

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
Programa de Pós-Graduação em Química



Francisco José Lustosa Ferreira

**FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE COM AMINOSILANO E APLICAÇÃO NA  
ADSORÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO**

Teresina  
2018

Francisco José Lustosa Ferreira



## **FUNCIONALIZAÇÃO DA CELULOSE COM AMINOSILANO E APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CORANTE ANIÔNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho

Teresina  
2018

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí**  
**Biblioteca Setorial do CCN**

F383f Ferreira, Francisco José Lustosa.

Funcionalização da celulose com aminosilano e aplicação na adsorção de corante aniônico / Francisco José Lustosa Ferreira. – Teresina, 2018.

70 f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2018.

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

1. Química Inorgânica. 2. Modificação Química - Celulose. 3. Corante Eosina Amarela. I. Título.


CDD 546

Francisco José Lustosa Ferreira

**Funcionalização da celulose com aminosilano e aplicação na adsorção de corante aniônico**

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

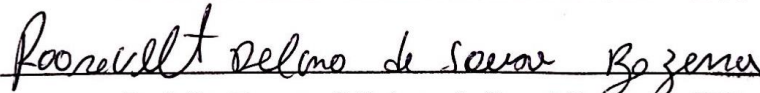
Aprovada por:



Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho (Orientador) – UFPI



Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura – UFPI



Prof. Dr. Roosevelt Delano de Sousa Bezerra – UFPI

Teresina  
2018

## DEDICATÓRIA

À toda a minha Família.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais José e Doralice, e meus irmãos Anilton e Analice por todo o amor e carinho, que mesmo distantes me apoiaram e incentivaram ao longo de toda a graduação e mestrado acreditando no meu potencial para que eu atingisse meus objetivos.

À minha tia Iracema por toda a compreensão e paciência ao longo desses anos não só de mestrado, mas também de graduação.

Ao meu tio Anchieta, em especial sua esposa Eva que me ajudou muito no ingresso à UFPI, o que fez com que eu pudesse concluir minha graduação e chegar ao mestrado e a esta conquista.

A todos os demais familiares que contribuíram direta ou indiretamente para esta conquista.

Ao Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho, pela confiança e a grande oportunidade desde a iniciação científica, pela orientação, a amizade, dedicação, incentivos, ensinamentos, paciência, e por ser um exemplo profissional e pessoal a ser seguido.

Aos demais professores do LIMAV, Dr. Luiz de Sousa Santos Júnior, Dra. Josy Anteveli Osajima, Dra. Maria Rita de Moraes C. Santos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPI, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A todos os professores do departamento de Química pelo conhecimento transmitido e inspiração.

A todos os meus colegas de graduação e/ou pós-graduação, Arkellau, Hugo, Jairo, Eliúde, Jessica, Josy, Mikael, Fernando, Felipe, Thalyta e Marlo.

Aos meus grandes amigos Mateus, Maelson, Talles e Lucinaldo por todos os momentos de descontração, pela amizade, por todos os incentivos e trocas de conhecimentos.

A toda a comunidade LIMAV, Kelson, Luciano, Fabrícia, Alan Ícaro, Kilson, Fran, Elton, Sol, Marcos Pereira, Roosevelt, Raimundo, Edgar, Jian Carlos, Marcus Vinicius, Onaira, Thais, Seu Alencar, Fernando que sempre estiveram presentes e dispostos a ajudar.

A Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara pelas análises de RMN.  
A todos que não foram citados, mas que participaram dessa conquista.

**MUITO OBRIGADO!**

## RESUMO

A poluição de ecossistemas aquáticos causada pela descarga de corantes, principalmente pelas indústrias têxteis, constitui-se num grave problema ambiental, e diversos métodos de tratamento têm sido empregados para remoção destes corantes, incluindo o método de adsorção. O presente trabalho descreve a obtenção de uma matriz adsorvente (Cel-SiN) a partir da modificação química da celulose com 3-aminopropiltrimetoxisilano e sua aplicação na adsorção do corante Eosina Amarela (EY) em meio aquoso. O material Cel-SiN foi caracterizado por análise elementar, Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido para os núcleos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , Difractometria de raios-X (DRX), Termogravimetria e derivada termogravimétrica (TG/DTG) que comprovaram a modificação. O material Cel-SiN foi aplicado na adsorção do corante aniônico EY no qual foram avaliados os parâmetros de dosagem do adsorvente, pH, tempo de contato, força iônica, concentração e temperatura no processo de adsorção. A matriz Cel-SiN exibiu maior capacidade de adsorção de EY em pH 5,0 com tempo de equilíbrio de 80 min. O estudo cinético apontou que o processo de adsorção é melhor descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os ajustes dos dados experimentais de isoterma indicaram que o modelo de isoterma de Freundlich é o que melhor descreve o processo de adsorção. A capacidade de adsorção de EY em Cel-SiN foi de  $61,07 \text{ mg g}^{-1}$  a 298 K e os estudos termodinâmicos indicaram a natureza exotérmica ( $\Delta H^\circ = -187,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e espontânea ( $\Delta G^\circ = -3,40 \text{ kJ mol}^{-1}$  em 298 K) do processo de adsorção. Com base nos resultados, o material Cel-SiN apresenta-se como adsorvente promissor na remoção de corante EY em meio aquoso exigindo condições brandas de temperatura, pH e dosagem de adsorvente.

Palavras-chave: Celulose. Modificação. Aminosilano. Adsorção. Eosina Amarela



## ABSTRACT

The pollution of aquatic ecosystems caused by the discharge of dyes, mainly by the textile industries, constitutes a serious environmental problem and several treatment methods have been employed including the adsorption method. The present work describes the adsorbent matrix (Cel-SiN) obtained from the chemical modification of the cellulose with 3-aminopropyltrimethoxysilane and its application in the adsorption of the Eosin yellow (EY) dye in aqueous medium. The Cel-SiN material was characterized by elemental analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), solid state  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Magnetic Resonance, X-ray Diffractometry (XRD), Thermogravimetry and thermogravimetric derivative (TG/DTG) that proved the modification. The material Cel-SiN was applied in the adsorption of the anionic dye EY in which the parameters of adsorbent dosage, pH, contact time, ionic strength, concentration and temperature in the adsorption process were evaluated. The Cel-SiN matrix exhibited higher adsorption capacity of EY at pH 5.0 with equilibrium time of 80 min. The kinetic study indicated that the adsorption process is best described by the kinetic model of pseudo-second order. The adjustments of the experimental isotherm data indicated that the Freundlich isotherm model best describes the adsorption process. The adsorption capacity of EY in Cel-SiN was  $61.07 \text{ mg g}^{-1}$  at 298 K and the thermodynamic studies indicated the exothermic ( $\Delta H^\circ = -187.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and spontaneous nature ( $\Delta G^\circ = -3.40 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 298 K) of the adsorption process. Based on the results, the Cel-SiN material presents as promising adsorbent in the removal of EY dye in aqueous medium requiring mild conditions of temperature, pH and adsorbent dosage.

Keywords: Cellulose. Modification. Aminosilane. Adsorption. Eosin Yellow

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação dos corantes de acordo com a carga iônica.....	20
Figura 2- Estrutura química do corante eosina amarela.....	21
Figura 3- Estrutura química da celulose.....	25
Figura 4-Reações de síntese do material CMB.....	26
Figura 5 - Estrutura química do 3-aminopropiltrimetoxisilano. ....	28
Figura 6-Difratogramas de raios-X da celulose e de Cel-SiN.....	36
Figura 7-Espectros de infravermelho da celulose não modificada e de Cel-SiN..	38
Figura 8-Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ da celulose (a) e Cel-SiN (b); Espectros de RMN de $^1\text{H}$ para celulose (c) e Cel-SiN (d). ....	40
Figura 9- Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ do material Cel-SiN. ....	41
Figura 10- Reação entre 3-aminopropiltrimetoxisilano e celulose.....	42
Figura 11 – Curvas termogravimétricas (a) e DTG (b) da celulose pura e Cel-SiN. ....	42
Figura 12- Ponto de carga zero do material Cel-SiN.....	44
Figura 13- Espectros de absorção no UV-Vis do corante EY $10\text{ mg L}^{-1}$ em diferentes pH (a) e equilíbrio ácido-base do corante (b). ....	46
Figura 14-Efeito da dosagem de Cel-SiN sobre a adsorção de EY $100\text{ mg L}^{-1}$ ...	47
Figura 15- Efeito do pH na adsorção de EY em Cel-SiN.....	48
Figura 16- Proposta de interação entre a molécula de EY e os grupos funcionais na superfície de Cel-SiN em pH 5,0. ....	49
Figura 17-Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de EY em Cel-SiN.....	50

Figura 18-Efeito da força iônica (NaCl) sobre a adsorção de EY em Cel-SiN..... 53

Figura 19- Isotermas de adsorção de EY em Cel-SiN em pH = 5,0. .... 54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar da celulose e de Cel-SiN. ....	36
Tabela 2-Parâmetros do estudo cinético de adsorção de EY em Cel-SiN. ....	52
Tabela 3-Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de EY em Cel-SiN.....	56
Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção de EY em Cel-SiN.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS

$C_e$	Concentração do corante no equilíbrio
$C_f$	Concentração final de corante
$C_i$	Concentração inicial de corante
$K_F$	Constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção
$K_L$	Constante de Langmuir relacionada a energia livre de adsorção
$K_T$	Constante da isoterma de Temkin
$K_c$	Constante de equilíbrio termodinâmica
$R_L$	Constante adimensional para a isoterma de Langmuir
$k_1$	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem
$k_2$	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem
$k_i$	Constante de difusão intra-partícula
$q_{e,cal}$	Quantidade adsorvida teórica por grama de adsorvente
$q_{e,exp}$	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção segundo o modelo de Langmuir
$q_t$	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo $t$
$\Delta G^\circ$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	Variação de entalpia
$\Delta S^\circ$	Variação de entropia
$^{13}\text{C}$	Núcleo de carbono-13
$^1\text{H}$	Núcleo de hidrogênio
$^{29}\text{Si}$	Núcleo de silício-29
Cel-SiN	Celulose modificada com 3-aminopropiltrimetoxisilano
DRX	Difratometria de raios-X
DTG	Derivada termogravimétrica
EY	Corante Eosina Amarela
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GF	Grau de funcionalização
$IC$	Índice de cristalinidade
$n_C$	Quantidade de carbono em milimol por grama

$n_H$	Quantidade de hidrogênio em milimol por grama
$n_N$	Quantidade de nitrogênio em milimol por grama
pH	Potencial hidrogeniônico
$pH_{PCZ}$	Ponto de carga zero
$R^2$	Coeficiente de correlação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano
$\lambda_{max}$	Comprimento de onda de máxima absorção
$C$	Constante proporcional à espessura da camada limite
$R$	Constante dos gases ideais
$T$	Temperatura absoluta
$V$	Volume de solução de corante
$b$	Constante de Temkin, relacionada ao calor de adsorção
$m$	Massa de adsorvente
$n$	Constante de Freundlich
$t$	Tempo de adsorção

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO .....	18
2.1 <i>Corantes</i> .....	18
2.2 <i>Adsorção</i> .....	22
2.3 <i>Celulose</i> .....	24
2.4 <i>Agentes de acoplamento de silano</i> .....	27
3 OBJETIVOS .....	29
3.1 <i>Objetivo geral</i> .....	29
3.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	29
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1 <i>Materiais</i> .....	30
4.2 <i>Modificação da celulose</i> .....	30
4.3 <i>Caraterizações</i> .....	30
4.4 <i>Medidas de pH</i> .....	31
4.5 <i>Medidas de absorbância</i> .....	31
4.6 <i>Ponto de carga zero</i> .....	31
4.7 <i>Adsorção</i> .....	32
4.7.1 <i>Dosagem</i> .....	32
4.7.2 <i>Efeito do pH</i> .....	32
4.7.3 <i>Efeito do tempo de contato</i> .....	33
4.7.4 <i>Isotermas de adsorção</i> .....	33
4.7.5 <i>Força iônica</i> .....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 <i>Caracterizações</i> .....	35
5.2 <i>Ponto de carga zero</i> .....	44

5.3 Adsorção .....	45
5.3.1 Dosagem .....	46
5.3.2 Estudo do pH.....	47
5.3.3 Efeito do tempo de contato.....	50
5.3.4 Força iônica.....	52
5.3.5 Isotermas de adsorção.....	54
6 CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS.....	60



## 1 INTRODUÇÃO

Com a evolução da ciência e o surgimento de novas tecnologias, a sociedade tem se desenvolvido e alcançado melhorias na qualidade de vida e no aumento da expectativa de vida, o que tem proporcionado o crescimento populacional e levado a uma demanda cada vez maior de bens e serviços. Como consequência da expansão de diferentes setores industriais, a sociedade moderna tem enfrentado diversos problemas ambientais em nível mundial devido à presença de compostos químicos como metais pesados, corantes têxteis, pesticidas, fármacos, surfactantes, dentre outros, em quase todos os ambientes (TEODORO et al., 2017).

Dentre os contaminantes estão os corantes. Estes são empregados em várias indústrias como de alimentos, farmacêutica, cosméticos, papel, plástico, borracha, couro e têxtil (WANG et al., 2015; GONG et al., 2005). Os efluentes descartados por essas indústrias contêm quantidades significativas de corantes implicando em um potencial risco à saúde humana e ao meio ambiente (CAO et al., 2014). Anualmente, estima-se que sejam produzidos cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas de diferentes corantes por todo o mundo (CHOWDHURY et al., 2011) e que 10-15% são perdidos nos processos de tingimento nas indústrias têxteis (SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017).

Quando presentes na natureza, os corantes causam problemas não só de natureza estética, mas também afetam ciclos biológicos pela diminuição da penetração de luz, o que prejudica processos fotossintéticos ou atingem de forma direta os organismos aquáticos em virtude de sua toxicidade. No que diz respeito à saúde humana, muitos corantes apresentam ação carcinogênica, mutagênica e teratogênica (RATNA; PADHI, 2012; WANG et al., 2015) e podem causar sérios danos como disfunção dos rins, sistema reprodutor, fígado, cérebro e sistema nervoso central (YAGUB et al., 2014).

Em face de tais problemas, a comunidade científica tem realizado muitas pesquisas visando o tratamento de efluentes industriais. De fato, vários métodos físicos e químicos têm sido utilizados para o tratamento de efluentes incluindo coagulação/floculação, técnicas de filtração, oxidação, métodos biológicos e adsorção (HOLKAR et al., 2016). Dentre estes métodos, o processo de adsorção se mostra como uma alternativa que vem sendo bastante empregada na remoção de corantes de efluentes devido a seu baixo custo, eficiência, simplicidade e

facilidade de operação (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017; ABKENAR; MALEK; MAZAHERI, 2015).

Na busca por adsorventes de baixo custo, os polímeros naturais têm chamado a atenção dos pesquisadores com ênfase especial na celulose por ser a matéria-prima natural mais abundante com uma produção total de  $10^{11}$  -  $10^{12}$  toneladas/ano, além de ser barata, biodegradável, atóxica, renovável, resistente e insolúvel em água (SUHAS et al., 2016). A celulose em sua forma natural possui baixa capacidade de adsorção. Contudo, modificações químicas podem ser feitas para se alcançar uma eficiente capacidade de adsorção além de alterar outras propriedades como caráter hidrofóbico ou hidrofílico, elasticidade, capacidade de troca iônica, resistência térmica e microbiológica. Uma grande variedade de modificações químicas pode ser feita na superfície da celulose devido à abundância de grupos hidroxilas (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016; BEZERRA et al., 2015).

As publicações recentes têm demonstrado o efeito positivo das modificações da celulose sobre a adsorção de corantes em meio aquoso. A modificação da celulose com aminoetanotiol resultou em uma matriz efetiva na remoção do corante aniônico vermelho reativo RB (SILVA et al., 2013) enquanto que a celulose modificada com anidridos maleico e ftálico teve sua capacidade de adsorção do corante catiônico verde malaquita aumentada (ZHOU et al., 2015).

