



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS
MECÂNICAS

Jéssica Fernanda de Oliveira Bazzanella

**Biocompósito Nanocelulose/Lignina para Remoção de Corantes de Efluentes
Industriais**

JOINVILLE

2021

Jéssica Fernanda de Oliveira Bazzanella

**Biocompósito Nanocelulose/Lignina para Remoção de Corantes de Efluentes
Industriais**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Derce de Oliveira Souza Recouvreux

JOINVILLE

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bazzanella, Jéssica Fernanda de Oliveira

Biocompósito nanocelulose/lignina para remoção de corantes de efluentes industriais / Jéssica Fernanda de Oliveira Bazzanella ; orientadora, Derce de Oliveira Souza Recouvreux, 2021.

81 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, Joinville, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Adsorção. 3. Lignina. 4. Azul de metileno. I. Recouvreux, Derce de Oliveira Souza. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. III. Título.

Jéssica Fernanda de Oliveira Bazzanella
**Biocompósito Nanocelulose/Lignina para Remoção de Corantes de Efluentes
Industriais**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Regina Vasconcellos Antônio
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Claudimir Antonio Carminatti
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que
foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências
Mecânicas.

Prof. Dr. Rafael de Camargo Catapan
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas

Prof^a. Dr^a. Derce de Oliveira Souza Recouvreux
Orientadora

Joinville, 2021.

Este trabalho é dedicado ao meu marido e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e o programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas, por disponibilizar estrutura para a realização deste trabalho.

À Profa. Dr. Derce de Oliveira Souza Recouvreux pela paciência, orientação e por compartilhar seus brilhantes conhecimentos.

Aos professores Alexandre Mikowski, Claudimir Antonio Carminatti e Regina Vasconcellos Antônio por aceitarem serem membros da banca examinadora.

Aos meus pais, Jamir e Iliete, e minha irmãzinha Heloísa por toda torcida, amor e orações.

Ao meu marido Artur pelo companheirismo, amor e compreensão.

Ao meu gestor Marcio, pelo apoio prestado durante todo o período em que precisei me dedicar ao mestrado.

À minha amiga Tatiane, por ter me incentivado tanto a iniciar este projeto.

À Letícia pela disponibilidade e ajuda nas atividades de laboratório.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma na elaboração e execução deste trabalho, deixo meu sincero “Muito obrigada!”

RESUMO

Quando se trata de efluentes industriais, a indústria têxtil tem papel de destaque devido ao grande volume de efluente gerado no processo e aos poluentes que apresentam riscos à qualidade do meio ambiente. A cor é a característica mais notória do efluente têxtil. O problema da cor está associado aos corantes, uma vez que solúveis em água, são absorvidos em baixa quantidade, estando presentes nas águas residuais. Uma alternativa para a remoção dos corantes de efluentes é a adsorção e diante deste contexto, a busca por alternativas efetivas e baratas de adsorção se torna fundamental para a viabilidade do processo. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um material biocompósito constituído de nanocelulose, carboximetilcelulose e lignina utilizado para adsorção de corantes em soluções aquosas. Foram produzidas membranas de nanocelulose bacteriana carboximetilada (NCB-CMC) e de nanocelulose bacteriana carboximetilada e lignina (NCB-CMC-LIG) para avaliar a capacidade de adsorção destes materiais. Ensaios de cinética e isoterma foram realizados e os resultados foram utilizados para definição dos modelos de adsorção. A caracterização das amostras de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ensaio de porosidade e de conteúdo de água. A capacidade máxima de adsorção de azul de metileno foi de 28,89 mg g⁻¹ pelo biocompósito NCB-CMC-LIG e de 25,60 mg g⁻¹ pelo biocompósito NCB-CMC. A cinética de adsorção de azul de metileno seguiu o modelo de pseudossegunda ordem o que demonstra que o mecanismo controlador deste processo de adsorção é o mecanismo químico. Os ensaios de isotermas de adsorção demonstraram que o modelo que melhor se encaixa com os dados experimentais foi o modelo de Langmuir. Através dos ensaios de porosidade foi possível verificar que a dispersão de lignina reduziu a porosidade das membranas, sendo que a amostra de NCB-CMC possui 62,55% de porosidade e a amostra de NCB-CMC-LIG possui 46,49%. Este trabalho demonstrou que o biocompósito NCB-CMC-LIG apresentou propriedades adequadas e potencial para adsorção de azul de metileno podendo ser utilizado para remoção de corantes de soluções aquosas.

Palavras-chave: Adsorção. Azul de Metileno. Carboximetilcelulose. Nanocelulose bacteriana. Lignina.

