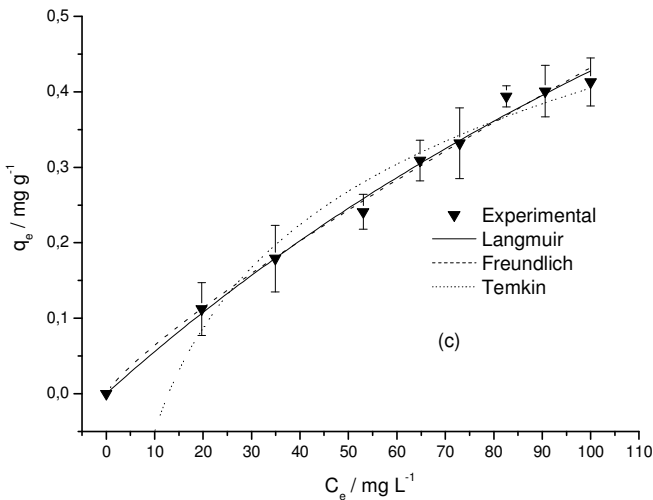
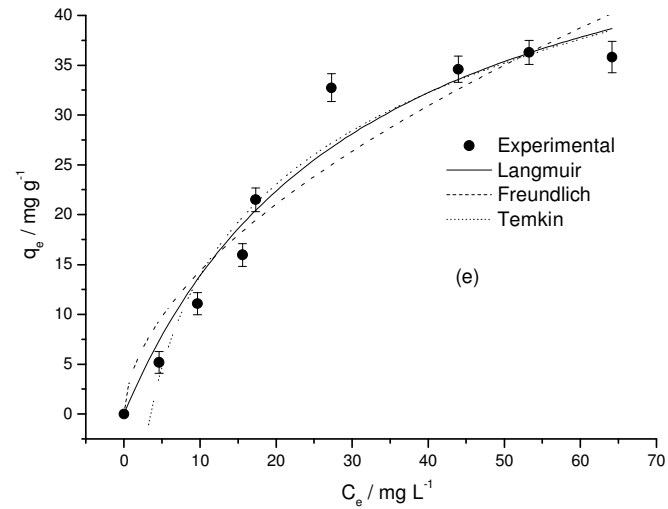
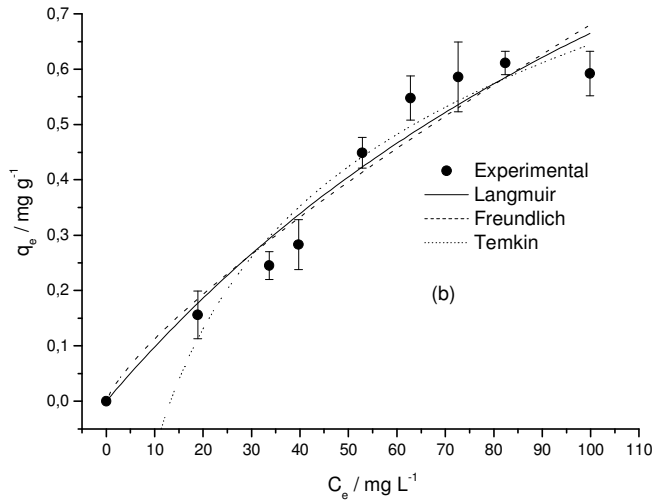
Figura 29 - Influência da concentração do corante AMe (i) ou EY (ii) no processo de adsorção em Cel (a-c) e Cel-Deta (d-f) em diferentes temperaturas e os ajustes não lineares utilizando os modelos de isotermas





(i)





(ii)

Fonte: Elaborado pelo autor

Os dados obtidos experimentalmente através do efeito da concentração no processo de adsorção do corante (VC ou AM) e (AMe ou EY) utilizando as matrizes (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente, foram ajustados com diferentes modelos de isotermas para a obtenção dos parâmetros relacionados com o processo de adsorção. Com base nas Tabelas 4 e 5, pode-se observar que os valores dos coeficientes de correlação (R^2), calculados a partir do ajuste não linear aos dados experimentais pelos modelos, apresentam valores próximos e maiores para o modelo de Langmuir e Temkin, com exceção da isoterma de adsorção do VC em Cel-AF na temperatura 318 K, em que o melhor ajuste foi obtido com o modelo proposto por Freundlich. Os valores de R_L , calculados a partir da Equação 17, sugerem que a adsorção