No entanto, ainda há muitas possibilidades de modificações da celulose não exploradas na adsorção de corantes como a incorporação de agentes de acoplamento silano. Esta classe de compostos possui a fórmula geral  $R_{(4-n)}-Si-(R'X)_n$  ( $n = 1,2$ ) onde R é um grupo alcoxi, X representa uma organofuncionalidade e R' é uma cadeia alquílica (XIE et al., 2010), e recentemente foram empregados na funcionalização da celulose para obtenção de material com propriedades antimicrobianas (MENG et al., 2015; FERNANDES et al., 2013) e no preparo de compósitos (IFUKU; YANO, 2015). Como mencionado, não há relatos na literatura de modificações da celulose com agentes de acoplamento silano sendo empregadas como materiais adsorventes de corantes.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo a modificação da celulose com 3-aminopropiltrimetoxisilano com utilização mínima de solventes para melhorar a capacidade de adsorção do material. O material modificado foi

caracterizado por análise elementar, DRX, FTIR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  e TG/DTG e aplicado na adsorção do corante EY avaliando-se os parâmetros pH, tempo de contato, dosagem, força iônica, temperatura e concentração inicial. Ao mesmo tempo, modelos cinéticos e de isoterma foram empregados para avaliar a adsorção do corante EY em meio aquoso.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

O rápido ritmo de industrialização e o aumento da população humana nas últimas décadas têm causado sérios problemas de poluição ambiental. A poluição da água devido à presença de concentrações elevadas de grandes variedades de contaminantes tais como, íons tóxicos de metais pesados, ânions inorgânicos, micropoluentes, compostos orgânicos, como corantes, fenóis, pesticidas, substâncias húmicas, detergentes e outros poluentes orgânicos persistentes, tem sido amplamente divulgada em diferentes partes do mundo nas décadas recentes (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

A descarga destes poluentes tóxicos nos corpos naturais de água tem afetado muito o equilíbrio ecológico e tem causado efeitos nocivos sobre a flora e a fauna. Muitos desses poluentes não são apenas resistentes à degradação química ou biológica, mas também têm alta mobilidade ambiental e forte tendência para bioacumulação na cadeia alimentar (FU; WANG, 2011). Dentre os poluentes que têm causado grande preocupação estão os corantes, que são capazes de causar sérios problemas para o meio ambiente devido à sua alta toxicidade para os organismos aquáticos além de possuírem aspecto estético indesejável (LIU et al., 2014).

### 2.1 Corantes

O uso da cor a partir de recursos naturais tem sido conhecido desde os tempos pré-históricos (> 30 000 anos atrás), por exemplo, na pintura do corpo, na coloração das peles usadas pelo homem e na pintura das habitações das cavernas. Os corantes utilizados para colorir as roupas eram comumente extraídos de fontes vegetais, incluindo plantas, árvores, sementes, peles de frutas etc., ou de fontes animais, como insetos esmagados e moluscos (SIRIKITTIKUL, 2004).

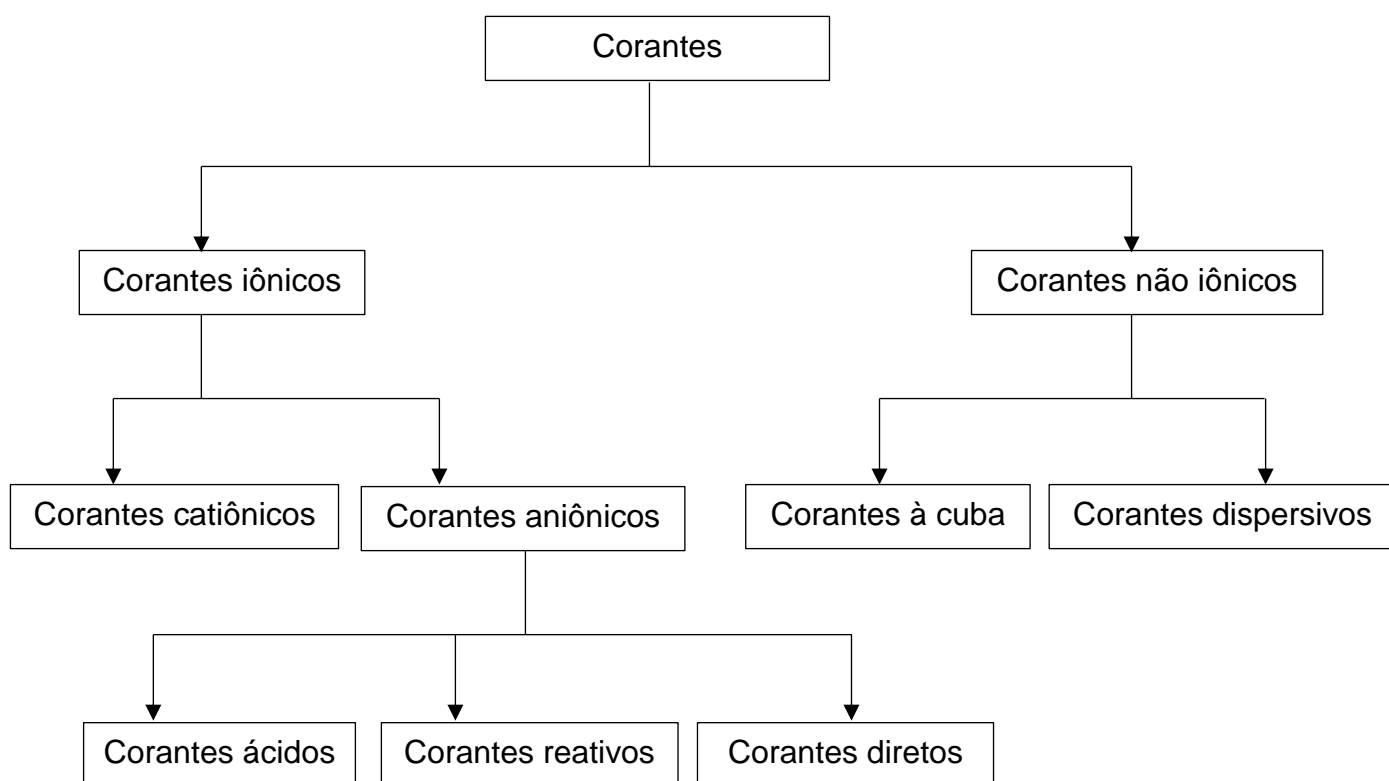
Um dos corantes naturais mais importantes, que tem sido usado ao longo dos séculos, é o índigo, obtido tanto da *Isatis tinctoria*, uma planta nativa da Europa, como da *Indigofera tinctoria*, uma planta nativa da Ásia. Um produto relacionado é a púrpura de Tiro, que foi extraído das glândulas de *Murex brandaris*, um marisco encontrado nas costas do Mediterrâneo e do Atlântico. O corante vermelho natural

mais importante foi a alizarina obtida a partir do extrato das raízes de garança exportada da África para a Europa (SIRIKITTIKUL, 2004).

O uso de ácido pícrico, obtido por Peter Woulfe em 1771, tratando o índigo com ácido nítrico, foi posteriormente utilizado para tingir amarelo de seda, mas não obteve nenhuma atenção significativa. Em 1856, William H. Perkin conseguiu obter uma tinta que ele chamou de Mauve. O produto foi conseguido por oxidação de uma mistura de bases de anilina para produzir um corante catiônico violeta. A tonalidade violeta brilhante na seda atraiu a atenção imediata e estimulou outros químicos a realizar experimentos semelhantes (CLARK, 2011).

Nos dias atuais, os corantes são amplamente utilizados em muitas indústrias, como a indústria de têxteis, cosméticos, impressão em papel, couro e plástico (WANG et al., 2015; GONG et al., 2005). Existem mais de 10.000 tipos de diferentes corantes e pigmentos comerciais e são produzidas mais de  $7 \times 10^5$  toneladas anualmente em todo o mundo (CHOWDHURY et al., 2011). Aproximadamente 10-15% dos corantes são liberados no ambiente durante o processo de tingimento nas indústrias têxteis, tornando o efluente altamente colorido e esteticamente desagradável (SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017).

Os corantes são tipicamente classificados de acordo com grupos estruturais ou de função e cor, bem como por carga iônica após a dissolução em solução aquosa. De acordo com a categorização iônica os corantes são categorizados em corantes iônicos e não iônicos. Os corantes não iônicos são adicionalmente categorizados em corantes à cuba e corantes dispersivos, e os corantes iônicos em corantes catiônicos (básicos) e aniônicos (reativos, diretos e ácidos) (TAN et al., 2015) como mostrado na Figura 1.

**Figura 1- Classificação dos corantes de acordo com a carga iônica.**

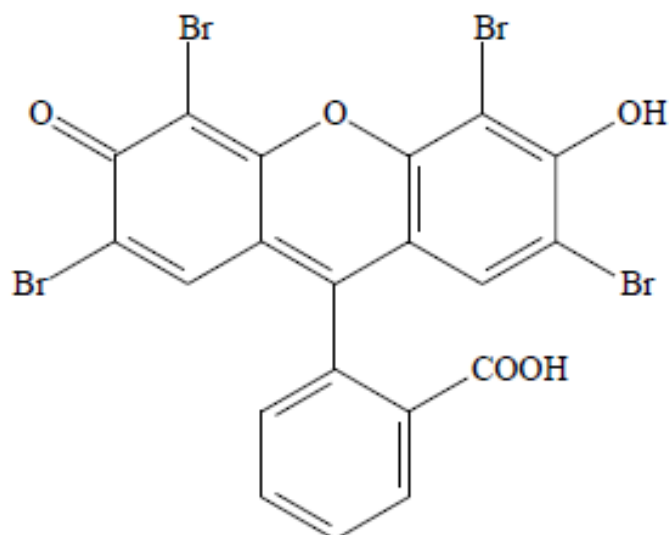
**Fonte: Adaptado de Tan et al., (2015).**

Neste trabalho foi utilizado corante aniônico eosina amarela (EY) mostrado na Figura 2. A eosina amarela é chamada de 2-(2,4,5,7-tetrabromo-6-óxido-3-oxo-3H-xanten-9-il) benzoato e é um corante aniônico hidrofílico, cor de rosa, que também exibe fluorescência verde-amarela. O corante EY é amplamente aplicado no método de coloração de Gram de espécies bacterianas devido à sua cor vermelha e à forte adsorção de glóbulos vermelhos (DEBNATH et al., 2015). A EY é um corante heterocíclico que contém átomos de bromo e tem sido usado em vários campos industriais, como tingimento, impressão, couro, tintas e pigmentos fluorescentes (ELHAMI; ABRISHAMKAR; MAEILZADEH, 2013).

Uma das consequências do uso do corante EY por tais indústrias são os efeitos prejudiciais à saúde humana. As moléculas do corante EY afetam severamente os seres humanos em termos de irritação grave dos olhos e da pele com vermelhidão e dor, danos nos rins, fígado e pulmões. O corante também é

prejudicial para a córnea, destruindo o gânglio da retina do olho (ANITHA; KUMAR; KUMAR, 2016).

**Figura 2- Estrutura química do corante eosina amarela.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

Entre as indústrias que consomem corantes, a indústria têxtil é a principal fonte de águas residuais devido ao alto consumo de água em suas diferentes operações úmidas (HOLKAR et al., 2016). Os efluentes das indústrias têxteis trazem consigo um grande número de corantes e outros aditivos que são adicionados durante o processo de coloração (WANG et al., 2002). Estes são difíceis de serem removidos nos procedimentos convencionais de tratamento de água e podem ser transportados facilmente através de esgotos e rios, especialmente porque eles são projetados para ter alta solubilidade em água. Eles também podem sofrer degradação e formar produtos altamente tóxicos e cancerígenos. Assim, os corantes são riscos potenciais para os organismos vivos (RATNA; PADHI, 2012).

Além de serem tóxicos, os efluentes de corantes também contêm grupos químicos que são cancerígenas, mutagênicas ou teratogênicas para vários organismos (MATHUR; BHATNAGAR, 2007). Isso é especialmente grave porque muitos produtos químicos podem causar danos ao material genético sem serem expressos imediatamente. Os compostos azo e nitro foram relatados como sendo reduzidos em sedimentos de corpos aquáticos, gerando aminas potencialmente

cancerígenas e muitos corantes são sintetizados a partir de agentes cancerígenos conhecidos como a benzidina e também são conhecidos por se acumular, representando assim uma séria ameaça. Um grande número de corantes também são conhecidos por serem reduzidos a substâncias tóxicas dentro dos organismos vivos (RATNA; PADHI, 2012).

## **2.2 Adsorção**

Normalmente, as águas residuais de corantes são tratadas por meio de coagulação-floculação (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012), tratamento aeróbico ou anaeróbico (KOUPEIAE; MOGHADDAM; HASHEMI, 2011), tratamento eletroquímico (MOOK et al., 2017), oxidação avançada (HASSAAN; EL NEMR; MADKOUR, 2017), filtração por membrana (GUO et al., 2016) e métodos de adsorção (ZHANG et al., 2014). A adsorção é o mais estudado desses métodos, devido à eficácia e à simplicidade do processo (TAN et al., 2015).

O termo adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases (interface líquido-sólido ou interface gás-sólido). A substância que se acumula na interface é chamada adsorbato e o sólido no qual a adsorção ocorre é o adsorvente (DABROWSKI, 2001).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos. Se a atração entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas é de natureza física, a adsorção é referida como adsorção física (fisissorção). Geralmente, na adsorção física, as forças atrativas entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida são as forças de van der Waals e, sendo de natureza fraca, resultam em adsorção reversível. Por outro lado, se as forças de atração são devidas à ligação química, o processo de adsorção é chamado de quimissorção. Em vista da maior resistência da ligação na quimissorção, é difícil remover as espécies adsorvidas na superfície sólida (GUPTA; SUHAS, (2009).

Quanto ao propósito de remediação ambiental, o processo de adsorção é amplamente utilizado para remover certas classes de contaminantes das águas, especialmente aqueles que praticamente não são afetados por tratamentos biológicos convencionais das águas residuais (DABROWSKI, 2001; ALLEN; KOUMANOVA, 2005), como os corantes de origem sintética e principalmente aqueles com estrutura aromática complexa cujos microrganismos não possuem



enzimas específicas para degradação desses compostos sob condições aeróbicas, e sob condições anaeróbicas, a degradação se processa muito lentamente (COSTA, 2008). A adsorção tem se mostrado superior a outras técnicas em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade e facilidade de operação. A adsorção também não resulta na formação de substâncias nocivas (CRINI, 2006).

Existem muitos fatores que afetam a adsorção de corante, como o pH da solução, temperatura, tempo de contato, dosagem de adsorvente e concentração do corante. Assim, os efeitos desses parâmetros devem ser levados em consideração. A otimização de tais condições ajudará significativamente no desenvolvimento de processos de tratamento em escala industrial para a remoção de corantes (YAGUB et al., 2014).

Dentre os adsorventes utilizados, o carvão ativado é o mais usado para a remoção de poluentes das águas residuais entre todos os materiais adsorventes propostos. Em particular, a eficácia da adsorção em carvões ativados para remoção de uma grande variedade de corantes de águas residuais o tornou a alternativa ideal para outras opções de tratamento mais caras. No entanto, o carvão ativado apresenta várias desvantagens sendo bastante dispendioso, tem dificuldade na regeneração e não é seletivo, e é ineficaz contra corantes dispersivos e corantes à cuba. (YAGUB et al., 2014).

Além do carvão ativado, muitos outros materiais têm sido investigados para o uso como adsorventes na adsorção de corantes em efluentes industriais. Dentre estes materiais incluem-se zeólitas (ALVER; METIN, 2012; CHENG; LI; LIU, 2018), sílicas modificadas (DONIA et al., 2009; BANAEI et al., 2017), argilas (İYİM; GÜÇLÜ, 2009; BENTAHAR et al., 2017), óxido de grafeno (KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA, 2017), nanomateriais (TAN et al., 2015) e compósitos de quitosana (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011).

O custo é um parâmetro importante ao se comparar os materiais adsorventes. Em geral, um adsorvente pode ser considerado "de baixo custo" se requer pouco processamento e é de natureza abundante, ou é um material de resíduos de outra indústria que perdeu seu valor econômico ou é um subproduto (YAGUB et al., 2014).

### 2.3 Celulose

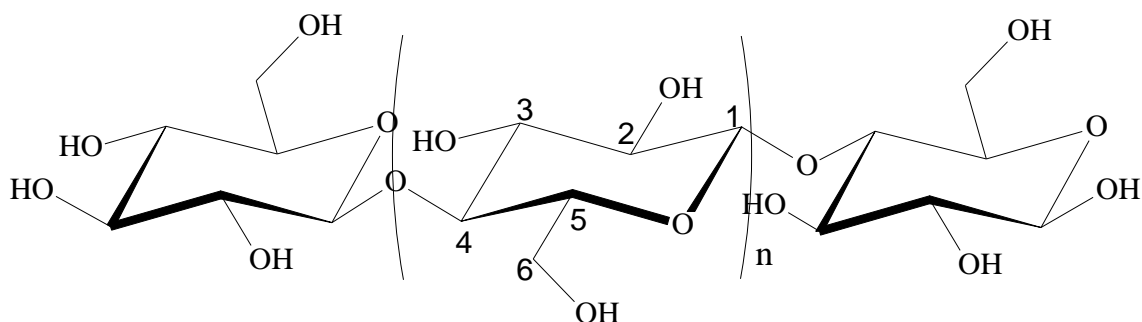
O uso de materiais naturais como adsorventes é uma alternativa promissora devido à sua abundância relativa. A celulose é a matéria-prima natural mais abundante, com produção total de  $10^{11}$ - $10^{12}$  toneladas/ano (HUBER et al., 2012). É um polímero com baixo custo, biodegradável e renovável que é fibroso, resistente e insolúvel em água e ajuda a sustentar a estrutura das paredes celulares de plantas e algas (SUHAS et al., 2016).