ABSTRACT

When it comes to industrial effluents, the textile industry has a prominent role due to the large volume of effluent generated in the process and the pollutants that present risks to the quality of the environment. The strong color is the most notable characteristic of the textile effluent. The color problem is associated with the dyes, since they are soluble in water, they are absorbed in low quantity, present in the wastewater. An alternative for the removal of effluent dyes is adsorption and in view of this context, the search for effective and inexpensive alternatives for adsorption becomes fundamental for the viability of the process. This work aimed to develop a biocomposite material consisting of nanocellulose, carboxymethylcellulose and lignin used for the adsorption of dyes in aqueous solutions. Carboxymethylated bacterial nanocellulose (NCB-CMC) and carboxymethylated bacterial nanocellulose and lignin (NCB-CMC-LIG) membranes were produced to evaluate the adsorption capacity of these materials. Kinetic and isotherm tests were performed and the results were used to define the adsorption models. The characterization of NCB-CMC and NCB-CMC-LIG was performed by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), porosity and water content tests. The maximum methylene blue adsorption capacity was 28.89 mg g⁻¹ for the NCB-CMC-LIG biocomposite and 25.60 mg g⁻¹ for the NCB-CMC biocomposite. The methylene blue adsorption kinetics follows the pseudo-second order model, demonstrating that the controller of the mechanism of this adsorption process is the chemical mechanism. The adsorption isotherm tests showed that the model that best fits the experimental data was the Langmuir model. Through the porosity tests it was possible to verify that the lignin dispersion reduced the porosity of the membranes, as the NCB-CMC has 62.55% porosity and as the NCB-CMC-LIG has 46.49%. This work includes that the biocomposite NCB-CMC-LIG results in found properties and potential for adsorption of methylene blue and can be used for dye removal from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption. Carboxymethylcellulose. Dye. Lignin. Methylene blue. Nanocellulose.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do azul de metileno.....	24
Figura 2 – Estrutura da celobiose, a unidade monomérica da celulose.....	26
Figura 3 – Estrutura molecular da carboximetilcelulose sódica.....	28
Figura 4 – Estrutura molecular de lignina.	29
Figura 5 – Ilustração de processo de adsorção.	31
Figura 6 – Cultivo de celulose bacteriana.	39
Figura 7 – (a) Lignina kraft (pó de cor marrom) e ácido cítrico (pó de cor branca). (b) Processo de impregnação de lignina nas membranas de NCB-CMC.....	40
Figura 8 – Soluções aquosas contendo azul de metileno nas concentrações 25 mg L ⁻¹ , 15 mg L ⁻¹ e 5 mg L ⁻¹	43
Figura 9 – Hidrogel de NCB (a e b) e NCB-CMC (c e d).....	47
Figura 10 – (a) lignina Kraft. (b) hidrogel NCB-CMC. (c) biocompósito NCB-CMC-LIG.....	48
Figura 11– Micrografias obtida por MEV. Em (a) e (c) micrografias da membrana de NCB-CMC. Em (b) e (d) micrografias do biocompósito de NCB-CMC-LIG	49
Figura 12– Espectros de FTIR obtidos de amostras de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.	50
Figura 13 – Porosidade das membranas de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.	53
Figura 14 – Conteúdo de água das membranas de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.	54
Figura 15 – Amostra de azul de metileno em solução aquosa na concentração de 25 mg L ⁻¹ . Em (a) antes do processo de adsorção e (b) após o processo de adsorção com membrana de NCB-CMC-LIG.	55
Figura 16 – Capacidade máxima de remoção (q) de azul de metileno em função da concentração do corante por membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.	56
Figura 17 – Efeito do tempo de contato na remoção do azul de metileno por membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.	57
Figura 18 – Adsorção de azul de metileno obtida de dados experimentais e do modelo cinético de pseudossegunda ordem	59
Figura 19 – Isoterma à 25 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC em diferentes concentrações iniciais do adsorbato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.....	64

Figura 20 – Isoterma à 25 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC-LIG em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.	64
Figura 21 – Isoterma à 35 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.	65
Figura 22 – Isoterma à 35 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC-LIG em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.	65
Figura 23 – Isoterma à 45 °C de adsorção de azul de metileno pela membrana NCB-CMC em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.	66
Figura 24 – Isoterma à 45 °C de adsorção de azul de metileno pela membrana NCB-CMC-LIG em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação e descrição de alguns corantes comumente utilizados na indústria..	22
Tabela 2 – Efeitos do azul de metileno à saúde dos animais e dos seres humanos.	23
Tabela 3 – Algumas propriedades físicas e químicas do azul de metileno.	24
Tabela 4 – Comparação da capacidade de adsorção de azul de metileno para diferentes adsorventes.	30
Tabela 5 – Vibrações típicas observadas na amostra de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.	51
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de azul de metileno obtidos dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem.	58
Tabela 7– Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados experimentais de adsorção azul de metileno pelas membranas NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido Cítrico
AM	Azul de metileno
ATR	Reflexão Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
CMC	Carboximetilcelulose
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
LIG	Lignina
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NaCMC	Carboximetilcelulose de sódio
NCB	Nanocelulose bacteriana
NCB-CMC	Nanocelulose bacteriana carboximetilada
NCB-CMC-LIG	Nanocelulose bacteriana carboximetilada e lignina
NFC	Nanofibras de celulose
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNIVILLE	Universidade da Região de Joinville