é favorável ($0 < R_L < 1$), em todos os casos avaliados. Assim, em geral, os dados experimentais têm um melhor ajuste ao modelo de isoterma proposto por Langmuir e Temkin, sendo o modelo de Temkin mais próximo do modelo de Langmuir, o processo de adsorção dos sistemas discutidos ocorre em monocamada, com quantidade de adsorção do corante VC, AM, AMe ou EY em Cel foi de 24,85, 11,70, 2,19 e 1,30 mg g⁻¹, respectivamente. E para a adsorção do corante (VC ou AM) em Cel-AF e (AMe ou EY) em Cel-Deta foi de 36,27 e 45,84, 65,45 e 56,69 mg g⁻¹, respectivamente.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do corante (VC ou AM) nos biopolímeros (Cel e Cel-AF)

Matriz	pH	Corante	Temperatura (K)	Langmuir				Freundlich			Temkin		
				$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	n_f	K_f (L g ⁻¹)	R^2	A_T (L mg ⁻¹)	b_T (J mol ⁻¹)	R^2
Cel	7,0	VC	298	27,1985	0,1403	0,1336	0,9844	3,5521	7,8022	0,9648	1,9197	110,1706	0,9843
			308	26,6632	0,1354	0,1696	0,9700	3,7394	8,0199	0,9541	2,6169	151,0012	0,9690
			318	27,0856	0,1166	0,1538	0,9784	3,4158	7,2187	0,9637	1,7727	166,9936	0,9783
Cel	8,0	AM	298	12,0854	0,0671	0,2193	0,9909	2,7744	2,1758	0,9615	0,6367	216,2711	0,9863
			308	14,3716	0,0549	0,2446	0,9886	2,4717	2,0835	0,9558	0,5589	228,1585	0,9811
			318	14,1790	0,0731	0,2240	0,9910	2,7743	2,6760	0,9604	0,7447	278,4868	0,9857
Cel-AF	6,0	VC	298	37,5097	0,2686	0,1067	0,9682	4,0826	13,6859	0,9666	7,6652	96,5475	0,9790
			308	37,1611	0,2677	0,0881	0,9637	4,0281	13,4287	0,9820	9,8824	126,9822	0,9840
			318	43,2401	0,0696	0,2596	0,9805	2,4657	6,8735	0,9849	1,1053	103,9071	0,9699
Cel-AF	8,0	AM	298	52,2047	0,1590	0,1885	0,9256	3,5962	16,0065	0,8550	1,7601	53,5470	0,8930
			308	56,9999	0,0847	0,2935	0,9448	2,4163	9,4411	0,8712	0,6308	51,7234	0,9418
			318	55,0383	0,1428	0,3313	0,9567	2,8477	12,7742	0,8709	1,2046	69,4659	0,9360

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 - Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para adsorção do corante (AMe ou EY) nos biopolímeros (Cel e Cel-Deta)

Matriz	pH	Corante	Temperatura (K)	Langmuir				Freundlich			Temkin		
				$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	n_f	K_f (L g ⁻¹)	R^2	A_T (L mg ⁻¹)	b_T (J mol ⁻¹)	R^2
Cel	4,0	AMe	298	4,3971	0,0114	0,5573	0,9637	1,5292	0,1188	0,9462	0,1401	668,0011	0,9527
			308	1,6407	0,0273	0,3736	0,9792	2,0481	0,1344	0,9453	0,2107	1776,3205	0,9829
			318	1,1832	0,0138	0,5043	0,9659	1,7329	0,0491	0,9478	0,1113	2995,7682	0,9686
Cel	5,0	EY	298	4,6820	0,0042	0,7881	0,9602	1,2205	0,0323	0,9545	0,0740	867,2660	0,9543
			308	1,8565	0,0056	0,7107	0,9446	1,2791	0,0186	0,9321	0,0755	2230,5019	0,9505
			318	1,6476	0,0035	0,7757	0,9919	1,2077	0,0095	0,9911	0,0778	4316,4444	0,9735
Cel-Deta	4,0	AMe	298	86,1370	0,1232	0,4349	0,9601	2,2942	15,8848	0,8977	1,1754	29,9469	0,9504
			308	73,4093	0,0696	0,3283	0,9574	2,1484	9,7989	0,9021	0,5929	41,6329	0,9568
			318	70,5422	0,0428	0,5391	0,9743	1,8071	5,8647	0,9372	0,4007	53,7751	0,9755
Cel-Deta	5,0	EY	298	79,4461	0,0725	0,2932	0,9616	2,1617	11,0579	0,9036	0,6138	30,7675	0,9624
			308	57,6958	0,0317	0,5362	0,9522	1,8022	3,9929	0,9145	0,2848	53,7264	0,9556
			318	47,8281	0,0252	0,5530	0,9772	1,7195	2,7321	0,9651	0,3411	93,6799	0,9481