As fontes comerciais de celulose incluem principalmente madeira ou algodão. No entanto, a celulose também pode ser extraída de diferentes partes de plantas e outras fontes, como fungos, algas e bactérias, mas vale a pena mencionar que o conteúdo de celulose varia de fonte para fonte (NECHYPORCHUK; BELGACEM; BRAS, 2016). Fontes naturais como o algodão podem conter até 98% de celulose, e alguns tipos de madeira podem ter até 90% de celulose. (SUHAS et al., 2016)

A elucidação da estrutura polimérica da celulose ocorreu em 1920 com o trabalho pioneiro de Hermann Staudinger. Por meio da acetilação e desacetilação da celulose, Staudinger reconheceu que sua estrutura não consiste apenas em uma agregação de unidades de D-glicose. Em vez disso, as unidades de glicose encontram-se ligadas entre si de forma covalente para formar cadeias moleculares longas. Isto, juntamente com a pesquisa de Staudinger com outras moléculas de cadeia, marcou a descoberta do estado polimérico das moléculas e das reações correspondentes únicas aos polímeros e representa a origem da ciência dos polímeros (KLEMM et al., 2005).

A Figura 3 mostra a estrutura molecular da celulose como um carboidrato polimérico gerado pela repetição  $\beta$ -D-glucopiranosose, as quais estão covalentemente ligadas através de funções acetais entre o grupo OH equatorial do átomo de carbono-4 (C4) e o átomo de carbono-1 (C1), daí a denominação  $\beta$ -1,4-glucano, que é, em princípio, a maneira na qual a celulose é biogeneticamente formada. Como resultado, temos a celulose como um polímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila, sendo três por unidade anidroglicose (AGU), sendo esta a unidade central presente na Figura 3, numa conformação termodinamicamente preferida, 4C1 – ligação entre o carbono 4 e o carbono 1 (SILVA FILHO, 2008).

**Figura 3- Estrutura química da celulose.**



**Fonte: SILVA FILHO, 2008**

A celulose contém um grande número de átomos de oxigênio e de hidrogênio, que estão envolvidos na formação de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares entre as mesmas cadeias de celulose vizinhas e proporcionam rigidez às cadeias de celulose (KOCHERBITOV et al., 2008). Assim, a celulose não se dissolve em água e em solventes comuns devido a fortes ligações de hidrogênio entre suas cadeias, mesmo sendo um polímero linear e contendo dois tipos de grupos hidroxila, hidroxila primária no grupo metilol (-CH<sub>2</sub>OH) em C-6 e grupos hidroxila secundárias (-OH) em C-3 e C-2, ambos hidrofílicos. Como resultado das ligações de hidrogênio entre as correntes de celulose e as forças de van der Waals entre as unidades de glicose há a formação de regiões cristalinas na celulose (O'CONNELL; BIRKINSHAW; O'DWYER, 2008).

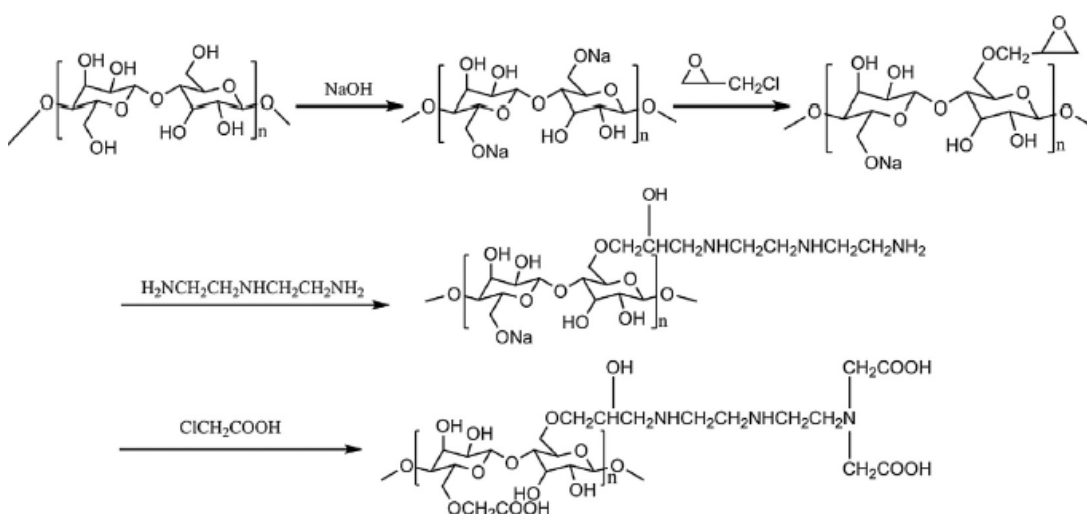
A celulose não modificada tem baixa capacidade de adsorção. Silva et al. (2015) demonstraram que a celulose tem capacidade de adsorção de 5,97 mg g<sup>-1</sup> para o corante aniônico vermelho reativo RB. No entanto, uma modificação química da celulose pode ser executada para alcançar uma capacidade de adsorção eficiente para íons de metais pesados e outros poluentes (GÜÇLÜ; GÜRDA; ÖZGÜMÜS, 2003). As propriedades da celulose, tais como seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico, elasticidade, adsorção de água, capacidade de adsorção ou troca iônica, resistência a ataque microbiológico e resistência térmica, geralmente são modificados por tratamentos químicos (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

A unidade  $\beta$ -D-glicopirranose na cadeia de celulose contém um grupo hidroxila primário e dois grupos hidroxilas secundárias. Grupos funcionais podem ser ligados a estes grupos hidroxilas através de uma variedade de reações. As principais rotas de modificação direta de celulose na preparação de materiais adsorventes são esterificação, eterificação, halogenação e oxidação (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016)

No trabalho publicado por Silva et al, (2013), a celulose foi modificada pela reação com aminoetanotiol após uma etapa de halogenação por meio da rota de cloração. A cloração da celulose foi empregada como rota intermediária na incorporação da molécula de aminoetanotiol e o agente clorante empregado foi o cloreto de tionila sendo este bastante utilizado pelo fato de se obter um produto com grau de substituição próximo a 1,0 no C-6 (MUSYOKA et al., 2011). A matriz foi eficaz na remoção do corante aniônico reativo vermelho em meio aquoso com valores de pH de 2 e 9.

Guo et al. (2014) realizaram a modificação da celulose obtida a partir do bambu por meio da introdução de grupos carboxila e dietilenotriamina através de uma sequência de etapas mostradas na Figura 4. O material, denominado CMB, foi aplicado na adsorção do corante azul de metileno e apresentou maior capacidade de adsorção em relação à maioria dos adsorventes em condições experimentais para este corante.

**Figura 4-Reações de síntese do material CMB.**



**Fonte: Guo et al. (2014)**

## 2.4 Agentes de acoplamento de silano

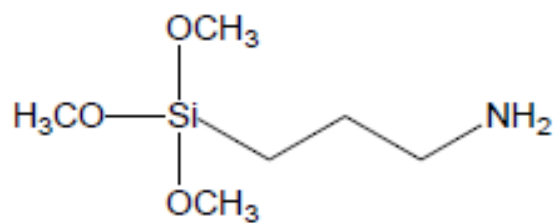
A celulose também pode ser funcionalizada com agentes de acoplamento silano, um grupo de compostos representados pela fórmula geral  $R_{(4-n)}-Si-(R'X)_n$  ( $n = 1,2$ ) onde R é um grupo alcoxi, X representa uma organofuncionalidade e R' é uma cadeia alquílica (XIE et., 2010).

Estes compostos têm sido aplicados com sucesso em compósitos poliméricos reforçados com enchimento inorgânico, tais como compósitos poliméricos reforçados com fibra de vidro (WU; DWIGHT; HUFF, 1997) e compósitos poliméricos preenchidos com minerais (FAVIS et al., 2003). Os silanos também são promotores de adesão em muitas formulações adesivas ou são usados como primers de substrato, dando maior adesão. As estruturas bifuncionais de silanos também têm sido de interesse na aplicação de compósitos de fibras naturais/polímeros, uma vez que tanto as fibras de vidro como as fibras naturais possuem grupos hidroxilas reativos (XIE et., 2010).

Meng et al. (2015) prepararam membranas antimicrobianas a partir da imobilização covalente de três diferentes agentes de acoplamento de silano enquanto que Saini, Belgacem e Bras (2017) avaliaram o tamanho da cadeia aminoalquil de três aminosilanos incorporados na celulose sobre a atividade antimicrobiana frente à *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*. Por outro lado, Pacaphol e Aht-Ong (2017) empregaram vários silanos com diferentes grupos funcionais para melhorar a adesão de filmes de nanocelulose em substratos de alumínio e vidro e ainda melhorar suas propriedades físicas e mecânicas.

Em tais modificações da celulose foi usado o 3-aminopropiltrimetoxisilano como um dos agentes de acoplamento de silano. A molécula de 3-aminopropiltrimetoxisilano, mostrada na Figura 5, apresenta uma amina primária em sua estrutura, o que faz com que uma vez incorporada na superfície da celulose resulte num material com grande potencial para a adsorção de corantes aniônicos. Jin et al., (2015) realizaram a aminofuncionalização da celulose com etilenodiamina e o material mostrou-se eficiente na remoção de corantes aniônicos em condições ácidas. Não foram encontrados na literatura modificações da celulose com aminosilanos que objetivassem a adsorção de corantes.

Figura 5 - Estrutura química do 3-aminopropiltrimetoxissilano.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 *Objetivo geral*

Este trabalho tem como objetivo geral realizar a modificação química da celulose com 3-aminopropiltrimetoxissilano e realizar a sua aplicação na adsorção de corante aniônico Eosina Amarela em solução aquosa.

#### 3.2 *Objetivos específicos*

- Realizar a modificação química da celulose com 3-aminopropiltrimetoxissilano.
- Caracterizar o material obtido por análise elementar, Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido nos núcleos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , Difratomia de raios-X (DRX), Termogravimetria e derivada termogravimétrica (TG/DTG);
- Aplicar o material na adsorção do corante Eosina amarela (EY) em meio aquoso;
- Investigar o efeito dos parâmetros dosagem de adsorvente, pH, tempo de contato, concentração do corante, temperatura e força iônica na adsorção do corante;
- Avaliar a cinética de adsorção por meio do ajuste dos dados experimentais do tempo de contato aos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intra-partícula;
- Ajustar os dados experimentais de isotermas de adsorção aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin;
- Investigar a termodinâmica de adsorção por meio da determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ ).

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 Materiais**

Celulose microcristalina pura (Fagron), 3-aminopropiltrimetoxisilano (Aldrich), hidróxido de sódio (Synth), ácido clorídrico (Synth), Eosina Amarela (EY) (Dinâmica), nitrato de potássio (Química Moderna Ind) e água deionizada. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e não passaram por purificação prévia.

### **4.2 Modificação da celulose**

A funcionalização da celulose foi realizada a partir de uma adaptação da metodologia descrita por FERNANDES et al. (2013) e MENG et al. (2015). A celulose microcristalina pura (1,0 g) foi modificada com o agente de acoplamento silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (12 mL), com uma proporção molar 1:10 entre o monômero da celulose e o 3-aminopropiltrimetoxisilano. A mistura foi aquecida a uma temperatura entre  $338 \pm 5$  K, por 4 h, em agitação constante. Posteriormente, o material modificado foi centrifugado a 3500 rpm por 5 min. O sobrenadante foi retirado e o material foi seco em estufa, por 12 h, a uma temperatura de 333 K. O polímero modificado é um pó insolúvel em água, e foi denominado Cel-SiN.

### **4.3 Caracterizações**

A celulose e a celulose funcionalizada (Cel-SiN) foram caracterizadas por diferentes técnicas. As análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas usando espectrofotômetro Varian modelo 660 IR pelo método da pastilha em KBr 1%, em 32 varreduras, na região de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinadas por análise elementar em um analisador elementar – Perkin Elmer 2400 series ii. A cristalinidade das celulosas foi avaliada por difração de Raios-X (DRX) utilizando um aparelho Shimadzu, modelo D600-XR A, com  $2\theta$  no intervalo de  $5-75^\circ$  e velocidade de varredura de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ , utilizando a fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de 154 pm. A estabilidade térmica foi investigada por meio de análise térmica (TG/DTG) utilizando-se um instrumento Q600 V20.9 Build



TA, sob atmosfera de argônio a um de fluxo de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido foram realizados usando um espectrômetro Bruker Avance em campos magnéticos de 9,4 T. Os experimentos  $^1\text{H}$  foram adquiridos sob velocidade de rotação de 14 kHz, usando uma sequência de eco de rotação sincronizada com o rotor para remover o sinal de fundo (tempo de eco total de 4 ms) e um trem de saturação de 56 pulsos. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  foram obtidos utilizando-se a técnica de polarização cruzada (CP) com rotação do ângulo mágico (MAS). Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram medidos sob velocidade de rotação de 10 kHz, usando um tempo de contato de CP de 2,0 ms e atraso de relaxamento de 2 s. Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  foram medidos sob uma velocidade de rotação de 10 kHz, usando um tempo de contato de CP de 2,5 ms e atraso de relaxamento de 5 s. Todos os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao padrão de referência tetrametilsilano (TMS).

#### **4.4 Medidas de pH**

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro Tecnal TEC-5, utilizando um eletrodo combinado de vidro. A calibração do instrumento foi realizada empregando-se soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### **4.5 Medidas de absorvância**

As leituras de absorvância de soluções do corante Eosina Amarela foram realizadas em um espectrofotômetro Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis, no comprimento de onda de máxima absorção  $\lambda_{\text{max}} = 516 \text{ nm}$ .

#### **4.6 Ponto de carga zero**

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da superfície de Cel-SiN foi determinado por meio do método de adição de sólidos (BALISTRERI; MURRAY, 1981). Foram preparadas soluções de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e o pH dessas soluções foi ajustado no intervalo de 2 a 12 com HCl e/ou NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH dessas soluções foi denominado pH inicial ( $\text{pH}_i$ ). Em uma série de erlenmeyers 125 mL foram adicionados 20,0 mL de solução de  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $\text{pH}_i$  de 2 a 12, e 20,0 mg

de Cel-SiN. Os erlenmeyers foram colocados em agitação a 140 rpm em uma mesa agitadora por 24 h à temperatura ambiente. Ao término da agitação, o sobrenadante foi separado por centrifugação e o pH final ( $pH_f$ ) foi determinado. A diferença entre o  $pH_i$  e o  $pH_f$  ( $\Delta pH = pH_i - pH_f$ ) foi plotada versus o  $pH_i$ , dando origem a uma curva. O valor de  $pH_{PCZ}$  corresponde ao valor do intercepto da curva resultante com o eixo das abcissas (DENG et al., 2009; UNUABONAH et al., 2009).

## **4.7 Adsorção**

### **4.7.1 Dosagem**

Para investigar o efeito da dosagem de Cel-SiN sobre a adsorção do corante EY foram adicionados quantidades de Cel-SiN (20-100 mg) a uma série de erlenmeyers de 125 mL contendo soluções do corante com concentração  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e pH natural da solução. Os erlenmeyers foram colocados em agitação de 140 rpm por 24 h a temperatura de 298 K. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas e a concentração do sobrenadante analisada por espectrofotometria UV-Vis. A quantidade adsorvida por grama de adsorvente e a porcentagem de remoção foram determinadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{Porcentagem de remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $V$  (L) é o volume de solução,  $m$  (g) é a massa de adsorvente e  $C_i$  e  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações inicial e final do corante, respectivamente. Os testes de adsorção foram realizados em triplicata.

### **4.7.2 Efeito do pH**

A fim de determinar o efeito do pH sobre a adsorção de EY na celulose funcionalizada foram realizados experimentos de adsorção em batelada com soluções de corante EY  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com pH no intervalo de 5,0 a 11,0. O pH das soluções de EY foi ajustado com soluções de NaOH  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  e/ou HCl  $0,10 \text{ mol}$

L<sup>-1</sup>. Os experimentos de adsorção foram conduzidos em erlenmeyers de 125 mL contendo uma massa pré-determinada de Cel-SiN e aproximadamente 20,0 mL de solução do corante. Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora sob agitação por 24 h a 140 rpm e temperatura de 298 K. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas e as concentrações do sobrenadante determinadas por espectrofotometria UV-Vis. A capacidade de adsorção,  $q$  (mg g<sup>-1</sup>), foi calculada pela Equação 1 (SILVA et al., 2016).