LISTA DE SÍMBOLOS

C_o	Concentração inicial de adsorvato
C_e	Concentração do adsorvato adsorvido no equilíbrio
C_t	Concentração de adsorvato em tempo
ε	Absortividade molar
q	Quantidade de adsorvato adsorvido por grama de adsovente em um determinado tempo
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade adsorvida em função do tempo
h	Taxa inicial de adsorção
k_1	Constante de equilíbrio pseudoprimeira ordem
k_2	Constante de equilíbrio pseudossegunda ordem
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
m	Massa
m_i	Massa inicial
m_f	Massa final
m_s	Massa seca
m_u	Massa úmida
n	Intensidade de adsorção
ρ	Densidade
R	Porcentagem de adsorção
t	Tempo de reação
V	Volume da solução
V_{MTP}	Volume membrana

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1	EFLUENTES INDUSTRIAIS	20
2.2	CORANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS	20
2.2.1	Azul de Metileno.....	22
2.3	ADSORVENTES.....	25
2.3.1	Celulose.....	25
2.3.2	Carboximetilcelulose.....	27
2.3.3	Lignina.....	28
2.3.4	Comparação da adsorção de azul de metileno para diferentes adsorventes....	29
2.4	ADSORÇÃO.....	30
2.4.1	Cinética de adsorção	32
2.4.1.1	<i>Modelo matemático de pseudoprimeira ordem</i>	<i>32</i>
2.4.1.2	<i>Modelo matemático de pseudossegunda ordem</i>	<i>33</i>
2.4.2	Isotermas de adsorção	35
2.4.2.1	<i>Modelos matemáticos de isotermas de adsorção.</i>	<i>35</i>
2.4.2.2	<i>Isoterma de Langmuir</i>	<i>36</i>
2.4.2.3	<i>Isoterma de Freundlich.....</i>	<i>36</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA CARBOXIMETILADA.....	38
3.2	PREPARAÇÃO DO BIOCAMPÓSITO ADSORVENTE.....	39

3.3	CARACTERIZAÇÃO	40
3.3.1	Caracterização da microestrutura e morfologia através de microscopia eletrônica de varredura	40
3.3.2	Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	41
3.3.3	Ensaio de Porosidade	41
3.3.4	Conteúdo de água do hidrogel	42
3.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	43
3.4.1	Adsorvato	43
3.4.2	Cinética de adsorção	43
3.4.3	Isotermas de adsorção	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	46
4.1.1	Produção da nanocelulose bacteriana carboximetilada	46
4.1.2	Produção da nanocelulose bacteriana carboximetilada e lignina	47
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	48
4.2.1	Microestrutura e morfologia do material adsorvente	48
4.2.2	Análise das Características Estruturais e Ligações Químicas	50
4.2.3	Determinação da porosidade das membranas	52
4.2.4	Determinação do conteúdo de água do hidrogel	53
4.3	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO	54
4.3.1	Ensaio Cinéticos de Adsorção	54
4.3.2	Isotermas de Adsorção	59
5	CONCLUSÕES	67
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas relacionados à poluição ambiental é a contaminação de recursos hídricos. A ampla gama de atividades humanas, desde industriais até domésticas, gera efluentes que são despejados diariamente em corpos hídricos. Uma vez cobradas pelos órgãos ambientais, as indústrias realizam o tratamento de seus efluentes objetivando o atendimento dos parâmetros de lançamento estabelecidos na legislação. Entretanto, mesmo que haja criteriosas medidas de controle para o lançamento de efluentes, as estações de tratamento não conseguem tratar 100% dos contaminantes presentes no rejeito, o que inevitavelmente acaba ocasionando a poluição dos corpos hídricos. Diante deste contexto, a indústria têxtil tem papel de destaque devido ao grande volume de efluente gerado no processo e aos poluentes que apresentam riscos à qualidade do meio ambiente.