Fonte: Elaborado pelo autor

5.2.5 Efeito dos íons

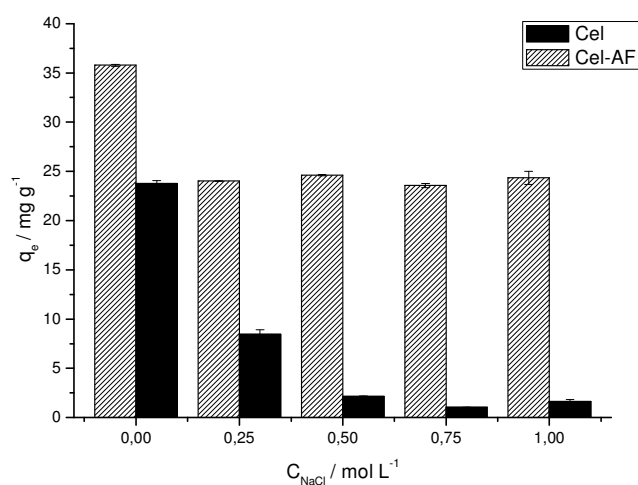
Para observar o efeito causado pela presença de íons na solução durante a adsorção, foram realizados os ensaios de adsorção na presença de cloreto de sódio variando sua concentração na solução (força iônica). Na Figura 30, pode-se observar que, o aumento da concentração de NaCl na solução, diminui a quantidade de corante (VC ou AM) e (AMe ou EY) adsorvido na superfície dos biopolímeros (Cel e Cel-AF) e (Cel e Cel-Deta), respectivamente. A presença de um sal na solução do corante pode ter dois efeitos opostos. Primeiro, íons do sal podem competir com as espécies iônicas do corante para neutralizar a carga superficial do adsorvente, diminuindo a adsorção do corante na matriz. Segundo, a adição de sal a solução pode diminuir a dissociação do corante e/ou favorecer a agregação das moléculas de corante, dificultando o processo de adsorção (BEZERRA *et al.*, 2016; EL-SAYED *et al.*, 2011; MOHAMMADI *et al.*, 2011).

Desta forma, o primeiro efeito pode ser predominante na adsorção do corante (VC ou AM) nas matrizes (Cel e Cel-AF), pois a presença de Na⁺ na solução compete com o corante (VC ou AM) pelos sítios ativos dos biopolímeros. Este resultado ratifica que podem ocorrer interações eletrostáticas entre o corante e as matrizes adsorventes corroborando com o esquema de interação proposto para processo de adsorção (Figuras 22 e 23). Também é importante verificar, na adsorção do VC, a concentração do sal que praticamente não influencia na capacidade de adsorção da Cel-AF é menor que na Cel devido a grande quantidade sítios ativos no biopolímero modificando ocasionando um menor grau de competição entre o íon Na⁺ e o corante pelos os sítios ativos da matriz adsorvente. Por outro lado, na adsorção do AM, a concentração que praticamente não interfere na capacidade de adsorção da Cel-AF é maior que na Cel devido o corante AM ser menos hidrofóbico que VC, o que pode favorecer em mais agregação das moléculas de AM e/ou diminuir a dissociação do corante em solução com o aumento da concentração do sal (segundo efeito), e consequentemente, dificulta a saturação dos sítios ativos do biopolímero modificando.

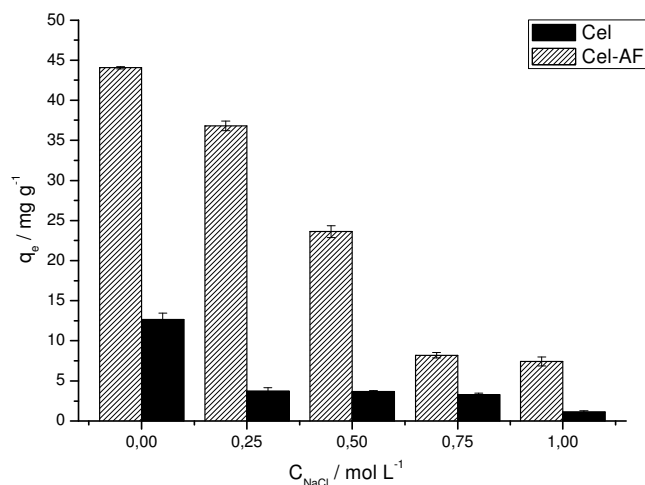
Para a adsorção do corante (AMe ou EY) nas matrizes (Cel e Cel-Deta), o segundo efeito parece ser dominante. Além disso, é importante observar que a presença do sal no meio aquoso interfere mais na remoção do corante EY que o AMe utilizando as matrizes adsorventes e a concentração do sal que praticamente não influencia na capacidade de adsorção da Cel-Deta é menor no processo de remoção do AMe que EY. Em geral, estes comportamentos podem ser explicados pelo caráter menos hidrofóbico do corante AMe quando comparado com o EY, o que pode favorecer em mais espécies iônicas do corante AMe em solução para interagir eletrostaticamente com os biopolímeros. Diante do exposto, as

matrizes Cel-AF e Cel-Deta podem ser utilizadas no tratamento de águas residuais contendo NaCl, uma vez que, este não afetou drasticamente na capacidade de adsorção dos corantes mencionados nestes adsorventes em meio aquoso.