#### **4.7.3 Efeito do tempo de contato**

O estudo cinético foi realizado para a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção entre o corante e a superfície da celulose funcionalizada. Uma massa pré-determinada do adsorvente Cel-SiN foi colocada em erlenmeyers de 125 mL em contato com 20 mL de soluções do corante EY na concentração 100 mg L<sup>-1</sup> e pH ótimo na temperatura de 298 K sob agitação de 140 rpm com tempo de contato variando de 20 a 200 min. Ao final de cada intervalo de agitação as soluções foram centrifugadas e as concentrações residuais analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (SILVA et al., 2016). A capacidade de adsorção em cada tempo investigado,  $q_t$  foi calculada segundo a Equação 1.

#### **4.7.4 Isotermas de adsorção**

Os experimentos de isotermas de adsorção foram realizados por meio da adição de uma quantidade pré-determinada de Cel-SiN e 20 mL de soluções de EY em uma série de erlenmeyers de 125 mL. As soluções de EY possuíam concentrações na faixa de 10-150 mg L<sup>-1</sup> e pH ótimo. Estes sistemas foram mantidos em agitação de 140 rpm por tempo determinado nas temperaturas de 298, 308 e 318 K. Finalizado o tempo de agitação, as suspensões foram centrifugadas e as concentrações finais determinadas no espectrofotômetro. As quantidades adsorvidas por unidade de massa nas condições de equilíbrio foram calculadas pela Equação 1. (SILVA et al., 2016). Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram aplicados no ajuste dos dados experimentais (LANGMUIR, 1918; (FREUNDLICH, 1906; TEMKIN & PYZHEV, 1940).

#### **4.7.5 Força iônica**

A influência da força iônica sobre o processo de adsorção do corante em Cel-SiN foi investigada com soluções de NaCl no intervalo de concentrações 0,25-1,00 mol L<sup>-1</sup>. Inicialmente, 5,0 mL de solução de NaCl foi adicionado a 40,0 mL de soluções do corante EY a 100 mg L<sup>-1</sup>. Em seguida, o pH da solução foi ajustado ao valor ótimo para a adsorção. Posteriormente, 20,0 mL de cada solução anterior foram adicionados em erlenmeyers contendo uma massa pré-determinada de Cel-SiN. Os sistemas foram mantidos em agitação de 240 rpm até o tempo de equilíbrio de adsorção quando as soluções foram centrifugadas e as concentrações do sobrenadante foram determinadas por espectrofotometria. A quantidade adsorvida foi calculada pela Equação 1 (GUL et al., 2016).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterizações

Os efeitos da incorporação de aminosilano na celulose sobre a cristalinidade foram avaliados pela técnica de difração de raios-X e os difratogramas são mostrados na Figura 6. O difratograma para a celulose pura apresentou os seus picos característicos em  $2\theta = 15,3^\circ$ ,  $16,4^\circ$ ,  $22,9^\circ$ ,  $34,8^\circ$  (WADA; SUGIYAMA; OKANO, 1993; FRENCH, 2014).

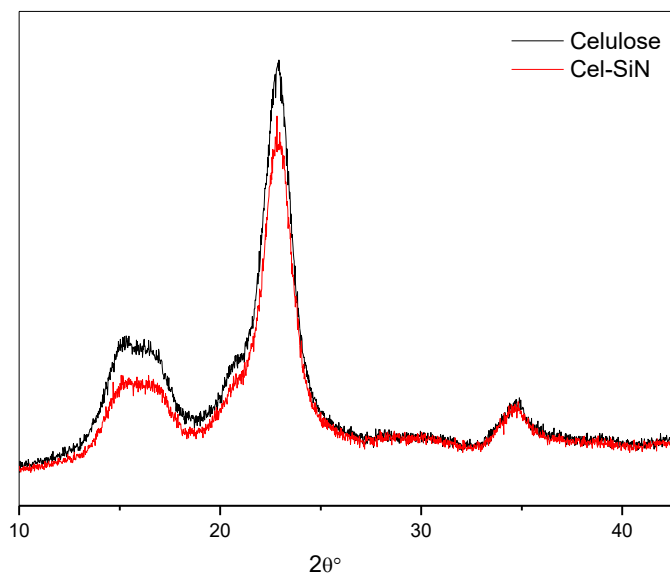
Os mesmos picos estão presentes no material Cel-SiN indicando que a funcionalização não alterou o tipo de celulose. Contudo, os sinais para os picos em  $15,3^\circ$  e  $16,4^\circ$  exibiram intensidades próximas e surgem quase como um único pico o que é relacionado com a redução de cristalinidade (WADA; HEUX; SUGIYAMA, 2004). A fim de confirmar esta observação quantitativamente, o índice de cristalinidade (*IC*) da celulose e da celulose modificada foi determinado pelo método de Segal (SEGAL et al., 1959) segundo a Equação 3

$$IC = (I_{002} - I_{am})/I_{002} \times 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $I_{002}$  é a intensidade do pico do plano 002 em  $2\theta = 22,9^\circ$  e  $I_{am}$  é a intensidade de difração amorfa em  $2\theta = 18,5^\circ$ . O IC reduziu de 83,7% da celulose pura a 81,3% após a modificação.

Em virtude da estrutura supramolecular da celulose, o estado sólido é constituído por áreas de maior cristalinidade (maior ordem) e menor cristalinidade (regiões amorfas). (KLEMM et al., 2005). Assim, a diminuição da cristalinidade após a funcionalização sugere que a incorporação do aminosilano ocorreu nas regiões de maior cristalinidade e não apenas nas regiões amorfas. (WANG et al., 2017) causando o rompimento de ligações de hidrogênio inter e intra-moleculares responsáveis pela organização estrutural das cadeias poliméricas.

**Figura 6-Difratogramas de raios-X da celulose e de Cel-SiN.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

A análise elementar foi utilizada na caracterização da celulose pura e da Cel-SiN para comprovar a incorporação das moléculas de 3-aminopropiltrimetoxissilano na superfície da celulose. Os resultados de análise elementar são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Análise elementar da celulose e de Cel-SiN.**

Matriz	C/%	H/%	N/%	$n_C$ mmol g <sup>-1</sup>	$n_H$ mmol g <sup>-1</sup>	$n_N$ mmol g <sup>-1</sup>	GF/%
Celulose	41,53±0,22	6,31±0,16	--	34,60±0,18	62,55±1,61	--	--
Cel-SiN	41,23±0,08	6,41±0,08	0,41±0,03	34,36±0,07	63,55±0,77	0,29±0,02	5,25±0,36

**Fonte: Elaborado pelo autor**

O conteúdo de N presente no material modificado foi de 0,41±0,03% o que equivale a 0,29±0,02 mmol g<sup>-1</sup>. Com base nesse resultado, determinou-se o grau de funcionalização (GF/%) por 100 g de celulose. Observou-se um GF correspondente a 5,25±0,36% indicando a presença dos grupamentos de aminosilano no material funcionalizado.

Todo o conteúdo de nitrogênio presente é atribuído aos grupamentos amino provenientes das moléculas de 3-aminopropiltrimetoxisilano que reagiram com a celulose, não havendo excesso de reagente uma vez que as lavagens foram bem conduzidas como descrito na metodologia de preparo de Cel-SiN.

Assim, esses resultados confirmam o sucesso da funcionalização da celulose e são similares a resultados encontrados previamente na literatura (SAINI; BELGACEM; BRAS, 2017; SAINI et al., 2016). É importante frisar que a quantidade de grupamentos amino em Cel-SiN é um fator crítico para o desempenho do material como adsorvente frente a corantes aniônicos como será descrito na discussão do ponto de carga zero.

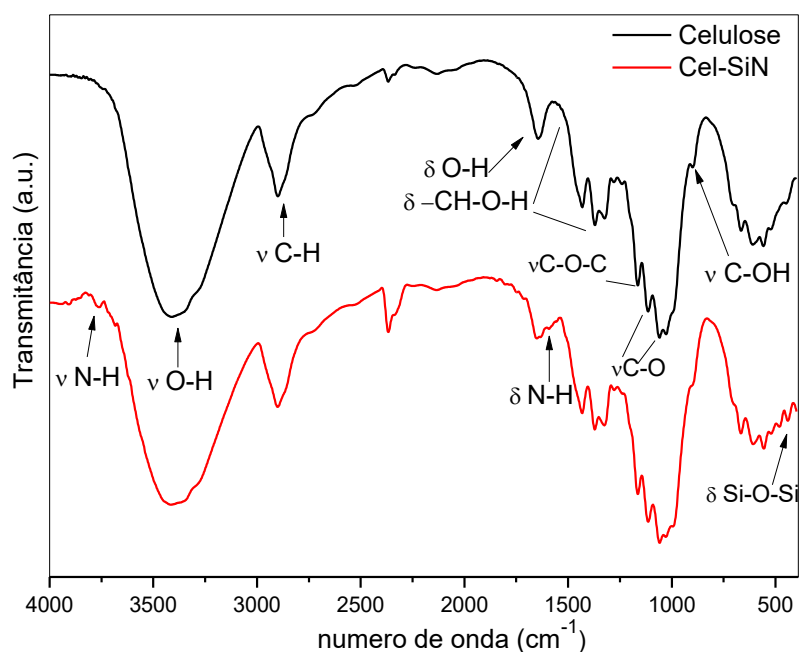
A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para a comprovação da funcionalização da celulose por meio da identificação dos grupos funcionais oriundos do material ancorado. Os resultados da caracterização por espectroscopia na região do infravermelho são apresentados na Figura 7.

O espectro correspondente à celulose pura serve como referência para a compreensão e identificação da incorporação do aminosilano. Este espectro apresenta bandas que aparecem na região entre  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $3300\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações de estiramento  $\nu(\text{O-H})$  presentes no anel e na cadeia lateral bem como a banda que se apresenta em  $1640\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza a vibração de deformação  $\delta(\text{O-H})$  de água adsorvida. A banda que aparece em aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao estiramento dos grupos metilênicos ( $\nu\text{C-H}$ ) (CIOLACU; CIOLACU; POPA, 2011; ADEL et al., 2011). Outras bandas características da estrutura da celulose são as bandas em  $1163\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de estiramento assimétrico  $\nu(\text{C-O-C})$  das ligações glicosídicas e também vibrações de estiramento  $\nu(\text{C-O})$  em  $1058\text{ cm}^{-1}$  e  $1113\text{ cm}^{-1}$  além das bandas em  $1433\text{ cm}^{-1}$  e  $1371\text{ cm}^{-1}$  referentes às deformações angulares simétricas  $\delta(\text{CH}_2)$  (MARÉCHAL; CHANZY, 2000; GRUBE et al., 2016).

As principais evidências de incorporação do aminosilano na estrutura da celulose observada nos espectros FTIR são as bandas em  $3770\text{ cm}^{-1}$  e  $1591\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento  $\nu(\text{N-H})$  de aminas primárias e à deformação angular  $\delta(\text{N-H})$  de aminas primárias, respectivamente. Outra evidência que comprova a modificação é o deslocamento da banda de  $\nu(\text{C-OH})$  de  $901\text{ cm}^{-1}$  a  $896\text{ cm}^{-1}$  (CASTRO et al., 2004). A presença de ligações envolvendo Si é evidenciada pela

banda que surge aproximadamente em  $480\text{ cm}^{-1}$  devido à deformação angular  $\delta(\text{Si-O-Si})$  (ALVER; METIN, 2012) e pelas bandas relativas às vibrações de estiramento  $\nu(\text{Si-O-C})$  (da condensação do aminosilano com as hidroxilas da celulose) e estiramento  $\nu(\text{Si-O-Si})$  que estão na região de  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1135\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (ABDELMOULEH et al., 2004). Essas últimas são difíceis de se visualizar devido à sobreposição com as bandas largas e intensas de C-O-C da celulose (MENG et al., 2015; SAINI et al., 2016).

**Figura 7-Espectros de infravermelho da celulose não modificada e de Cel-SiN.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

A espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido foi empregada com o objetivo de elucidar a estrutura da celulose funcionalizada e compreender o mecanismo de incorporação do aminosilano. Os resultados de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  são apresentados na Figura 8. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose pura (Figura 8a) apresenta seis sinais correspondentes aos carbonos de uma unidade monomérica de glicose separados em grupos devido à estrutura supramolecular das fibras da celulose (LARSSON et al., 1999). Os maiores deslocamentos químicos são observados para os carbonos C1 e C4, sendo ambos envolvidos nas

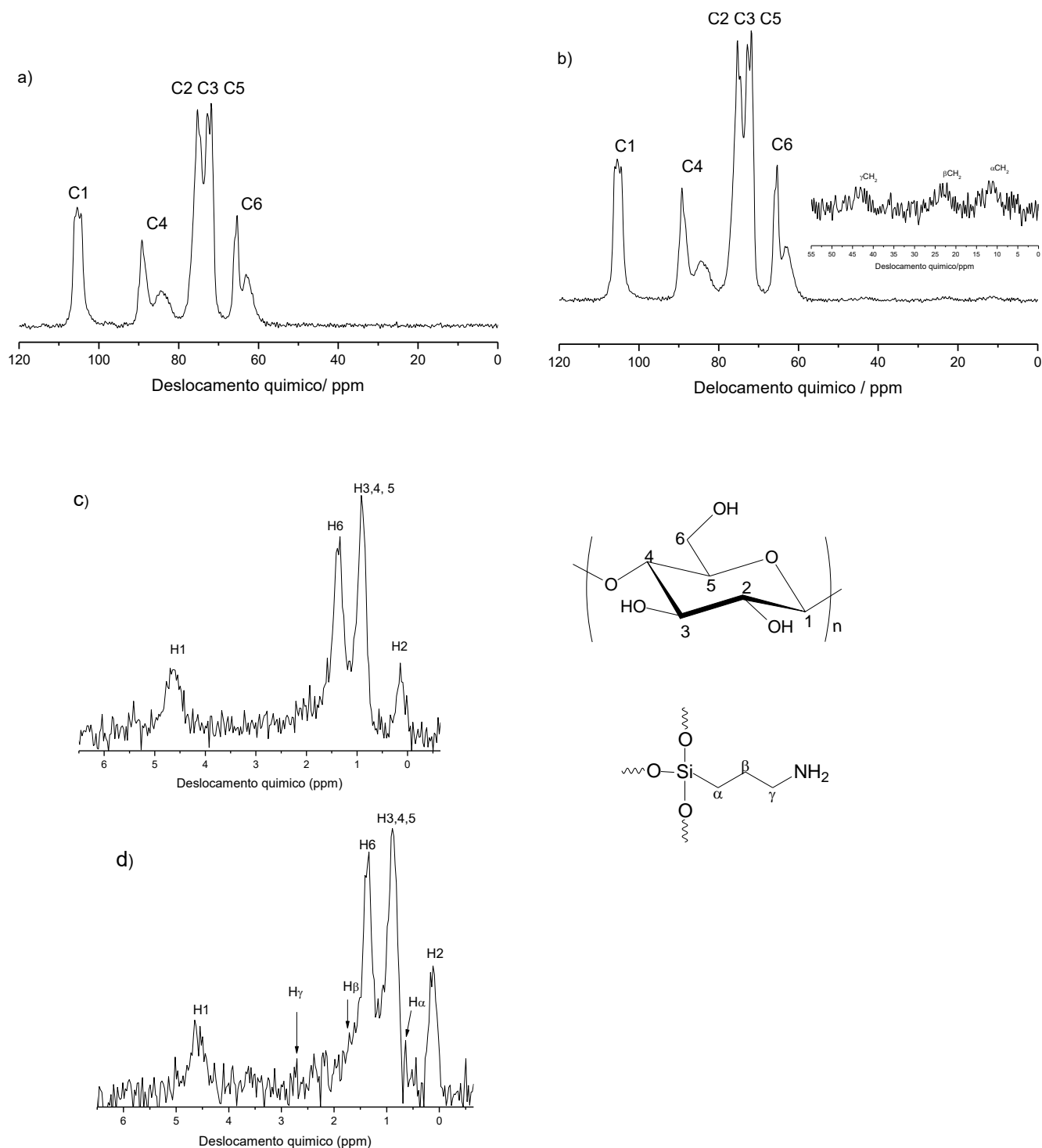


ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas. O C1 apresenta deslocamento químico em 105,5 ppm e o sinal para o C4 apresenta-se separado em dois picos próximos relativos a carbonos C4 situados em regiões de maior cristalinidade em 89,2 ppm e carbonos C4 em regiões de maior desordem estrutural em um sinal largo centrado em 84,5 ppm. Um pico combinado resultante de C2, C3 e C5 aparece na região de 71,8-75,3 ppm correspondente aos carbonos do anel do monômero de glicose. Por fim, o sinal para o carbono C6 ligado à hidroxila primária aparece dividido em dois sinais sendo um em 65,3 ppm referente às regiões mais cristalinas e outro em 63,1 ppm referente às regiões amorfas (ATALLA; VANDERHART, 1999).