A cor é a característica mais notória do efluente têxtil. O problema da cor está associado aos corantes, especialmente aos corantes solúveis em água, que são adsorvidos em quantidade insignificante, estando presentes nos efluentes das estações de tratamento (HASSEMER, 2002). Estima-se que 50% da quantidade de corante não se fixe nas fibras do tecido, estando presente nas águas residuais (HARRELKAS et al., 2002).

A poluição de corpos d'água com estes compostos provoca, além da poluição visual, alteração em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente (KUNZ et al., 2002).

Uma das alternativas que pode ser viável para a remoção de cor e que está sendo estudada atualmente é a adsorção. A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (GURGEL, 2007). O termo adsorção refere-se ao

acúmulo de uma substância na interface entre duas fases, como sólido-líquido, sólido-gás ou líquido-gás (vapor). A substância que se acumula na interface é denominada adsorvato e o sólido no qual ocorre a adsorção é o adsorvente (ZWAIN et al., 2014). Nesse sentido, entre várias alternativas, os adsorventes à base de polímeros têm sido utilizados para descontaminação e tratamento de águas residuais, pois apresentam rede hidrofílica com grupos funcionais para o desenvolvimento de interações químicas com íons metálicos e compostos orgânicos (TRAN et al., 2017).

Conforme as pesquisas na área avançam é possível desenvolver materiais adsorventes efetivos e de baixo custo para a remoção eficiente desses poluentes. Materiais lignocelulósicos têm demonstrado grande potencial para o desenvolvimento de materiais adsorventes.

Quando se fala em materiais lignocelulósicos podemos citar a lignina e a celulose como parte de seus compostos. A lignina é um biopolímero altamente abundante e pode ser uma matéria-prima valiosa para a indústria (SCHUTYSER et al., 2018 apud SUPANCHAIYAMAT et al., 2019). As boas propriedades da lignina, como sua abundância, baixa massa molar, baixo impacto ambiental e sua natureza antioxidante, antimicrobiana e biodegradável, juntamente com sua capacidade de reforço, fazem dela uma candidata ideal para o desenvolvimento de novos materiais compósitos poliméricos (THAKUR et al., 2014).

A lignina é um polímero tridimensional aromático, contendo vários grupos funcionais importantes (ligações éter, grupos hidroxila alifáticos e aromáticos) que podem ser responsáveis pela capacidade adsorvativa. Demonstrando ser um bom material adsorvente, a lignina tem sido usada para a remoção de íons de metais pesados, corantes e poluentes orgânicos (ZHANG et al., 2016).

A celulose por sua vez é um polímero linear natural (polissacarídeo) constituída por moléculas de glicose unidas por ligações do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas. A unidade de repetição molecular é composta por um par de unidades de glicose denominada celobiose (ANSELL; MWAIKAMBO, 2009). Os grupos hidroxila presentes nas moléculas de glicose formam ligações de hidrogênio entre si tornando a celulose um polímero mais estável e dando origem a estruturas tridimensionais,

chamadas de fibrilas (PINTO, 2013). A celulose pode ser obtida a partir de plantas ou sintetizada por diversos microrganismos, tais como fungos, algas e bactérias (MOON et al., 2011).

As propriedades comercialmente importantes da celulose geralmente incluem solubilidade, viscosidade em solução, atividade superficial, características do filme termoplástico e estabilidade contra biodegradação, calor, hidrólise e oxidação.

A celulose nanoestruturada pode ser chamada de nanocelulose. A nanocelulose é classificada em três categorias principais: nanofibras de celulose (NFC), nanocristais de celulose (NCC) e nanocelulose bacteriana (NCB) (DE FRANCE; HOARE; CRANSTON, 2017).

Bactérias acéticas, do gênero *Komagataeibacter*, produzem celulose com diâmetro das fibras em escala nanométrica. Essa celulose é classicamente denominada de NCB. A NCB pode ser funcionalizada, durante o seu processo de biossíntese (*in situ*), para modificar suas propriedades e produzir diferentes materiais funcionais. A biossíntese de nanocelulose bacteriana carboximetilada pode ser obtida através da adição de carboximetilcelulose (CMC) solúvel em água ao meio de cultivo (SEIFERT; HESSE; KABRELIAN et al., 2004). A carboximetilcelulose (CMC) é um polissacarídeo linear aniônico derivado da celulose que possui vários grupos carboximetil sódicos (CH_2COONa). Esses grupos introduzidos na molécula de celulose promovem a sua solubilidade em água (KIBAR; US, 2013).

A busca por alternativas acessíveis e efetivas para a remoção de corantes se torna fundamental para a viabilidade dos processos nas indústrias têxteis, podendo ser desenvolvidos novos materiais com base em composto aniônicos como a Celulose bacteriana e a lignina, formando um material adsorvente que irá retirar de modo eficiente a concentração residual de corantes nas águas residuais de indústrias têxteis.