Figura 30 - (i) Influência da concentração de NaCl (força iônica) no processo de adsorção do (a) VC e (b) AM em Cel ou Cel-AF. (ii) Influência da concentração de NaCl (força iônica) no processo de adsorção do corante (AMe ou EY) em (c) Cel e (d) Cel-Deta

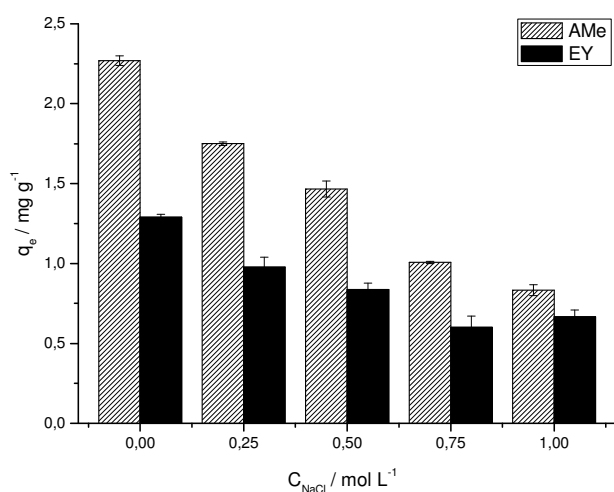


(a)

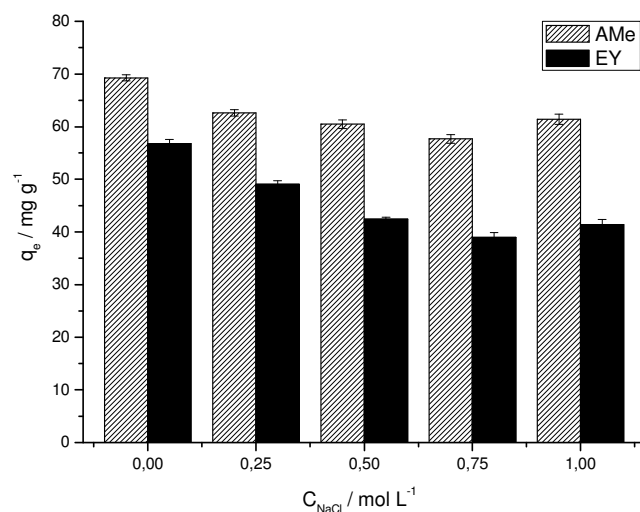


(b)

(i)



(c)



(d)

(ii)

Fonte: Elaborado pelo autor

6 CONCLUSÕES

As reações para obter as matrizes adsorventes (Cel-AF e Cel-Deta) foram confirmadas com as caracterizações propostas. As análises de IV-TF mostrou, para a matriz Cel-AF, uma banda em 1691 cm^{-1} relacionada ao estiramento do grupo carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ de ácido e uma banda, para a matriz Cel-Deta, em 1330 cm^{-1} relacionada à deformação C-N e outra em 3400 cm^{-1} característica de estiramento N-H de amida. Através RMN ^{13}C foi observado, para a matriz Cel-AF, os sinais em 173,4 e 132,3 ppm que são atribuídos a carbonila (ácido e éster) e carbonos do anel aromático, respectivamente. Para Cel-Deta, um sinal em 164,6 ppm característico de carbono de grupo amida.

Utilizando as análises de DRX, foi obtido índice de cristalinidade (ICr) de 74,99% (Cel), 58,64% (Cel-AF) e 46,12% (Cel-Deta), e a TG mostrou que a ordem de decomposição foi: Cel-Deta < Cel-AF < Cel.

Nos testes de adsorção, as matrizes (Cel-AF e Cel-Deta) foram eficientes na adsorção do corante (VC ou AM) e (AMe ou EY), respectivamente, em meio aquoso quando comparado com o biopolímero puro (Cel). No estudo do tempo, os dados obtidos experimentalmente tiveram o melhor ajuste utilizando o modelo de pseudo-primeira-ordem. O processo de adsorção ocorre em monocamada, com quantidade de adsorção do corante VC, AM, AMe ou EY em Cel foi de 24,85, 11,70, 2,19 e 1,30 mg g^{-1} , respectivamente. Para a adsorção do corante (VC ou AM) em Cel-AF e (AMe ou EY) em Cel-Deta foi de 36,27 e 45,84, 65,45 e 56,69 mg g^{-1} , respectivamente.