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose após a funcionalização com aminosilano (Figura 8b) apresenta novos sinais que são atribuídos aos carbonos  $\alpha\text{CH}_2$ ,  $\beta\text{CH}_2$  e  $\gamma\text{CH}_2$  do grupamento aminopropil em 11 ppm, 23 ppm e 44 ppm, respectivamente, que confirmam a incorporação do aminosilano na celulose como relatado na literatura recente (FERNANDES et al., 2013). Esses picos são pouco pronunciados em virtude da baixa porcentagem de aminosilano imobilizada na celulose conforme indicam os resultados de análise elementar.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para a celulose pura é mostrado na Figura 8c. O espectro apresenta os deslocamentos químicos de cada próton presente na estrutura da celulose microcristalina pura. Os prótons (H6) do grupo metileno do C6 aparecem em 1,43 ppm e 1,38 ppm. Essa divisão é devida ao acoplamento spin-spin entre os dois prótons vicinais em C6. Os deslocamentos químicos dos demais prótons são: H1 (4,67 ppm), H2 (0,13 ppm) e H3,4,5 (0,90 ppm) (ISOGAI, 1997; BEZERRA et al., 2017). O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do material Cel-SiN está na Figura 8d. O espectro sugere que há a incorporação dos grupos aminosilano na cadeia da celulose devido a presença dos novos picos atribuídos à presença das porções do aminopropil (deslocamentos: 0,63 ppm (H $\alpha$ ), 1,67 ppm (H $\beta$ ) e 2,73 ppm (H $\gamma$ )) (FERNANDES et al., 2014).

**Figura 8-Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose (a) e Cel-SiN (b); Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para celulose (c) e Cel-SiN (d).**



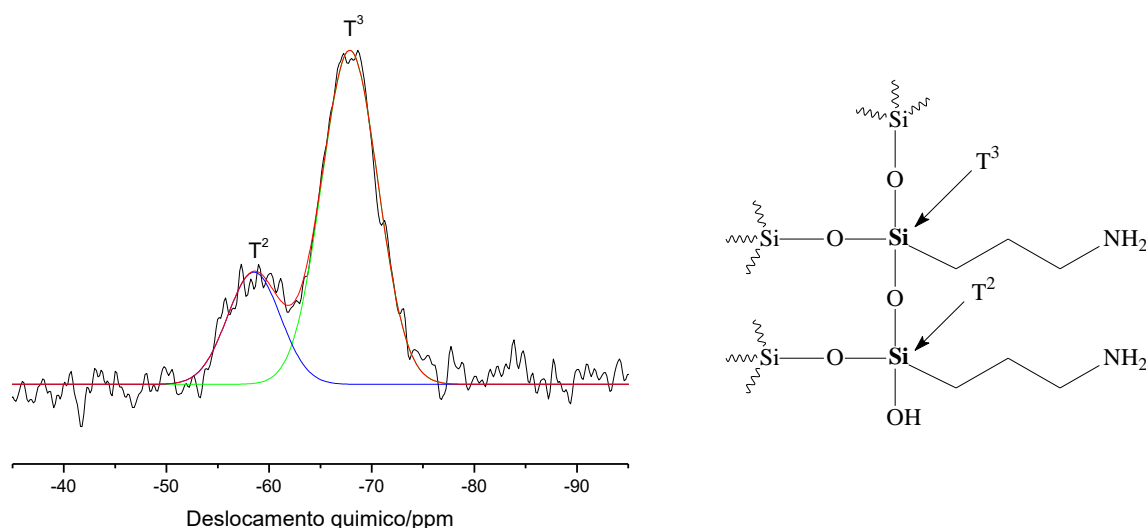
**Fonte: Elaborado pelo autor**

Embora os resultados de RMN de  $^{13}\text{C}$  da celulose funcionalizada demonstrem sinais pouco evidentes para os carbonos  $\alpha\text{CH}_2$ ,  $\beta\text{CH}_2$  e  $\gamma\text{CH}_2$ , os espectros de RMN

de  $^{29}\text{Si}$  podem fornecer informações estruturais adicionais com respeito à presença de silício e seu ambiente químico que confirmam o sucesso da reação.

Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  estão na Figura 9, onde observa-se um sinal em torno de  $-59$  ppm que é referente à formação de estruturas do tipo  $T^2$  e outro sinal aproximadamente em  $-68$  ppm devido a estruturas de polissiloxano tridimensionais ( $T^3$ ) (SALON et al., 2005; SALON et al., 2008). A notação  $T^n$  é usada para designar o ambiente químico do átomo de silício em negrito em unidades  $\text{CSi}(\text{OSi})_n(\text{OR})_{3-n}$  onde  $R=\text{H}$  correspondendo a grupos silanol (JITIANU et al., 2017). A proporção entre as estruturas  $T^3$  e  $T^2$  foi determinada pelo cálculo da área do pico de cada espécie, obtendo-se o valor de aproximadamente 3:1 para a razão  $T^3/T^2$ .

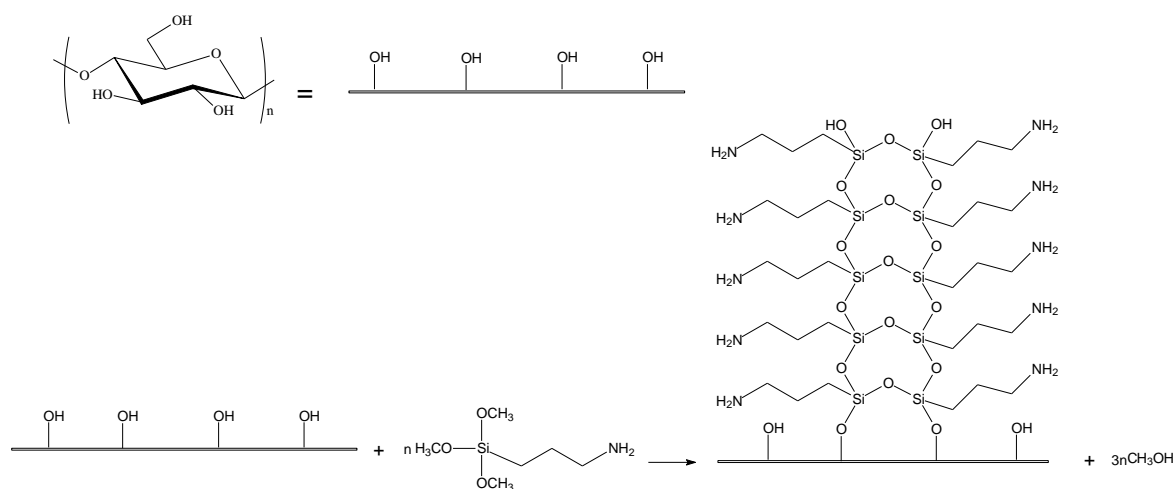
**Figura 9- Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  do material Cel-SiN.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

Com base nas caracterizações, um esquema para a reação entre a celulose e o aminosilano (Figura 10) foi proposto levando em conta a autocondensação das moléculas de aminosilano e a formação de estruturas  $T^3$  em maior proporção.

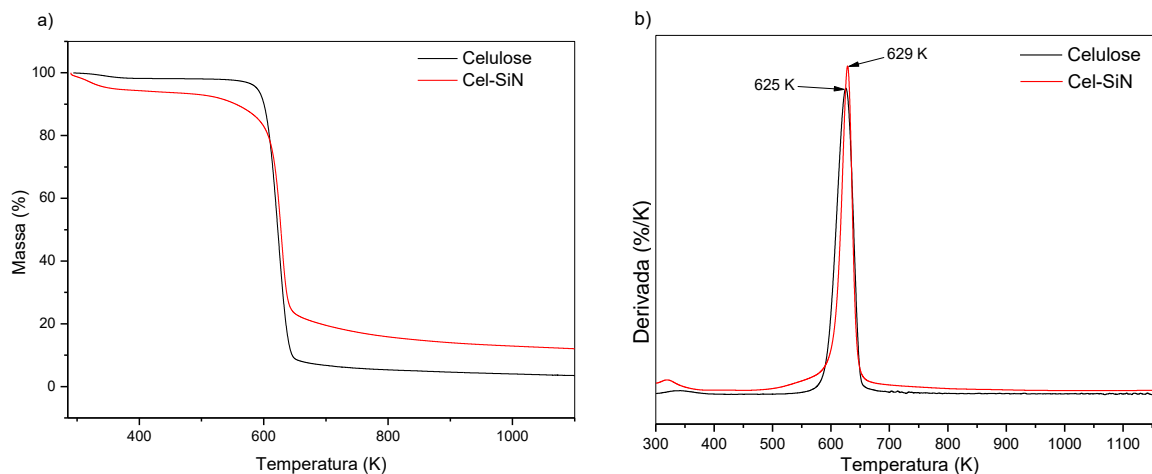
**Figura 10- Reação entre 3-aminopropiltrimetoxissilano e celulose.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

A análise térmica constitui outra ferramenta importante para avaliar a incorporação de aminosilano na estrutura polimérica da celulose ao se observar as alterações nos perfis de decomposição térmica dos materiais antes e após a funcionalização. Portanto, a estabilidade térmica foi investigada por meio da análise térmica TG/DTG da celulose pura e após a funcionalização sendo os resultados mostrados nas Figuras 11a e 11b. A curva termogravimétrica para a celulose pura indica uma perda de massa de 2,71 % entre as temperaturas de 307 e 370 K o que corresponde à perda de água adsorvida fisicamente na superfície em virtude do grande número de hidroxilas capazes de ligar a água por ligações de hidrogênio.

**Figura 11 – Curvas termogravimétricas (a) e DTG (b) da celulose pura e Cel-SiN.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

O segundo e principal evento, com perda de massa de 89,13 % corresponde à decomposição da celulose por meio da formação de levoglucosana (1,6-anidro- $\beta$ -D-glicopirranose) e seus produtos de decomposição como C, CO e CO<sub>2</sub>. (VICINI et al., 2004). Esse evento foi observado entre as temperaturas 560 e 653 K com temperatura máxima de decomposição em 625 K como mostra a DTG (Figura 11b). Mesmo à temperatura de 1100 K a decomposição da celulose não foi completa restando 3,65% de material residual.

Para a Cel-SiN, foram observados dois eventos de decomposição. No primeiro evento há a saída apenas de água fisissorvida (5,1 %) que ocorre na faixa de temperatura entre 292 K e 360 K.

No entanto, a maior porcentagem de água presente em Cel-SiN em relação à celulose também serve como um indicativo de que a modificação da celulose de fato ocorreu. O maior percentual de água adsorvida em Cel-SiN pode ser atribuído às ligações de hidrogênio da água com os grupos amina na superfície do material bem como ao maior número de hidroxilas que podem ter ficado expostas com a modificação. Como discutido no DRX, a modificação levou a uma pequena redução na cristalinidade atribuída ao rompimento de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares das cadeias de celulose, o que deixa uma maior quantidade de hidroxilas livres para formar ligações de hidrogênio com moléculas de água.

O segundo evento de decomposição inicia em 517 K, ou seja, uma temperatura inferior àquela para a decomposição da celulose não modificada indicando que a incorporação do aminosilano tornou a celulose menos resistente à temperatura nessa faixa de temperatura. Esse evento ocorre com temperatura máxima de decomposição em 629 K (Figura 10b) e perda de massa de 69,68%.

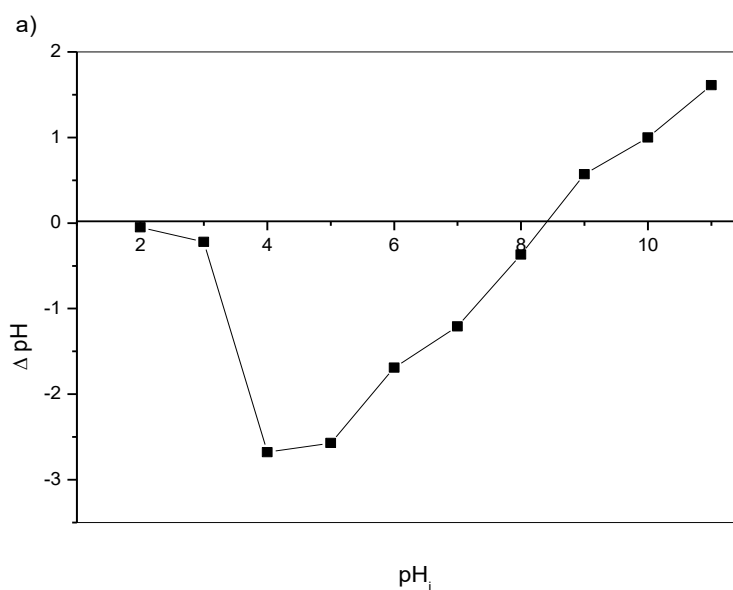
Foi observado também que o material Cel-SiN exibiu maior massa residual nas temperaturas mais elevadas (12,34% contra 3,65% da celulose pura) o que confirma a incorporação do aminosilano sendo este aumento provavelmente devido à formação de SiO<sub>2</sub> (FERNANDES et al., 2013).

## 5.2 Ponto de carga zero

O comportamento elétrico na superfície do material Cel-SiN como função do pH do meio foi avaliado por meio da determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) (Figura 12). O valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  encontrado foi 8,36, sendo este valor decorrente da presença de grupos básicos  $-\text{NH}_2$  na superfície. Esses grupos são responsáveis por alterar as cargas na superfície para caráter mais básico (MOREIRA et al. 2017) quando comparado com a celulose não modificada que apresenta  $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,5$  (Silva et al., 2015). No ponto de carga zero, a superfície é eletricamente neutra, ou seja, não possui a capacidade de reter nem de liberar prótons para o meio.

Em valores de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a superfície apresenta-se positivamente carregada devido à protonação dos grupos  $-\text{NH}_2$  gerando  $-\text{NH}_3^+$ . Assim, em  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  o material Cel-SiN apresenta maior afinidade por corantes aniônicos em virtude de as cargas positivas na superfície atraírem os ânions dos corantes. Por outro lado, em  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , a carga superficial no material Cel-SiN é predominantemente negativa uma vez que nessas condições de pH ocorre a liberação de prótons para o meio aquoso. Assim, uma interação eletrostática favorável entre a superfície e corantes aniônicos ocorre nestas condições (LIU et al., 2012).

**Figura 12- Ponto de carga zero do material Cel-SiN.**



### 5.3 Adsorção

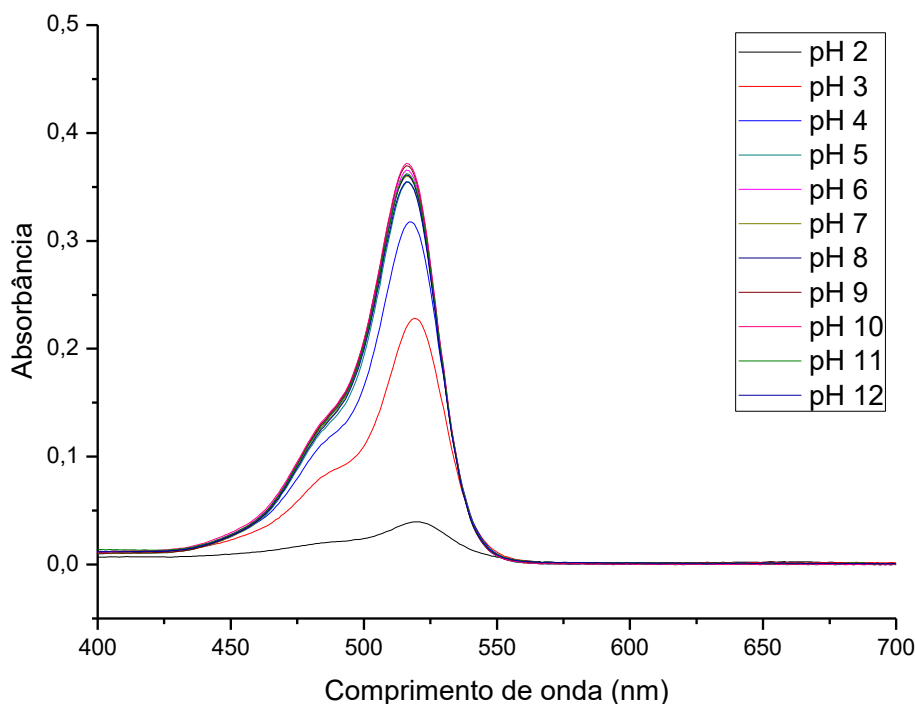
Previamente aos testes de adsorção, foram realizadas varreduras para se observar o espectro de absorção no UV-Visível das soluções do corante EY em diferentes pH. Os espectros de absorção no UV-Vis do corante EY para diferentes pH e o equilíbrio ácido-base do corante EY são mostrados na Figura 13.