1.1 OBJETIVOS

Neste estudo foi realizada a preparação do biocompósito nanocelulose bacteriana carboximetilada funcionalizada com lignina visando explorar as suas

propriedades adsorventes e sua capacidade para remoção de corantes de soluções aquosas através de processos de adsorção.

Nas seções a seguir estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos.

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi analisar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno de soluções aquosas utilizando um material biocompósito nanocelulose bacteriana carboximetilada funcionalizado com lignina (NCB-CMC-LIG).

1.1.2 Objetivos Específicos

Entre os objetivos específicos deste trabalho pretende-se:

- a) Produzir a nanocelulose bacteriana carboximetilada e preparar o biocompósito nanocelulose/carboximetilcelulose/lignina;
- b) Caracterizar as propriedades morfológicas, físicas e químicas das membranas adsorventes obtidas, a fim de verificar a influência da estrutura e composição do material no processo de adsorção;
- c) Avaliar a capacidade do material adsorvente para remoção de corantes de soluções aquosas através de estudos cinéticos e isotermas de adsorção.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Efluente doméstico pode ser considerado a parte que contém água para higiene e necessidades fisiológicas humanas e o efluente industrial é referente ao despejo líquido resultante dos processos industriais. As características e poluentes presentes nos efluentes industriais variam conforme o processo produtivo da empresa em questão.

De modo a evitar a contaminação dos corpos hídricos é necessário submeter o efluente à sistemas de tratamento eficazes antes de seu lançamento no meio. O sistema de tratamento varia conforme as características do efluente e a legislação que se pretende atender. De acordo com Giordano (2004) o objetivo dos sistemas de tratamento de efluentes podem se resumir na transformação dos poluentes dissolvidos e em suspensão em gases inertes e ou sólidos sedimentáveis para a posterior separação das fases sólida/líquida. Deste modo, se não houver a formação de gases inertes ou lodo estável, não se pode considerar que houve tratamento.

Os efluentes industriais mais comuns são provenientes da indústria alimentícia, indústria metalúrgica (como do processo de galvanoplastia), indústrias químicas, indústria farmacêutica e indústria têxtil.

O efluente têxtil possui altos teores de compostos orgânicos oriundo de produtos utilizados ou retirados das peças durante o processo produtivo, tais como amido, gomas, ácido acético, sabões, detergentes e corantes (CHAGAS, 2009).

2.2 CORANTES EM SOLUÇÕES AQUOSAS

É reconhecido que a percepção pública da qualidade da água é muito influenciada pela cor. A cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido em águas residuais (RAFATULLAH et al., 2010). Um dos problemas da existência de corantes

em corpos d'água é que mesmo em baixas concentrações sua presença é facilmente notada.

Além da questão estética, a presença de corantes em efluentes é uma grande preocupação devido aos seus efeitos adversos em muitas formas de vida (RAFATULLAH et al., 2010). A descarga de efluentes industriais nos corpos hídricos contendo corantes prejudica as reações de fotossíntese uma vez que diminui a incidência de luz solar na coluna d'água, representando um grave problema ambiental.

De acordo com Yu et al. (2011), os corantes orgânicos são amplamente utilizados para muitas aplicações industriais. A fabricação e o uso de corantes orgânicos inevitavelmente levam à sua liberação no ambiente, sendo que esta descarga de corantes nas águas superficiais pode exercer efeitos adversos em longo prazo no ambiente aquático. Além disso, estudos tem mostrado que algumas classes de corantes podem ser carcinogênicas e/ou mutagênicas (KUNZ et al., 2002).

A característica fundamental dos corantes é a estabilidade de suas moléculas, o que faz com que os efluentes descartados se tornem difíceis de serem removidos ou tratados (JORGE; TAVARES; SANTOS, 2015)

Na Tabela 1 está descrita a classificação e a descrição de alguns corantes comumente utilizados na indústria.

Tabela 1 - Classificação e descrição de alguns corantes comumente utilizados na indústria.

<i>Classificação</i>	<i>Descrição</i>
Corantes ácidos	No contexto da sua aplicação à fibra, “ácido” não significa necessariamente que o corante é um ácido, mas quer dizer que esse tipo de corante deve ser aplicado em solução ácida. As fibras a serem tingidas nestas condições são em primeira linha a lã e a seda, enquanto o algodão não absorve o corante de maneira satisfatória.
Corantes básicos	São corantes catiônicos aplicados em solução básica, geralmente pH > 10. Ambos os corantes ácidos e os básicos são fixados em cima da fibra devido à interação iônica. São usualmente utilizados em fibras acrílicas.
Corantes diretos	Esses corantes são aplicados em solução aquosa, na presença de alta concentração de um eletrólito (sal). Esses corantes geralmente são bastante baratos, sendo próprios para tingir fibras celulósicas.
Corantes dispersos	Esses corantes são altamente estáveis, compostos por moléculas grandes e insolúveis. Sendo assim, eles são aplicados a partir de uma suspensão aquosa em fibras sintéticas, tais como celulose, nylon, poliéster e poliácrlonitrila.