O efeito da temperatura praticamente não influenciou no processo de adsorção do corante (VC ou AM) utilizando a matriz Cel-AF. Em contrapartida, o aumento da temperatura ocasionou diminuição da remoção do corante (AMe ou EY) utilizando o adsorvente Cel-Deta. E o estudo da força iônica mostrou que os materiais (Cel-AF e Cel-Deta) podem ser utilizadas no tratamento de águas residuais contendo NaCl.

Por conseguinte, as matrizes adsorventes (Cel-AF e Cel-Deta) podem ser utilizadas como potencial alternativo para remoção de corantes ((VC ou AM) e (AMe ou EY)) em solução aquosa, repetitivamente, uma vez que, estes materiais possuem boa capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. **Advances in Catalysis**, v. 21, p. 1-49, 1970.
- ANDERSSON, R.; HOFFMAN, J.; NAHAR, N.; SCHOLANDER, E. An n.m.r. study of the products of oxidation of cellulose and (1→4)-β-D-xylan with sodium nitrite in orthophosphoric acid. **Carbohydrate Research**, v. 206, p. 340-346, 1990.
- BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA.; FERNÁNDEZ, J. V. Bisphenol A removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 6246-6250, 2005.
- BEZERRA, R. D. S.; MORAIS, A. I. S.; OSAJIMA, J. A.; NUNES, L. C. C.; SILVA FILHO, E. C. Development of new phosphated cellulose for application as an efficient biomaterial for the incorporation/release of amitriptyline. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 362-375, 2016.
- BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259-267, 2006.
- CAO, J-S.; LIN, J-X.; FANG, F.; ZHANG, M-T.; HU, Z-R. A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 199-205, 2014.
- CHADLIA, A.; MOHAMED, K.; NAJAH, L.; FAROUK, M. M. Preparation and characterization of new succinic anhydride grafted Posidonia for the removal of organic and inorganic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, p. 1579-1590, 2009.
- CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; SAHA, P. D. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1533-1541, 2011.
- CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B. P.; DAS, A. R.; GUHA, A. K. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 30-35, 2005.
- CHAUDHURI, H.; DASH, S.; GHORAI, S.; PAL, S.; SARKAR, A. SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 157-166, 2016.
- CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose – structure and characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, p. 13-21, 2011.
- CONSTANTIN, M.; ASMARANDEI, I.; HARABAGIU, V.; GHIMICI, L.; ASCENZI, P.; FUNDUEANU, G. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 74-84, 2013.

COSERI, S.; BILIUTA, G.; SIMIONESCU, B. C.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V.; HARABAGIU, V. Oxidized cellulose-survey of the most recent achievements. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, p. 207-215, 2013.

COTORUELO, L. M.; MARQUÉS, M. D.; DÍAZ, F. J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J.; CORDERO, T. Lignin-based activated carbons as adsorbents for crystal violet removal from aqueous solutions. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, p. 386-396, 2012.

DEBNATH, S.; BALLAV, N.; MAITY, A.; PILLAY, K. Single stage batch adsorber design for efficient eosin yellow removal by polyaniline coated ligno-cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 732-739, 2015.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1-9, 2009.

DEY, R. K.; OLIVEIRA, F. J. V. E.; AIROLDI, C. Mesoporous silica functionalized with diethylenetriamine moieties for metal removal and thermodynamics of cation–basic center interactions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 324, p. 41-46, 2008.

EL-SAYED, G. O. Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber. **Desalination**, v. 272, p. 225-232, 2011.

FERREIRA, B. C. S.; TEODORO, F. S.; MAGESTE, A. B.; GIL, L. F.; FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A. Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 521-534, 2015.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GE, M.; DU, M.; ZHENG, L.; WANG, B.; ZHOU, X.; JIA, Z.; HU, G.; ALAM, S. M. J. A maleic anhydride grafted sugarcane bagasse adsorbent and its performance on the removal of methylene blue from related wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 192, p. 147-155, 2017.

GONG, R.; JIN, Y.; CHEN, F.; CHEN, J.; LIU, Z. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 865-870, 2006.

GUERRA, D. L.; LEIDENS, V. L.; VIANA, R. R.; AIROLDI, C. Amazon kaolinite functionalized with diethylenetriamine moieties for U(VI) removal: Thermodynamic of cation-basic interactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 683-692, 2010.