Os resultados apontaram alterações no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\max}$ ) nas soluções com valores de pH 2, 3 e 4 por conta da alteração da estrutura do corante. As soluções de pH 2, 3 e 4 apresentaram também uma mudança de coloração, sendo estas, desconsideradas nos testes de adsorção posteriores. As estruturas das espécies químicas do corante EY (Figura 13) foram obtidas do trabalho publicado por PEREIRA et al (2014) que demonstrou que o corante EY perde os dois hidrogênios ácidos e a partir do pH 5,0 aproximadamente, se encontra em sua forma mais negativa.

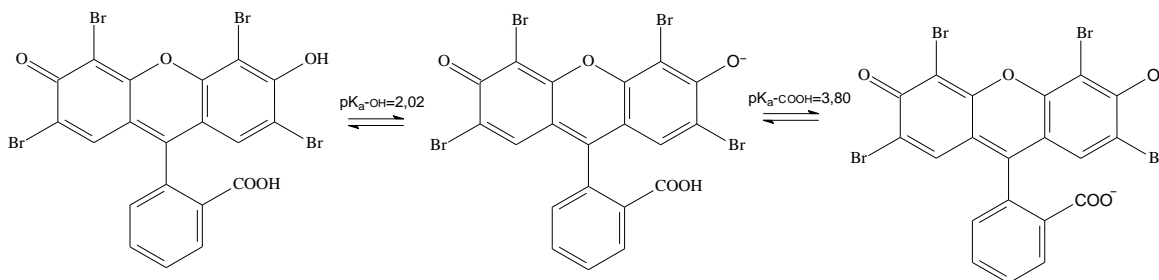
A partir de pH 5,0 o corante não apresenta mudanças estruturais e se mantém estável com  $\lambda_{\max} = 516$  nm. A curva de calibração para a determinação das concentrações do corante foi então preparada com soluções padrão de eosina pH 5,0.

**Figura 13- Espectros de absorção no UV-Vis do corante EY 10 mg L<sup>-1</sup> em diferentes pH (a) e equilíbrio ácido-base do corante (b).**

a)



b)



**Fonte: PEREIRA et al., 2014; BATISTELA et al., 2011.**

### 5.3.1 Dosagem

A dosagem do adsorvente é um parâmetro importante para determinar a capacidade do adsorvente para uma determinada quantidade de adsorbato nas condições de operação. O efeito da dosagem de adsorvente dá uma ideia da habilidade de um corante ser adsorvido com a menor quantidade de adsorvente possível, e assim, avaliar a viabilidade do processo do ponto de vista econômico (SALLEH et al., 2011). O estudo do efeito da dosagem de adsorvente no processo

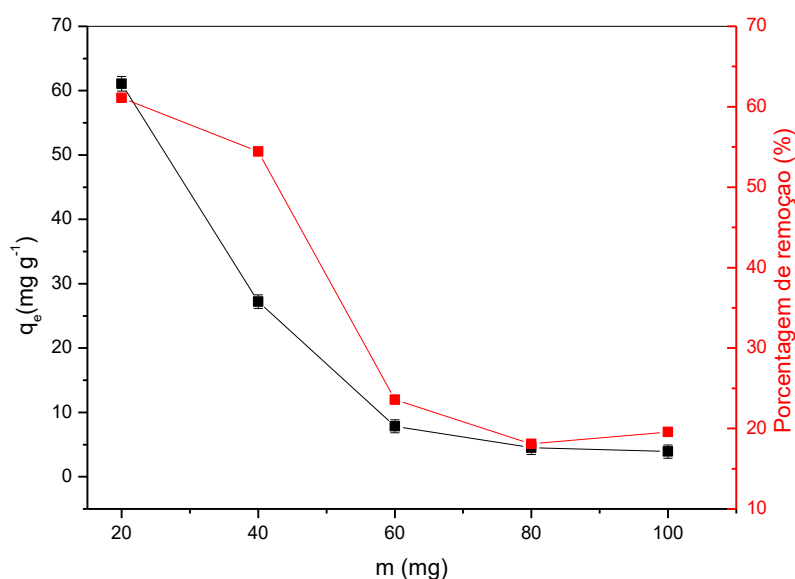


de adsorção, pode ser realizado adicionando-se quantidades diferentes de adsorvente à soluções do adsorbato de concentração inicial fixa, seguida de agitação até o tempo de equilíbrio (SALLEH et al., 2011).

Assim, o efeito da massa de adsorvente na adsorção de EY foi avaliado variando-se a dosagem de celulose modificada na faixa de 20 a 100 mg, com concentração do corante  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . O resultado mostrado na Figura 14 indica que a capacidade de adsorção diminuiu de  $61,07 \text{ mg g}^{-1}$  a  $1,51 \text{ mg g}^{-1}$  e a porcentagem de remoção baixou de 61,09% para 19,55% com o aumento da massa de adsorvente.

Este comportamento pode ser atribuído à sobreposição ou agregação dos sítios de adsorção levando à diminuição da área superficial total disponível para adsorção do corante (GARG; KUMAR; GUPTA, 2004; HUANG et al., 2011). Assim, a massa de 0,02 g foi utilizada nos experimentos de adsorção posteriores.

**Figura 14-Efeito da dosagem de Cel-SiN sobre a adsorção de EY  $100 \text{ mg L}^{-1}$ .**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

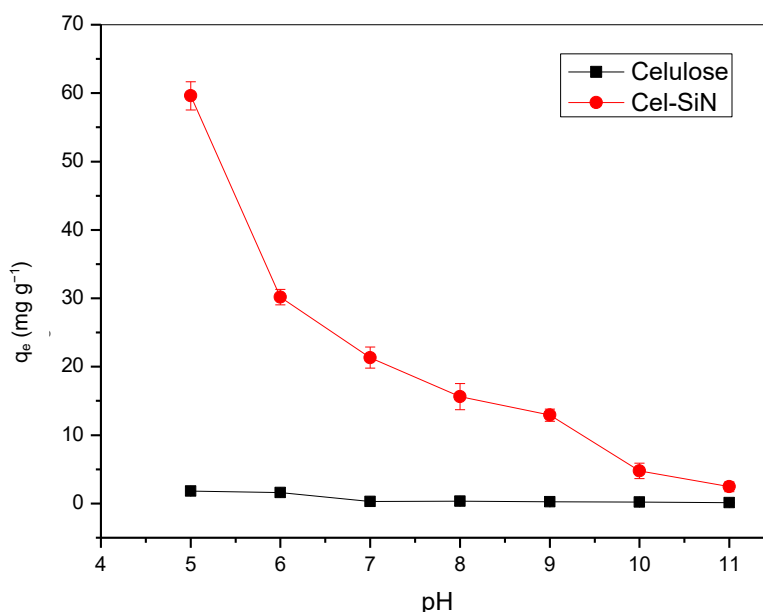
### **5.3.2 Estudo do pH**

O efeito do pH do meio sobre a adsorção de EY na celulose pura e em Cel-SiN foi investigado na faixa de pH 5,0 a 11,0 com tempo de contato de 24 h. Na Figura 15, estão os resultados deste estudo que mostram que a celulose modificada

tem maior capacidade de adsorção do corante EY em pH 5,0 e que a capacidade de adsorção diminui com o aumento de pH variando de  $59,6 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 5,0 a  $2,45 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 11,0. A celulose apresentou um perfil de adsorção similar e foi capaz de adsorver  $1,83 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 5,0. A capacidade de adsorção de Cel-SiN é cerca de 33 vezes maior que a da celulose pura, o que mostra que a modificação aumentou significativamente a capacidade de adsorção frente ao corante EY quando comparado à celulose pura.

A capacidade de adsorção de corantes é dependente da carga superficial do adsorvente e do grau de dissociação do corante em solução em determinado pH (DEBNATH et al., 2015). Assim, o comportamento de adsorção observado para EY em Cel-SiN pode ser explicado em termos do potencial de carga zero e da estrutura do corante.

**Figura 15- Efeito do pH na adsorção de EY em Cel-SiN.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

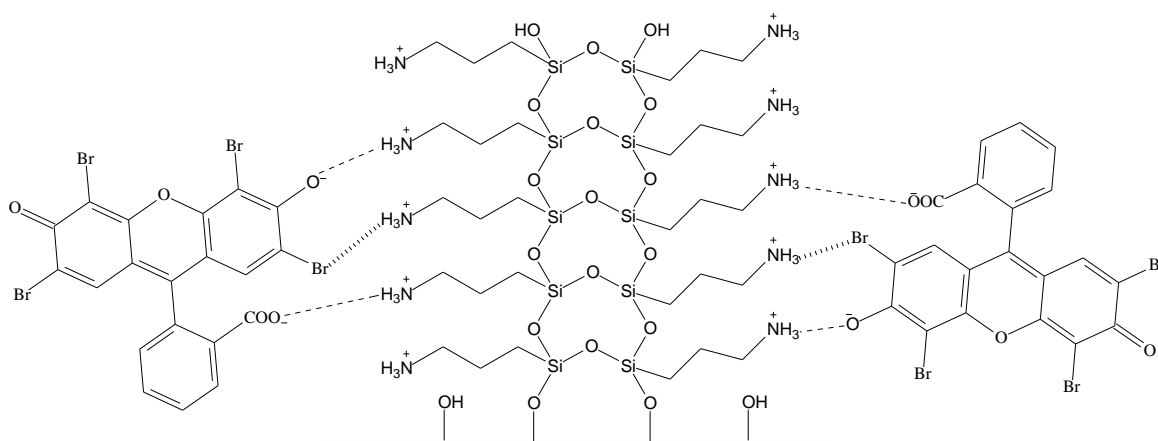
No que diz respeito à estrutura molecular do corante, em pH 5,0 e valores superiores o corante aniônico EY encontra-se em sua forma iônica mais dissociada (PEREIRA et al., 2014). Com relação à superfície do adsorvente, a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) mostrou que a superfície do material Cel-SiN possui

densidade de carga positiva em pH abaixo 8,36 como consequência da presença dos grupos  $\text{-NH}_3^+$ .

Esses dois fatores favorecem uma interação eletrostática mais intensa entre o corante aniônico e a superfície em pH 5,0. No entanto, à medida que o pH aumenta, superfície do adsorvente Cel-SiN torna-se cada vez mais negativa como aponta o resultado de potencial de carga zero. Desta forma, a repulsão eletrostática entre os ânions do corante EY e a superfície do adsorvente se torna cada vez mais significativa e como consequência a adsorção diminui com o aumento do pH. Um comportamento similar foi observado na adsorção de corantes aniônicos em sílica SBA-3 amino-funcionalizada (ANBIA; SALEHI, 2012). Assim, os testes de adsorção posteriores foram conduzidos em pH 5,0.

Com base nos resultados do efeito do pH sobre a adsorção e os resultados de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , foi proposto um mecanismo de interação entre o corante EY e a superfície do adsorvente Cel-SiN ilustrado na Figura 16.

**Figura 16- Proposta de interação entre a molécula de EY e os grupos funcionais na superfície de Cel-SiN em pH 5,0.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

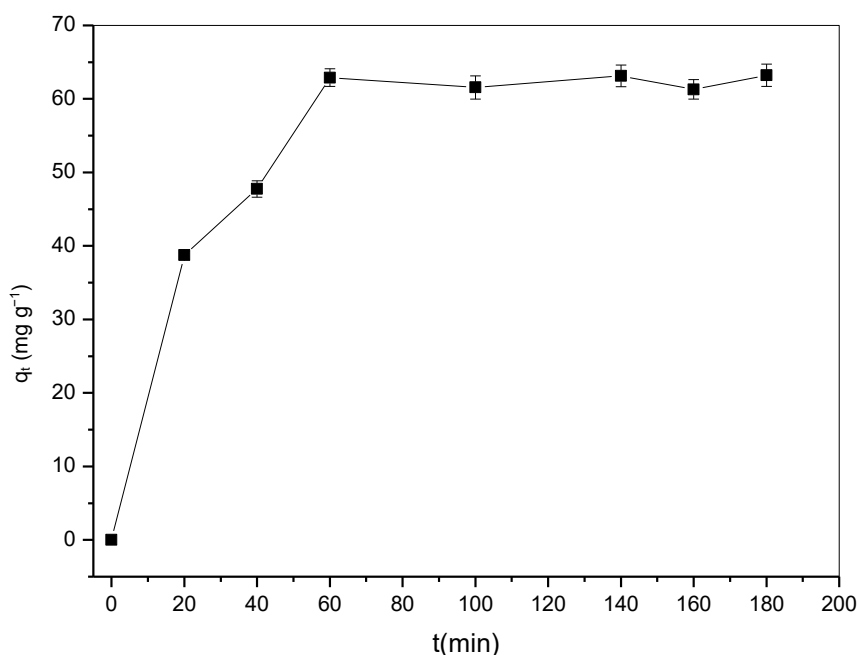
Conforme mostrado na Figura 16 o processo de adsorção é devido principalmente às interações eletrostáticas entre os grupos iônicos do corante EY e os grupamentos  $\text{-NH}_3^+$  na superfície de Cel-SiN, embora haja também a possibilidade de interação através da formação de ligações de hidrogênio.

### 5.3.3 Efeito do tempo de contato

A influência do tempo de contato sobre adsorção de EY em Cel-SiN foi investigada na faixa de tempo entre 20 a 200 min com concentração inicial do corante de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e pH 5,0 e os resultados são apresentados na Figura 17. Na Figura 17 pode-se observar que o equilíbrio de adsorção é alcançado em torno de 80 min com um  $q_t$  correspondente a  $66,15 \text{ mg g}^{-1}$ .

A inclinação elevada da curva  $q_t$  versus  $t$  nos minutos iniciais indica uma rápida adsorção do corante devido à grande disponibilidade de sítios de adsorção na superfície do adsorvente. À medida que os sítios de adsorção vão sendo ocupados, as moléculas do corante começam a repelir umas às outras na superfície do adsorvente e a velocidade de adsorção diminui até atingir o equilíbrio de adsorção (MAHMOUD; IBRAHIM; EL-MOLLA, 2016).

**Figura 17-Efeito do tempo de contato sobre a adsorção de EY em Cel-SiN.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

Os dados experimentais na Figura 17 foram tratados com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula a fim de investigar o mecanismo envolvido na adsorção do corante na matriz.

O modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) é descrito pela Equação 4:

$$\ln(q_{e,exp} - q_t) = \ln q_{e,cal} - k_1 t \quad \text{Eq. 4}$$

onde  $q_{e,exp}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente nas condições de equilíbrio,  $q_{e,cal}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade teórica adsorvida por grama de adsorvente,  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo  $t$  (min) e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade deste modelo cinético. O gráfico  $\ln(q_{e,exp} - q_t)$  versus  $t$  fornece os parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem,  $q_{e,cal}$  e  $k_1$ .

O modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) é representado pela Equação 5:

$$t/q_t = 1/k_2 q_{e,cal}^2 + t/q_{e,cal} \quad \text{Eq. 5}$$

onde  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem. Por intermédio do gráfico  $t/q_t$  versus  $t$ , os valores dos coeficientes angular e linear são determinados e usados para calcular os valores de  $k_2$  e  $q_{e,calc}$ .

Para avaliar a influência da difusão no processo de adsorção, o modelo de difusão intra-partícula (WEBER; MORRIS, 1963) foi utilizado no processamento dos dados de acordo com a Equação 6:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 6}$$

onde  $k_i$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) é a constante de difusão intra-partícula e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante que é proporcional à espessura da camada limite, quanto maior o valor de  $C$  maior é a espessura da camada limite. O gráfico  $q_t$  contra  $t^{1/2}$  dá os valores dos parâmetros  $k_i$  e  $C$ .

Os parâmetros obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais do estudo cinético aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula estão na Tabela 2.