Fonte: adaptado de Guaratini e Zanoni (2000).

2.2.1 Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é classificado como um corante do tipo básico, possuindo estrutura molecular aromática heterocíclica, com fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e massa molar de $319,8 \text{ g mol}^{-1}$ (JORGE et al., 2015). Na indústria têxtil esse corante é empregado principalmente no tingimento de fibras naturais como algodão, lã e seda. Apesar de ser um corante com alta aplicabilidade, não é apenas utilizado para tingimento. O AM também possui aplicações na área médica, sendo frequentemente utilizado como antisséptico contra infecções bacterianas e como

antídoto para envenenamento por cianeto (RAFATULLAH et al., 2010; DARDOURI; SGHAIER, 2017).

Embora não seja altamente perigoso, o AM pode ter vários efeitos nocivos e sua exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde, como aumento do batimento cardíaco e dor de cabeça intensa. A inalação pode causar curtos períodos de respiração rápida ou difícil, enquanto a ingestão produz uma sensação de queimação, podendo causar náuseas, vômitos, diarreia e gastrite (OLIVEIRA et al., 2013; GHOSH e BHATTACHARYYA, 2002).

No que se refere à toxicidade, o contato direto e excessivo com esse corante pode causar diversos efeitos prejudiciais à saúde dos animais e dos seres humanos (MICLESCU; WIKLUND, 2010), conforme pode ser observado na Tabela 2.

O azul de metileno e outros compostos aromáticos têm sido amplamente utilizados como compostos orgânicos modelo para investigar o processo de adsorção de resíduos por sistemas adsorventes inovadores (CHATTERJEE et al., 2011).

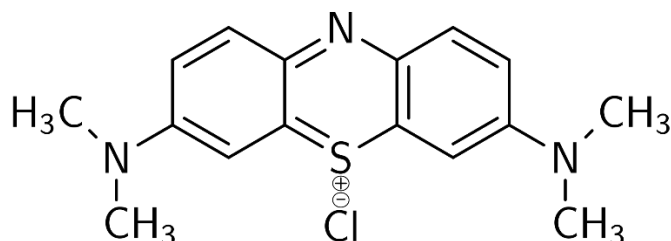
Tabela 2 - Efeitos do azul de metileno à saúde dos animais e dos seres humanos.

<i>Estudos em animais</i>	<i>Dose tóxica (mg kg⁻¹)</i>	<i>Manifestação</i>
Ratos	5-50	Morte celular programada de neurônios
Camundongos	3500	
Ovelhas	40	
Cães	10-20	Hipotensão, sangramento na urina, hipertensão pulmonar
<i>Estudos em humanos</i>	<i>Dose (mg kg⁻¹)</i>	<i>Manifestação tóxica</i>
	2-4	Anemia hemolítica, descamação da pele em crianças
	7	Náusea, vômitos, dores abdominais e no peito, febre, hemólise
	7,5	Febre elevada, confusão
	20	Hipotensão
	80	Cianose

Fonte: Miclescu e Wiklund (2010).

O azul de metileno é uma molécula aromática cuja estrutura química é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: Solarchemist (2020). Licenciado via domínio público, Wikimedia Commons.

Kray (2016) realizou a determinação da absorvidade molar do corante azul de metileno pela análise de sete soluções de corantes em diferentes concentrações. O coeficiente de extinção molar (também conhecido como absorvidade molar (ϵ)) forneceu o valor de $67420 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o azul de metileno sob absorvância máxima em 664 nm. A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físicas e químicas do azul de metileno.

Tabela 3 - Algumas propriedades físicas e químicas do azul de metileno.

Fórmula molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Massa molar	$319,85 \text{ g mol}^{-1}$ (anidra)
λ_{max} (comprimento de onda)	660 - 665 nm
pH em solução aquosa	3 (10 g L^{-1} , H_2O , $20 \text{ }^\circ\text{C}$)
Solubilidade em água	50 g mL^{-1}
Odor	Inodoro
Armazenagem	$+2 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+30 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de fusão	$180 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de ebulição	Se decompõe

Fonte: adaptado do fabricante Merck S.A.(2017).