GUO, J-Z.; LI, B.; LIU, L.; LV K. Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. **Chemosphere**, v. 111, p. 225-231, 2014.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. **Water Research**, v. 43, p. 4479-4488, 2009.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HAN, X.; WANG, W.; MA, X. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1-8, 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 183-191, 1998.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, p. 156-173, 2016.

HUANG, X-Y.; MAO, X-Y.; BU, H-T.; YU, X-Y.; JIANG, G-B.; ZENG, M-H. Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal. **Carbohydrate Research**, v. 346, p. 1232-1240, 2011a.

HUANG, X-Y.; BIN, J-P.; BU, H-T.; JIANG, G-B.; ZENG, M-H. Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 1350-1356, 2011b.

ISOBE, N.; CHEN, X.; KIM, U-J.; KIMURA, S.; WADA, M.; SAITO, T.; ISOGAI, A. TEMPO-oxidized cellulose hydrogel as a high-capacity and reusable heavy metal ion adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 195-201, 2013.

JIANG, G.B.; LIN, Z-T.; HUANG, X-Y.; ZHENG, Y-Q.; REN, C-C.; HUANG, C-K.; HUANG, Z-J. Potential biosorbent based on sugarcane bagasse modified with tetraethylenepentamine for removal of eosin Y. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, p. 707-712, 2012.

JIANG, R.; FU, Y-Q.; ZHU, H-Y.; YAO, J.; XIAO, L. Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: adsorption kinetics and equilibrium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. E540-E549, 2012.

JIN, L.; LI, W.; XU, Q.; SUN, Q. Amino-functionalized nanocrystalline cellulose as an adsorbent for anionic dyes. **Cellulose**, v. 22, p. 2443-2456, 2015.

KANG, Q.; ZHOU, W.; LI, Q.; GAO, B.; FAN, J.; SHEN, D. Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions. **Applied Clay Science**, v. 45, p. 280-287, 2009.

KARATAS, M.; ARSLAN, N. Flow behaviours of cellulose and carboxymethyl cellulose from grapefruit peel. **Food Hydrocolloids**, v. 58, p. 235-245, 2016.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H-P.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KNAEBEL, K. S. **Adsorption**. Albright's Chemical Engineering Handbook. Edited by Lyle F. Albright, 2009. Cap. 14, p. 1119-1171.

KOKOL, V.; BOZIC, M.; VOGRINCIC, R.; MATHEW, A. P. Characterisation and properties of homo- and heterogeneously phosphorylated nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 125, p. 301-313, 2015.

KUMAR, V.; YANG, T. HNO₃/H₃PO₄-NaNO₂ mediated oxidation of cellulose — preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 403-412, 2002.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal Colloid Interface Science**, v. 284, p. 14-21, 2005.

KUMARI, S.; MANKOTIA, D.; CHAUHAN, G. S. Crosslinked cellulose dialdehyde for congo red removal from its aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 1126-1136, 2016.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LI, W.; WU, L.; CHEN, D.; LIU, C.; SUN, R. DMAP-catalyzed phthalylation of cellulose with phthalic anhydride in [bmim]Cl. **BioResources**, v. 6 p. 2375-2385, 2011.

LIU, C. F.; SUN, R. C.; ZHANG, A. P.; REN, J. L. Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 17-25, 2007.

MAHMOODIAN, H.; MORADI, O.; SHARIATZADEHA, B.; SALEHF, T. A.; TYAGI, I.; MAITY, A.; ASIF, M.; GUPTA, V. K. Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 202, p. 189-198, 2015.

MARTIN, A. I.; SÁNCHEZ-CHAVES, M.; ARRANZ, F. Synthesis, characterization and controlled release behavior of adducts from chloroacetylated cellulose and α -naphthylacetic acid. **Reactive and Functional Polymers**, v. 39, p. 179-187, 1999.

MARTINS, L. R.; RODRIGUES, J. A. V.; ADARME, O. F. H.; MELO, T. M. S.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Optimization of cellulose and sugarcane bagasse oxidation: Application for adsorptive removal of crystal violet and auramine-O from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 223-241, 2017.

MAZZO, T. M.; SACZK, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. Analysis of aromatic amines in surface waters receiving wastewater from a textile industry by Liquid Chromatographic with Electrochemical Detection. **Analytical Letters**, v. 39, p. 2671-2685, 2006.

MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; SANTANA, S. A. A.; AIROLDI, C. Exploring the favorable ion-exchange ability of phthalylated cellulose biopolymer using thermodynamic data. **Carbohydrate Research**, v. 345, p. 1914-1921, 2010.

MITTAL, A.; JHARE, D.; MITTAL, J. Adsorption of hazardous dye eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. **Journal of Molecular Liquids**, v. 179, p. 133-140, 2013.