**Tabela 2-Parâmetros do estudo cinético de adsorção de EY em Cel-SiN.**

Pseudo-primeira ordem			
$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
62,90	0,02	40,93	0,8191
Pseudo-segunda ordem			
$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_{e,cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
62,90	0,0012	67,57	0,9941
Difusão intrapartícula			
	$k_i$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
	4,31	14,07	0,7745

**Fonte: Elaborado pelo autor**

A viabilidade de um determinado modelo em explicar o processo de adsorção é avaliada por meio dos coeficientes de correlação e como pode ser visto na Tabela 2, o modelo que apresentou o melhor ajuste linear aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,9941$ ). Além disso, foi esse o modelo que forneceu valor de  $q_{e,cal}$  mais próximo do valor de  $q_{e,exp}$ . Assim, modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado para descrever o comportamento cinético da adsorção do corante EY em Cel-SiN. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é baseado na suposição de que a etapa limitante da velocidade de adsorção pode ser quimissorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO; MCKAY, 1999).

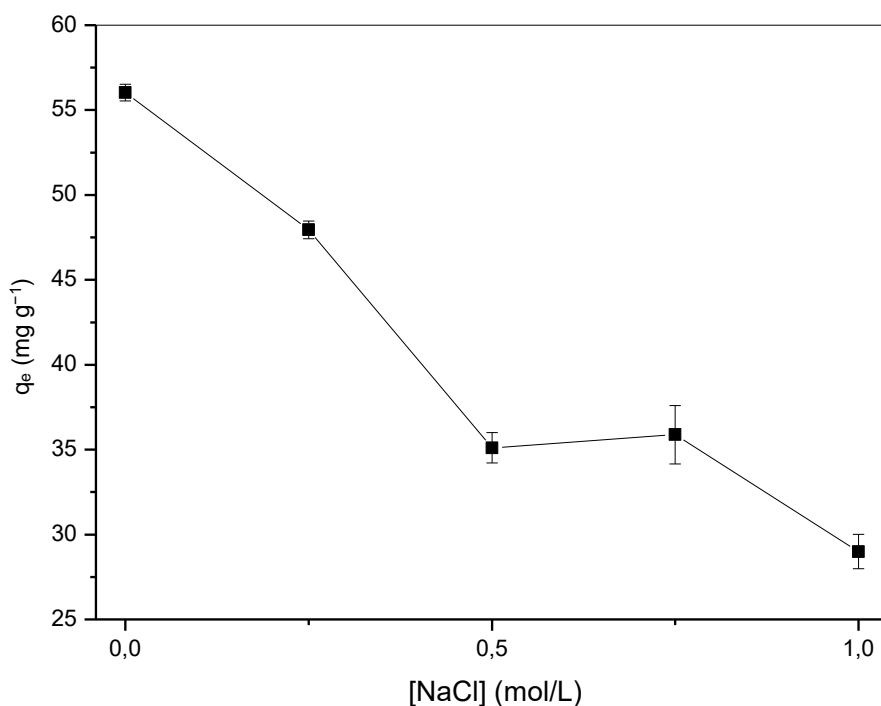
### **5.3.4 Força iônica**

A força iônica é um parâmetro importante a ser investigado em experimentos de adsorção porque as águas residuais sempre apresentam poluentes, como os sais inorgânicos. A disponibilidade de tais sais em solução leva a alta força iônica que afeta todo o processo de adsorção (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2007).

Em se tratando de indústrias têxteis, os seus efluentes são caracterizados pela presença de sais dissolvidos em virtude do uso dessas substâncias no processo de tingimento (MIRBOLOOKI; AMIRNEZHAD; PENDASHTEH, 2017). Assim, torna-se importante investigar a influência de eletrólitos na adsorção de EY. Os resultados do efeito da força iônica estão na Figura 18.

Pela Figura 18, observou-se que à medida que a concentração de NaCl aumentou, a capacidade de adsorção diminuiu de  $56,03 \text{ mg g}^{-1}$  a  $29,0 \text{ mg g}^{-1}$ , indicando a forte influência da força iônica sobre a capacidade de adsorção. Essa redução na capacidade de adsorção se deve a competição entre os íons  $\text{Cl}^-$  e os ânions do corante pelos sítios de adsorção na superfície carregada positivamente composta pelos grupos  $-\text{NH}_3^+$ . Além disso, esse comportamento indica que a interação entre a celulose funcionalizada e o corante EY é predominantemente de natureza eletrostática (LI et al., 2010) confirmando os resultados do ensaio de pH.

**Figura 18-Efeito da força iônica (NaCl) sobre a adsorção de EY em Cel-SiN.**

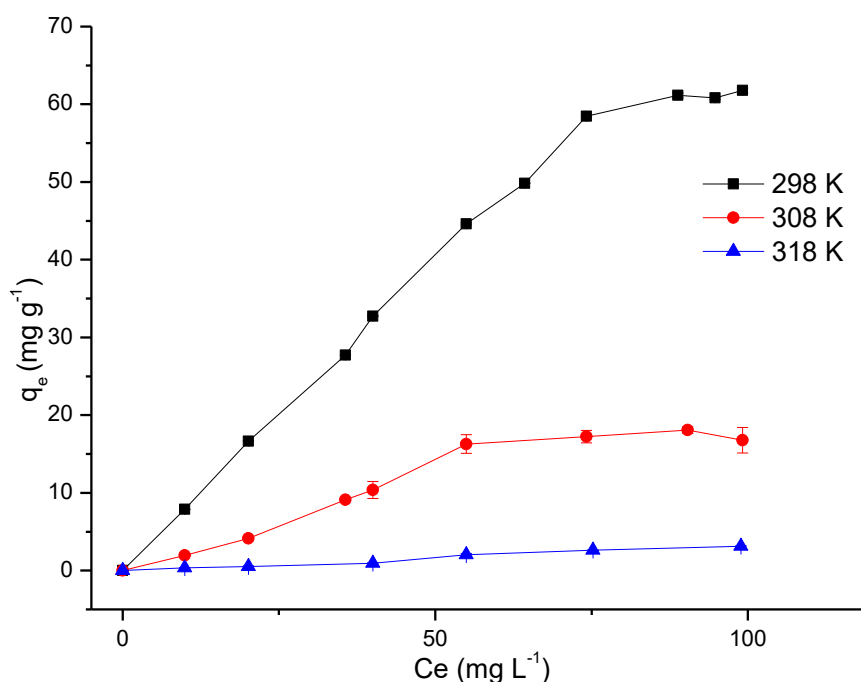


**Fonte: Elaborado pelo autor**

### 5.3.5 Isotermas de adsorção

Na Figura 19, encontram-se as isotermas experimentais de adsorção de EY em Cel-SiN nas temperaturas 298 K, 308 K e 318 K. As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a capacidade de adsorção por unidade de massa de adsorvente e a concentração do soluto nas condições de equilíbrio (SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017). Os resultados também indicaram que a capacidade de Cel-SiN em adsorver EY diminuiu com o aumento na temperatura do sistema. Outros autores também relataram a diminuição na adsorção de EY com o aumento da temperatura (ANITHA; KUMAR; KUMAR, 2016; PURKAIT; DASGUPTA; DE, 2005; HUANG et al., 2011). A capacidade máxima de adsorção foi observada em 298 K sendo esta a temperatura ótima para a adsorção de EY em Cel-SiN.

**Figura 19- Isotermas de adsorção de EY em Cel-SiN em pH = 5,0.**



**Fonte: Elaborado pelo autor**

Para avaliar a forma de interação adsorvente-adsorbato, foram utilizados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin no ajuste dos dados experimentais de adsorção de EY em Cel-SiN nas diferentes temperaturas.



O modelo de isoterma de Langmuir é baseado no pressuposto de que a adsorção ocorre com a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente em sítios de adsorção energeticamente equivalentes (LANGMUIR, 1918). Esse modelo é representado pelas equações na forma não-linear (Equação 7) e na forma linear (Equação 8)

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 7}$$

$$C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + C_e/q_{max} \quad \text{Eq. 8}$$

onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de corante na solução no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante que representa a capacidade de adsorção máxima com a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a energia livre de adsorção. Os valores de  $q_{max}$  e  $K_L$  são obtidos a partir do intercepto e da inclinação do gráfico  $C_e/q_e$  versus  $C_e$ .

O modelo empírico de Freundlich é adequado para a descrição de processos de adsorção em multicamadas e em superfícies heterogêneas (FREUNDLICH, 1906). O modelo de Freundlich é representado pela seguinte expressão matemática (Equação 9)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. 9}$$

onde  $K_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich relacionadas a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção. A equação de Freundlich pode ser rearranjada na sua forma linearizada

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n)\ln C_e. \quad \text{Eq. 10}$$

A partir dessa equação, os valores de  $R^2$  e das constantes de Freundlich ( $K_F$  e  $n$ ) podem ser calculadas por meio da inclinação e do intercepto do gráfico  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$ .

O modelo de Temkin é baseado na suposição de que o calor de adsorção diminui linearmente à medida que a superfície do adsorvente é ocupada pelo adsorvato (TEMKIN & PYZHEV, 1940). As formas não-linear e linear da isoterma de Temkin são representadas pelas Equações 11 e 12.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e \quad \text{Eq. 11}$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad \text{Eq. 12}$$

onde  $b$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) é a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção,  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) é a constante dos gases ideais,  $T$  (K) é a temperatura absoluta e  $K_T$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) é a constante da isoterma de Temkin. O gráfico  $q_e$  versus  $\ln C_e$  possibilita o cálculo das constantes pertinentes a esse modelo de isoterma.

Os valores das constantes de isotermas determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de EY em Cel-SiN são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3-Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para a adsorção de EY em Cel-SiN.**

Langmuir	298 K	308 K	318 K
$q_{max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	263,85	128,87	19,36
$K_L$ ( $\text{L mol}^{-1}$ )	0,0034	0,0016	0,0088
$R^2$	0,6251	0,0585	0,0585
Freundlich	298 K	308 K	318 K
$n$	1,10	1,00	1,05
$K_F$	1,0682	0,2233	0,0353
$R^2$	0,9849	0,9404	0,9387
Temkin	298 K	308 K	318 K
$b$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )	95,38	331,71	2194,83
$K_T$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	0,1060	0,1078	0,0961
$R^2$	0,9504	0,9235	0,8625

**Fonte: Elaborado pelo autor**

O melhor ajuste foi observado para o modelo de Freundlich nas temperaturas avaliadas de acordo com os coeficientes de correlação  $R^2$  (0,9849, 0,9404 e 0,9387 em 298 K, 308 K e 318 K, respectivamente), seguido pelo modelo de Temkin e Langmuir.

Portanto, o modelo de isoterma de Freundlich é o que melhor descreve o processo de adsorção. Este modelo de isoterma é adequado para a descrição de processos de adsorção em superfícies heterogêneas. Uma vez que o processo de adsorção de EY em Cel-SiN ocorre pela interação eletrostática entre os grupos  $-NH_3^+$  da superfície e os grupos iônicos do corante favorecido pelas condições ácidas do meio, devem existir sítios de adsorção com características energéticas diferentes na superfície de Cel-SiN. A heterogeneidade no processo de adsorção pode ser avaliada também ao se analisar os grupos iônicos do corante que interagem com os sítios de adsorção de Cel-SiN. Como observado na Figura 16, a interação ocorre por dois grupos diferentes sendo estes os grupos carboxílicos e os grupos fenólicos levando a interações energeticamente diferentes.

A constante  $K_F$  está relacionada à intensidade de adsorção. Quanto maior o valor de  $K_F$  maior a intensidade de adsorção (IGWE; ABIA, 2007). Os valores de  $K_F$  são maiores em temperaturas mais baixas o que explica o decréscimo na capacidade de adsorção nas curvas na Figura 17 ao se passar de uma temperatura a outra maior.

A adsorção de EY em Cel-SiN é fortemente afetada pela temperatura conforme se observa na Figura 19 havendo uma drástica redução da capacidade de adsorção com o aumento de temperatura. Com a finalidade de entender este comportamento os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de EY em Cel-SiN incluindo variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) foram determinados pela equação de van't Hoff:

$$\ln K_c = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad \text{Eq. 13}$$

$$K_c = q_e/C_e \quad \text{Eq. 14}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. 15}$$

$K_c$  é a constante de equilíbrio termodinâmica,  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) é a constante dos gases ideais,  $T$  (K) é a temperatura absoluta,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as

capacidade de adsorção e a concentração do corante no equilíbrio, respectivamente.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos são mostrados na Tabela 4. Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram calculados pela inclinação e pelo intercepto do gráfico  $\ln K_c$  versus  $1/T$  que resultou em uma linha reta ( $R^2 = 0,9967$ ). Os valores de  $\Delta G^\circ$  foram calculados segundo a Equação 15 a partir dos valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ .

A variação de entalpia do processo de adsorção de EY em Cel-SiN ( $-187,6$  kJ mol $^{-1}$ ) indica o caráter exotérmico que acompanha o processo de adsorção do corante. Um valor dessa magnitude é característico de uma interação forte de modo que a adsorção de EY em Cel-SiN pode ser classificada como quimissorção (LIU, 2009). Este resultado é coerente com o que se observa no estudo cinético onde se observou o modelo de pseudo-segunda ordem como mais adequado na descrição do comportamento cinético de adsorção sendo este modelo relacionado a quimissorção como etapa determinante da velocidade.

A variação negativa na entropia ( $-0,62$  kJ mol $^{-1}$  K $^{-1}$ ) ocorre por conta de uma diminuição da desordem no sistema em virtude da redução de moléculas de corante na fase líquida, onde possuem maior liberdade translacional, e que passam ocupar a superfície de Cel-SiN quando adsorvidas tendo suas mobilidades restringidas.

Conforme as variações da energia livre de Gibbs ( $-3,40$ ,  $3,20$  e  $8,95$  kJ mol $^{-1}$  em 298 K, 308 K e 318 K) a adsorção de EY é favorecida pela diminuição da temperatura tornando-se não espontânea com o aumento da temperatura. As mudanças em  $\Delta G^\circ$  explicam o comportamento observado nas curvas da Figura 19 no que diz respeito à temperatura e à capacidade de adsorção.

**Tabela 4 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção de EY em Cel-SiN.**

$\Delta H^\circ$ (kJ mol $^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol $^{-1}$ K $^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol $^{-1}$ )		
		298 K	308 K	318 K
-187,62	-0,62	-3,40	+3,20	+8,95

**Fonte: Elaborado pelo autor**

## 6 CONCLUSÃO

A funcionalização da celulose com 3-aminopropiltrimetoxisilano foi realizada com sucesso e comprovada por diferentes técnicas incluindo DRX, análise elementar, FTIR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  e TG/DTG. A análise elementar indicou a presença de nitrogênio de  $0,41 \pm 0,03\%$  sendo este proveniente da molécula incorporada na celulose. A caracterização por DRX mostrou que a modificação levou a uma diminuição da cristalinidade e que a reação ocorreu nas áreas de maior cristalinidade da celulose. Os espectros de infravermelho apontaram as bandas que confirmaram a modificação, principalmente as que apareceram em  $3770\text{ cm}^{-1}$  e  $1591\text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento e deformação angular de aminas primárias, respectivamente. Por meio da técnica de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  pode-se observar os sinais que comprovaram a imobilização da molécula de 3-aminopropiltrimetoxisilano na celulose. O material apresentou capacidade de adsorção do corante EY de  $60\text{ mg g}^{-1}$  a  $298\text{ K}$ . Os testes de adsorção mostraram que o aumento na dosagem de adsorvente, pH e força iônica levaram à diminuição da capacidade de adsorção. Os estudos do efeito do pH e da força iônica sugerem que o processo de adsorção é governado por forças de natureza eletrostática. Os dados do estudo do tempo de contato foram ajustados a diferentes modelos cinéticos e apresentaram melhor ajuste linear ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados experimentais de isoterma de adsorção apresentaram melhor ajuste ao modelo de isoterma de Freundlich nas três temperaturas investigadas. O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção é exotérmico, e que ocorre com diminuição da entropia na interface sólido-líquido sendo espontâneo à temperatura ambiente ( $298\text{ K}$ ). O processo de adsorção é favorecido pela diminuição da temperatura, pois nas temperaturas mais elevadas o processo passou a ser não espontâneo. O material Cel-SiN se mostra como promissor adsorvente para remoção de EY de meio aquoso por não exigir condições extremas de pH, temperatura e dosagem.

## REFERÊNCIAS

ABKENAR, S.S.; MALEK, R.M.A.; MAZAHERI, F. Dye adsorption of cotton fabric grafted with PPI dendrimers: Isotherm and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 163, p. 53-61, 2015.

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M.N.; DUARTE, A.P.; SALAH, A.B.; GANDINI, A. Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 24, p. 43–54, 2004.

ADEL, A.M.; EL-WAHAB, Z. H. A.; IBRAHIM, A. A.; AL-SHEMY, M.T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, 676–687, 2011.