2.3 ADSORVENTES

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas residuárias, sendo empregada na indústria a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos dos efluentes lançados ao meio ambiente (MOREIRA, 2008). Membranas adsorventes na forma de compósitos poliméricos têm atraído muito interesse nos últimos anos devido à sua capacidade de alcançar melhorias nos processos de adsorção, cuja características de dois ou mais materiais aprimoram as propriedades do adsorvente (WANG et al., 2020).

É sabido que a área superficial específica e a estrutura dos poros dos adsorventes são fatores consideráveis na capacidade de adsorção. Diferentes formas e estruturas internas de adsorventes resultam em diferentes áreas superficiais específicas e estruturas de poros, que inevitavelmente influenciam a capacidade ou propriedade de adsorção (WANG et al., 2020).

No que se trata de adsorção de corantes pode-se citar como materiais promissores nanocelulose bacteriana e lignina.

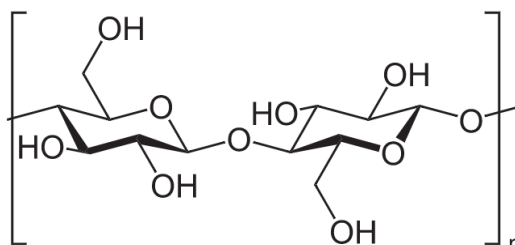
Capanema et al. (2018) utilizou hidrogéis de carboximetilcelulose reticulados quimicamente com ácido cítrico para a remoção de corantes de efluentes industriais. A capacidade máxima de adsorção obtida através de seus ensaios foi de 25 mg g⁻¹. Também utilizando materiais lignocelulosicos, Zhang et al. (2016) utilizou lignina organossolvida da palha de arroz para a adsorção de azul de metileno e a capacidade máxima de adsorção de seus experimentos foram de 20,50 mg g⁻¹.

2.3.1 Celulose

Em seu estado natural, a celulose serve como material estrutural dentro da complexa arquitetura das paredes celulares das plantas (XUE et al., 2018). É composta por longas cadeias não ramificadas de monômeros de glicose, unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas. As fibrilas elementares são compostas por aproximadamente 40

dessas cadeias mantidas unidas por ligações de hidrogênio (MAURER et al., 2012). A Figura 2 mostra a estrutura da unidade monomérica da celulose.

Figura 2 – Estrutura da celobiose, a unidade monomérica da celulose.



Fonte: Neurotiker, 2014 - Domínio público - disponível no repositório digital da Wikimedia Commons.

Apesar das plantas serem a principal fonte de celulose, a síntese deste polímero também ocorre em vários grupos de algas, fungos, e em muitas espécies de bactérias (PINTO, 2013). Dentre outras, pode-se mencionar as bactérias acéticas do gênero *Komagataeibacter*, que produzem celulose com estrutura em escala nanométrica. A celulose produzida por bactérias é quimicamente igual a celulose das plantas. No entanto, diferentemente da celulose vegetal, a NCB é altamente pura, não contendo hemicelulose, lignina ou pectina. A NCB possui maior grau de cristalinidade quando comparada com a celulose isolada da madeira (SCHLUFTER; HEINZE, 2010).

Apesar de ser possível produzir celulose por dois processos distintos, cultura em agitação ou produção em condições estáticas, este último é o mais tradicional (PINTO, 2013). Na cultura estática ocorre a formação da película de celulose na interface ar-líquido (CHENG; CATCHMARK; DEMIRCI, 2011). Neste processo, o crescimento da membrana de celulose é maior e fica com a forma do recipiente onde ocorre o crescimento. A membrana obtida no final da fermentação possui um aspecto gelatinoso, sendo que na sua forma seca tem aparência de uma folha de papel (PINTO, 2013).

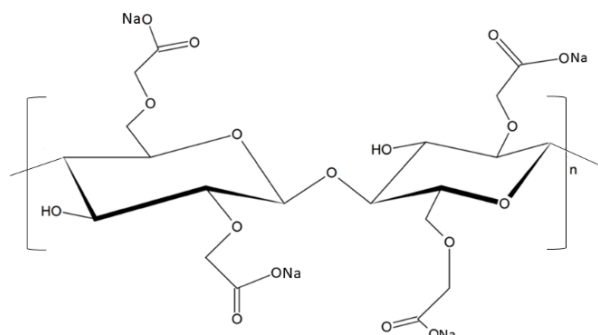
De acordo com Schlufter e Heinze (2010), devido a elevada cristalinidade da celulose bacteriana a modificação química é dificultada. Estudos recentes demonstraram sucesso na solubilização e desconstrução da celulose em líquidos iônicos (MAURER et al., 2012).