MOHAMMADI, N.; KHANI, H.; GUPTA, V. K.; AMERREH, E.; AGARWAL, S. Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material—kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, p. 457-462, 2011.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MORADI, O. The removal of ions by functionalized carbon nanotube: equilibrium, isotherms and thermodynamic studies. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 25, p. 229-240, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 9074-9082, 2002.

NOOY, A. E. J.; BESEMER, A. C.; BEKKUM, H. V. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. **Carbohydrate Research**, v. 269, p. 89-98, 1995.

NOOY, A. E. J.; PAGLIARO, M.; BEKKUM, H. V.; BESEMER, A. C. Autocatalytic oxidation of primary hydroxyl functions in glucans with nitrogen oxides. **Carbohydrate Research**, v. 304, p. 117-123, 1997.

O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6709-6724, 2008.

ÖZCAN, A.; ÖMEROĞLU, Ç.; ERDOĞAN, Y.; ÖZCAN, A. S. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye reactive blue 19. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 173-179, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. **Introduction to spectroscopy**, fourth ed., Brooks Cole, Philadelphia, 2009.

PEYDAYESH, M.; RAHBAR-KELISHAMI, A. Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1014-1019, 2015.

QIAO, H.; ZHOU, Y.; YU, F.; WANG, E.; MIN, Y.; HUANG, Q.; PANG, L.; MA, T. Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals. **Chemosphere**, v. 141, p. 297-303, 2015.

RAMIAH, M. V. Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 14, p. 1323-1337, 1970.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALEH, T. A.; AL-SAAD, A. A.; GUPTA, V. K. Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange. **Journal of Molecular Liquids**, v. 191, p. 85-91, 2014.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.

SANTOS, C. C.; MOUTA, R.; JUNIOR, M. C. C.; SANTANA, S. A. A.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B. Chitosan-edible oil based materials as upgraded adsorbents for textile dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 182-191, 2018.

SAVOVA, D.; PETROV, N.; YARDIM, M. F.; EKINCI, E.; BUDINOVA, T.; RAZVIGOROVA, M.; MINKOVA, V. The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. **Carbon**, v. 41, p. 1897-1903, 2003.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, p. 786-794, 1959.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. Tradução: J.H. Maar, Editora Edgard Blucher / Edusp, São Paulo, 1975.

SHEN, W.; CHEN, S.; SHI, S.; LI, X.; ZHANG, X.; HU, W.; WANG, H. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto diethylenetriamine-bacterial cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 110-114, 2009.

SILVA FILHO, E. C.; MELO, J. C. P.; AIROLDI, C. Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 2842-2850, 2006.

SILVA FILHO, E. C.; SANTANA, S. A. A.; MELO, J. C. P.; OLIVEIRA, F. J. V. E.; AIROLDI, C. X-ray diffraction and thermogravimetry data of cellulose, chlorodeoxycellulose and aminodeoxycellulose. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 100, p. 315-321, 2010.

SILVA FILHO, E. C.; SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; SANTOS JUNIOR, L. S.; SANTOS, M. R. M. C.; MATOS, J. M. E.; AIROLDI, C. Thermodynamic data of 6-(4'-aminobutylamino)-6- deoxycellulose sorbent for cation removal from aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 46, p. 2566-2574, 2011.

SILVA FILHO, E. C.; LIMA, L. C. B.; SILVA, F. C.; SOUSA, K. S.; FONSECA, M. G.; SANTANA, S. A. A. Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of the divalent cations. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1203-1210, 2013.

SILVA, M. M. F.; OLIVEIRA, M. M.; AVELINO, M. C.; FONSECA, M. G.; ALMEIDA, R. K. S.; SILVA FILHO, E. C. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 259-268, 2012.

SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; SILVA, F. C.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R. M. C.; SANTOS JUNIOR, L. S.; SOUSA, K. S.; SILVA FILHO, E. C. Dye anionic sorption in aqueous solution onto a cellulose surface chemically modified with aminoethanethiol. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 89-98, 2013.

SILVA, L. S.; LIMA, L. C. B.; FERREIRA, F. J. L.; SILVA, M. S.; OSAJIMA, J. A.; BEZERRA, R. D. S.; SILVA FILHO, E. C. Sorption of the anionic reactive red RB dye in cellulose: Assessment of kinetic, thermodynamic, and equilibrium data. **Open Chemistry**, v. 13, p. 801-812, 2015.

SILVA, F. C.; SILVA, M. M. F.; LIMA, L. C. B.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Integrating chloroethyl phosphate with biopolymer cellulose and assessing their potential for absorbing brilliant green dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3348-3356, 2016.