ALJEBOREE, A.M.; ALSHIRIFI, A.N.; ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 381–3393, 2017.

ALLEN, S.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 175–92, 2005.

ALVER, E.; METIM, A. U. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 59-67, 2012.

ANBIA, M.; SALEHI, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. **Dyes and Pigments**, v. 94, p. 1-9, 2012.

ANIRUDHAN, T.S.; RAUF, T.A. Adsorption performance of amine functionalized cellulose grafted epichlorohydrin for the removal of nitrate from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1659–1667, 2013.

ANIRUDHAN, T.S.; RAMACHANDRAN, M., Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 276-281, 2007.

ANITHA, T.; KUMAR, P. S.; KUMAR, K.S. Synthesis of nano-sized chitosan blended polyvinyl alcohol for the removal of Eosin Yellow dye from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 13, p. 127–136, 2016.

ATALLA, R.H.; VANDERHART, D.L. The role of solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, p. 1-19, 1999.

BALISTRIERI, L.S.; MURRAY, J.W. The surface chemistry of goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) in major ion seawater. **American Journal of Science**, v. 281, p. 788–806, 1981.

BANAEI, A.; EBRAHIMI, S.; VOJOUDEI, H.; KARIMI, S.; BADIEI, A.; POURBASHEER, E. Adsorption Equilibrium and thermodynamics of anionic reactive dyes from aqueous solutions by using a new modified silica gel with 2,2'-(pentane-1,5-diylbis (oxy))dibenzaldehyde. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 50-62, 2017.

BATISTELA, V. R.; PELLOSI, D. S.; SOUZA, F. C.; COSTA, W. F.; SANTIN, S. M. O.; SOUZA, V. R.; CAETANO, W.; OLIVEIRA, H. P. M.; SCARMINIO, I. S.; HIOKA, N.  $\text{pK}_a$  determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV–Vis spectrophotometric data. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 79, p. 889-897, 2011.

BENTAHAR, S.; DBIK, A.; EL KHOMRI, M.; EL MESSAOUDI, N.; LACHERAI, A. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5921–5932, 2017.

BEZERRA, R. D. S.; LEAL, R. C.; SILVA, M. S.; MORAIS, A. I. S.; MARQUES, T. H. C.; OSAJIMA, J. A.; MENEGUIM, A. B.; BARUD, H. S.; SILVA FILHO, E. C. Direct modification of microcrystalline cellulose with ethylenediamine for use as adsorbent for removal amitriptyline drug from environment. **Molecules**, v. 22, p. 1-24, 2017.

BEZERRA, R. D.S.; TEIXEIRA, P. R. S.; TEIXEIRA, A. S. N. M. ; EIRAS, C.; OSAJIMA, J. A.; SILVA FILHO E. C. Chemical Functionalization of Cellulosic Materials Main Reactions and Applications in the Contaminants Removal of Aqueous Medium. In: POLETTO, M. HORNAGHI JUNIOR, H. L. (Org.) Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. 1ed.: **InTech**, p. 93-113, 2015.

CAO, J.S.; LIN, J.X.; FANG, F.; ZHANG, M.T.; HU, Z. R. A new adsorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 163, p. 199–205, 2014.

CASTRO, G. R., ALCÂNTARA, I.L., ROLDAN, P.S., BOZANO, D.F., PADILHA, P.M., FLORENTINO, A.O., ROCHA, J.C. Synthesis, Characterization and determination of the Metal Ions Adsorption Capacity of Cellulose Modified with P-Aminobenzoic Groups **Materials Research**, v. 7, p. 329-334, 2004.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F.S.; TAVARES, A. M. G.; BRUNS, R. E. The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan - Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 566–574, 2008.

CHENG, Z.-L.; LI, Y-X.; LIU, Z. Study on adsorption of rhodamine B onto Beta zeolites by tuning SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 585–592, 2018.

CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, v. 265, p. 159–168, 2011.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, I.V. Amorphous cellulose - Structure and characterization. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 45, p. 13-21, 2011.

CLARK, M. Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes. **Woodhead Publishing Series in Textiles**, v. 1, p. 156-182, 2011.

COSTA, A. F. S. **Aplicação de tratamentos biológicos e físico-químicos em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado do Pernambuco**. 2008. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresour Technol**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DEBNATH, S.; BALLAV, N.; MAITY, A.; MAITY, 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.

DENG, H; YANG, L; TAO, G; DAI, J. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1514–1521, 2009.

DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; AL-AMRANI, W. A.; EL-NAHAS, A. M. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behavior from aqueous solutions by amine modified silica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1544-1550, 2009.

ELHAMI, S.; ABRISHAMKAR, M.; MAEILZADEH, L. Preparation and characterization of diethyltriamine-montmorillonite and its application for the



removal of Eosin Y dye: optimization, kinetic and isotherm studies, **J. Sci. Ind. Res.**, v. 72, p. 461–466, 2013.

FAVIS, B. D.; BLANCHARD, L.P.; LEONARD, J.; PRUD'HOMME, R. E. The interaction of a cationic silane coupling agent with mica. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 28, 1235-44, 2003.

FERNANDES, S.C.M.; SADOCCO, P.; CAUSIO, J.; SILVESTRE, A.J.D.; MONDRAGON, I.; FREIRE, C.S.R. Antimicrobial pullulan derivative prepared by grafting with 3-aminopropyltrimethoxysilane: Characterization and ability to form transparent films. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 247-252, 2014.

FERNANDES, S.C.M.; SADOCCO, P.; TEODORO, P.; ALONSO-VARONA, A.; ECEIZA, A.; SILVESTRE, A.J.D.; MONDRAGON, I.; FREIRE C.S.R. Bioinspired antimicrobial and biocompatible bacterial cellulose membranes obtained by surface functionalization with aminoalkyl groups. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 3290–3297, 2013.

FRENCH, A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, v. 21, p. 885–896, 2014.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. **Z. Phys. Chem. Frankf. 57A**, v. 385-470, 1906.

FU, F.; WANG, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **J. Environ. Manag.**, v. 92, p. 407-418, 2011.

GARG, V.K.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. **Dyes and Pigments**, v. 62, p.1–10, 2004.

GONG, R.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y.; CHEN, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 121, p. 247–250, 2005.

GRUBE, M., SHVIRKSTS, K., DENINA, I., RUKLISA, M., & SEMJONOV, P. Fourier-transform infrared spectroscopic analyses of cellulose from different bacterial cultivations using microspectroscopy and a high-throughput screening device. **Vibrational Spectroscopy**, v. 84, p. 53–57, 2016.

GUL, K.; SOHNI, S.; WAQAR, M.; AHMAD, F.; NORULAINI, N.A. N.; M. OMAR A. K. Functionalization of magnetic chitosan with graphene oxide for removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 520–531, 2016.

GÜÇLÜ, G.; GÜRDA, G.; ÖZGÜMÜS, S. Competitive removal of heavy metal ions by cellulose graft copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 2034-2039, 2003.

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.

GUO, J.; ZHANG, Q.; CAI, Z.; ZHAO, K.. Preparation and dye filtration property of electrospun polyhydroxybutyrate–calcium alginate/carbon nanotubes composite nanofibrous filtration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 161, p. 69-79, 2016.

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

HASSAAN, M.; EL NEMR, A.; MADKOUR, F. F. Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, p. 11-19, 2017.

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

HOLKAR, C.R.; JADHAV, A.J.; PINJARI, D.V.; MAHAMUNI, N.M.; PANDIT, A.B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

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, 2011.

HUBER, T.; MUSSIG, J.; CURNOW, O.; PANG, S. S.; BICKERTON, S.; STAIGER, M. P. A critical review of all-cellulose composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 1171–1186, 2012.

IFUKU, S.; YANO, H. Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 428–432, 2015.

IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Eclética Química**, v. 32, p. 33-42, 2007.

ISOGAI, A. NMR analysis of cellulose dissolved in aqueous NaOH solutions. **Cellulose**, v. 4, p. 99-107, 1997.

İYİM, T. B.; GÜÇLÜ, G. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. **Desalination**, v. 249, p. 1377–1379, 2009.

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.

JITIANU, A.; CADARS, S.; ZHANG, F.; RODRIGUEZ, G.; PICARD, Q.; APARICIO, M.; MOSA, J.; KLEIN, L.C. <sup>29</sup>Si NMR and SAXS investigation of the hybrid organic–inorganic glasses obtained by consolidation of the melting gels. **Dalton Trans.**, v. 46, p. 3729–3741, 2017.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.-P.; BOHN, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 44, p. 3358–3393, 2005.

KOCHERBITOV, V.; ULVENLUND, S.; KOBER, M.; JARRING, K.; ARNEBRAN, T. Hydration of microcrystalline cellulose and milled cellulose studied by sorption calorimetry. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 3728–3734, 2008.

KONICKI, W.; ALEKSANDRZAK, M.; MIJOWSKA, E. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 35–49, 2017.

KOUPAIE, E. H.; MOGHADDAM, M. R. A.; HASHEMI, S.H. Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: enhanced removal of aromatic amines, **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 147–154, 2011.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I., Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p.1361–1403, 1918.

LARSSON, P.T.; HULT, E.L.; WICKHOLM, K.; PETTERSSON, E.; IVERSEN, T. CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 15, p. 31–40, 1999.

LI, Q.; YUE, Q.-Y; SUN, H.-J.; SU, Y.; GAO, B.-Y. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1601-1611, 2010.

LIU, S.; DING, Y.; LI, P.; DIAO, K.; TAN, X.; LEI, F.; ZHAN, Y.; LI, Q.; HUANG, B.; HUANG, Z. Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 135–144, 2014.

LIU, W, YAO, C.; WANG, M.; JI, J.; YING, L.; FU, C. Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, p. 655–62, 2012.

LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **J. Chem. Eng. Data**, v. 54, p. 1981–1985, 2009.

MAHMOUD, H.R.; IBRAHIM, S.M.; EL-MOLLA, S.A. Textile dye removal from aqueous solutions using cheap MgO nanomaterials: Adsorption kinetics, isotherm studies and thermodynamics. **Advanced Powder Technology**, v. 27, p. 223–231, 2016.

MARÉCHAL, Y.; CHANZY, H. The hydrogen bond network in I<sub>β</sub> cellulose as observed by infrared spectrometry. **Journal of Molecular Structure**, v. 523, p. 183–196, 2000.

MATHUR, N.; BHATNAGAR, P. Mutagenicity assessment of textile dyes from Sangner(Rajasthan). **Journal of Environmental Biology**, v. 28, p. 123-126, 2007.

MENG, J.; ZHANG, X.; NI, L.; TANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, W. Antibacterial cellulose membrane via one-step covalent immobilization of ammonium/amine groups. **Desalination**, v. 359, p. 156–166, 2015.

MIRBOLOOKI, H.; AMIRNEZHAD, R.; PENDASHTEH, A.R. Treatment of high saline textile wastewater by activated sludge microorganisms. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 15, p. 167–172, 2017.

MOOK, W. T.; AJEEL, M. A.; AROUA, M. K.; SZLACHTA, M. The application of iron mesh double layer as anode for the electrochemical treatment of Reactive Black 5 dye. **Journal of Environmental Sciences**, v. 54, p. 184-195, 2017.

MOREIRA, M.A.; CIUFFI, K. J.; RIVES, V.; VICENTE, M.G.; TRUJILLANO, R.; GIL, A.; KORILI, S.A.; FARIA, E.H. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes. **Applied Clay Science**, v. p. 135, 394–404, 2017.

MUSYOKA, S. M.; NGILA, J. C.; MOODLEY, B.; PETRIK, L.; KINDNESS, A. Synthesis, Characterization, and Adsorption Kinetic Studies of Ethylenediamine

Modified Cellulose for Removal of Cd and Pb. **Analytical Letters**, v. 44, p. 1925-1936, 2011.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2016.

NETA, J. J. S.; MOREIRA, G. C.; SILVA, C. J.; REIS, C.; REIS, E. L. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. **Desalination**, v. 281, p. 55-60, 2011.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p.1446–1456, 2011.

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.

PACAPHOL, K.; AHT-ONG, D. The influences of silanes on interfacial adhesion and surface properties of nanocellulose film coating on glass and aluminum substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 320, p. 70-81, 2017.

PURKAIT, M.K.; DASGUPTA, S.; DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactante based desorption. **Journal of Environmental Management**, v. 76, p. 135–142, 2005.

PEREIRA, P.C.S.; FREITAS, C.F.; CHAVES, C.S.; ESTEVÃO, B.M.; PELLOSI, D.S.; TESSARO, A.L.; BATISTELA, V.R.; SCARMINIO, I.S.; CAETANO, W.; HIOKA, N. A quimiometria nos cursos de graduação em química: proposta do uso da análise multivariada na determinação de  $pK_a$ . **Química Nova**, v. 37, p. 1417-1425, 2014.

RATNA; PADHI, B.S. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 3, p. 940-955, 2012.

SAINI, S.; BELGACEM, M.N.; BRAS, J. Effect of variable aminoalkyl chains on chemical grafting of cellulose nanofiber and their antimicrobial activity. **Materials Science and Engineering C**, v. 75, p. 760–768, 2017.

SAINI, S.; BELGACEM, M.N.; SALON, M. C.B.; BRAS, J. Non leaching biomimetic antimicrobial surfaces via surface functionalisation of cellulose nanofibers with aminosilane. **Cellulose**, v. 23, p. 795–810, 2016.

SALON, M.-C. B.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, p. 249–261, 2005.

SALON, M. C. B.; BAYLE, P. A.; ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M.N. Kinetics of hydrolysis and self-condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, p. 83–91, 2008.

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.

SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, 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.

SILVA FILHO, E. C. **O polissacarídeo natural celulose quimicamente modificado no uso da remoção de cátions e termoquímica da interação na interface sólido/líquido**. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

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, L. S.; LIMA, L.C.B.; SILVA, F. C.; MATOS, J. M. E.; SANTOS, M. R.M.C.; SANTOS JÚNIOR, 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, 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.

SIRIKITTIKUL, D. Modification of pigment surfaces with polymer monolayers. **Cuvillier Verlag, Göttingen**, 2004.

SUBRAMANI, S.E.; THINAKARAN, N. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 1–10, 2017.

SUHAS; GUPTA, V.K.; CARROT, P.J.M.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; KUSHWAHA, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.

TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 2015.

TEMKIN, M.J.; PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. **Acta Physicochim. U. R. S. S.**, v. 12, p. 217–225, 1940.

TEODORO, F.S.; ADARME, O.F.H; GIL, L.F.; GURGEL, L.V.A. Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part II: Removal of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from bicomponent spiked aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 266–280, 2017.

UNUABONAH, E. I.; ADIE, G. U.; ONAH, L. O.; ADEYEMI, O. G. Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted Carica papaya seeds. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p. 567–579, 2009.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154-168, 2012.

VICINI, S.; PRINCI, E.; LUCIANO, G.; FRANCESCHI, E.; PEDEMONTE, E.; OLDAK, D.; KACZMAREK, H.; SIONKOWSKA, A. Thermal analysis and characterisation of cellulose oxidized with sodium metaperiodate. **Thermochimica Acta**, v. 418, p. 123–130, 2004.

WADA, M., HEUX, L.; SUGIYAMA, J. Polymorphism of Cellulose I Family: Reinvestigation of Cellulose IV<sub>1</sub>. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1385-1391, 2004.

WADA, M.; SUGIYAMA, J.; OKANO, T. Native celluloses on the basis of two crystalline phase ( $I\alpha/I\beta$ ) system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, p. 1491-1496, 1993.

WANG, C.; YEDILER, A.; LINERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A.; Toxicity evaluation of reactive dye stuff, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria vibrio fisheri. **Chemosphere**, v. 46, p. 339-344, 2002.

WANG, L.; LI, J. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 153-158, 2013.

WANG, W.; BAI, Q.; LIANG, T.; BAI, H.; LIU, X. Preparation of amino-functionalized regenerated cellulose membranes with high catalytic activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 944–951, 2017.

WANG, X.; WANG, P.; MA, J.; LIU, H.; NING, P. Synthesis, characterization, and reactivity of cellulose modified nano zero-valent iron for dye discoloration. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 57–66, 2015.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31–60, 1963.

WU, H.F.; DWIGHT, D.W.; HUFF, N.T. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass–fiber-reinforced polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 57, p. 975–983, 1997.

XIE, Y.; HILL, C.A.S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 806–819, 2010.

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.

ZHANG, G.; YI, L.; DENG, H.; SUN, P. Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent. **Journal of Environmental Science**, v. 26, p. 1203–1211, 2014.

ZHANG, Z.; O'HARA, I. M.; KENT, G. A.; DOHETY, W.O.S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 41-49, 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 of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 271–277, 2015.