SONG, P.; ZHANG, D-Y.; YAO, X-H.; FENG, F.; WU, G-H. Preparation of a regenerated silk fibroin film and its adsorbability to azo dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 1066-1072, 2017.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de fungos basidiomicetes em degradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 2, p. 121-139, 2009.

STIPANOVIC, A. J.; SARKO, A. Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 6. Molecular and crystal structure of regenerated cellulose II. **Macromolecules**, v. 9, p. 851-857, 1976.

SU, Y.; JIAO, Y.; DOU, C.; HAN, R. Biosorption of methyl orange from aqueous solutions using cationic surfactant-modified wheat straw in batch mode. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 6145-6155, 2014.

SUBBAIAH, M. V.; KIM, D-S. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies.

Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 128, p. 109-117, 2016.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst.

Acta Physicochimica USSR, v. 12, p. 327-356, 1940.

TIAN, Y.; LIU, Y.; SUN, Z.; LI, H.; CUI, G.; YAN, S. Fibrous porous silica microspheres decorated with Mn_3O_4 for effective removal of methyl orange from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 5, p. 106068-106076, 2015.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272-1278, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babaçu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 99-105, 2010.

WADA, M.; HEUX, L.; SUGIYAMA, J. Polymorphism of cellulose I family: Reinvestigation of cellulose IV₁. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1385-1391, 2004.

WADA, M.; NISHIYAMA Y.; LANGAN, P. X-ray structure of ammonia-cellulose I: New insights into the conversion of cellulose I to Cellulose III₁. **Macromolecules**, v. 39, p. 2947-2952, 2006.

WANG, H.; CHEN, Y.; WEI, Y.; ZHANG, A.; LIU, C. Homogeneous esterification mechanism of bagasse modified with phthalic anhydride in ionic liquid. Part 2: Reactive behavior of hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1365-1373, 2017.

WING, R. E. Corn fiber citrate: preparation and ion exchange properties. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 301-305, 1996.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YAN, H.; ZHANG, W.; KAN, X.; DONG, L.; JIANG, Z.; LI, H.; YANG, H.; CHENG, R. Sorption of methylene blue by carboxymethyl cellulose and reuse process in a secondary sorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 380, p. 143-151, 2011.

YAO, Y.; HE, B.; XU, F.; CHEN, X. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 82-89, 2011.

YASAR, F.; TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 187-199, 2007.

ZHANG, L.; ZHANG, H.; GUO, W.; TIAN, Y. Removal of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using activated sintering process red mud. **Applied Clay Science**, v. 93, p. 85-93, 2014.

ZHOU, Y.; JIN, Q.; HU, X.; ZHANG, Q.; MA, T. Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 5019-5029, 2012.

ZHOU, Y.; ZHANG, M.; HU, X.; WANG, X.; NIU, J.; MA, T. Adsorption of cationic dyes on a cellulose-based multicarboxyl adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 413-421, 2013.

ZHOU, Y.; MIN, Y.; QIAO, H.; HUANG, Q.; WANG, E.; MA T. Improved removal of malachite green from aqueous solution using chemically modified cellulose by anhydride. **International Journal Biological Macromolecules**, v. 74, p. 271-277, 2015.

ZHU, W.; LIU, L.; LIAO, Q.; CHEN, X.; QIAN, Z.; SHEN, J.; LIANG, J.; YAO, J. Functionalization of cellulose with hyperbranched polyethylenimine for selective dye adsorption and separation. **Cellulose**, v. 23, p. 3785-3797, 2016.

ZUGENMAYER, P. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. **Progress in polymer science**, v. 26, p. 1341-1417, 2001.

ANEXOS

TRABALHOS PUBLICADOS NO DOUTORADO

SILVA, L. S.; CARVALHO, J. O.; BEZERRA, R. D. S.; SILVA, M. S.; FERREIRA, F. J. L.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Potential of cellulose functionalized with carboxylic acid as biosorbent for the removal of cationic dyes in aqueous solution. **Molecules**, v. 23, p. 743, 2018.

SILVA, L. S.; FERREIRA, F. J. L.; SILVA, M. S.; CITÓ, A. M. G. L.; MENEGUIN, A. B.; SÁBIO, R. M.; BARUD, H. S.; BEZERRA, R. D. S.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Potential of amino-functionalized cellulose as an alternative sorbent intended to remove anionic dyes from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1282-1295, 2018.

SILVA, L. S.; SILVA, M. S.; FERREIRA, F. J. L.; LIMA, L. C. B.; BEZERRA, R. D. S.; CITÓ, A. M. G. L.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO, E. C. Effective removal of the remazol yellow GR dye using cellulose functionalized by basic groups. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, p. 218, 2018.