2.3.2 Carboximetilcelulose

Embora a celulose seja insolúvel em água e em solventes orgânicos mais comuns, os derivados da celulose, como a carboximetilcelulose (CMC), são solúveis em uma ampla gama de solventes (CAPANEMA et al., 2018). A CMC é um dos derivados de celulose mais amplamente utilizados. Trata-se de um polieletrólito aniônico com vastas aplicações nas indústrias alimentícia, farmacêutica, de cuidados pessoais, de cosméticos, de papel, dentre outras (CAPANEMA et al., 2018). A CMC é obtida a partir da celulose. Inicialmente, a celulose é colocada em contato com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) permitindo a quebra das cadeias de celulose e a entrada de água. Posteriormente, o produto formado, designado de celulose alcalina, é tratado com monocloroacetato de sódio ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$), formando a carboximetilcelulose (HEYDARZADEH; NAJAFPOUR; NAZARI-MOGHADDAM, 2009).

A carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) possui facilidade em formar hidrogéis devido a muitos grupos hidroxila reativos na cadeia polimérica. Sendo assim, hidrogéis à base de NaCMC têm atraído atenção para diversas áreas, como liberação controlada de fármacos e adsorvente (QU et al., 2014). A Figura 3 mostra a estrutura molecular da carboximetilcelulose sódica. O fato de a CMC ser biodegradável, ter a capacidade de fornecer atividade antimicrobiana às fibras e ter um baixo custo de produção influencia a sua utilização por parte da indústria (PINTO, 2013).

Figura 3 - Estrutura molecular da carboximetilcelulose sódica.

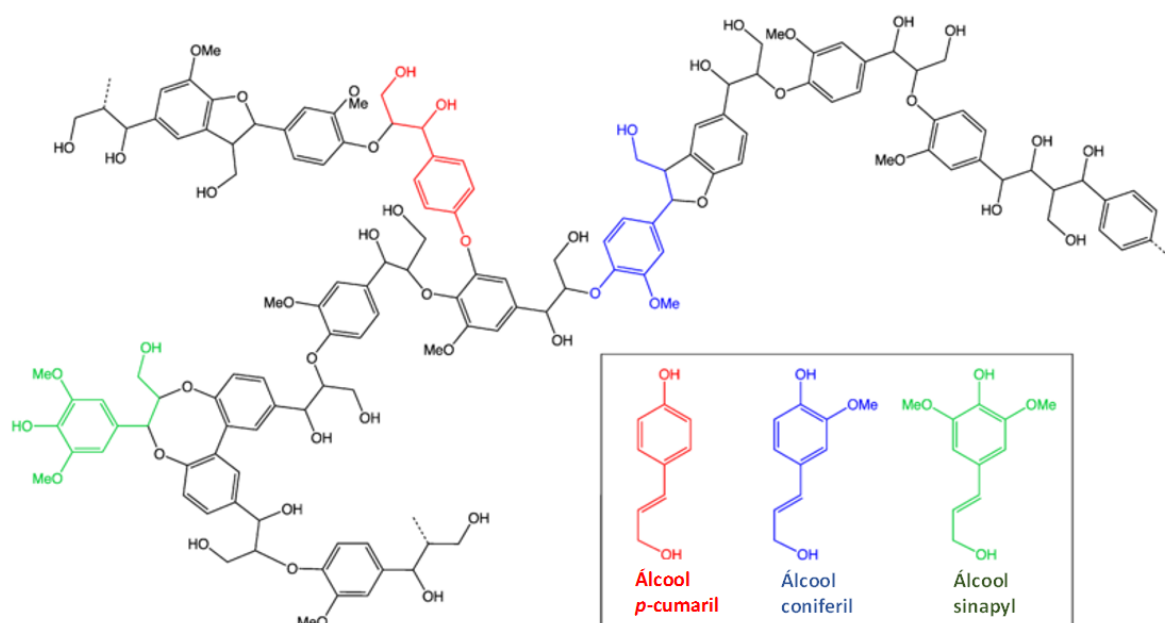


Fonte: Elrond, 2016, modificada - Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International - disponível no repositório digital da Wikimedia Commons.

2.3.3 Lignina

A lignina é um biopolímero abundante, com alto teor de carbono, alta aromaticidade, hidrofóbica e promissora como matéria-prima para combustíveis, químicos e lignocelulósicos (RINALDI et al., 2016). É considerada uma macromolécula polifenólica amorfa tridimensional que consiste em três tipos de unidades de fenilpropano, que formam uma estrutura complexa, altamente ramificada e amorfa, conforme pode ser observado na Figura 4 (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004). Além disso, contém estrutura aromática que a torna estável para resistir a maioria dos ataques térmicos e biológicos. Alguns estudos foram realizados para explorar a aplicação de lignina em várias composições poliméricas, agentes estabilizantes, lubrificantes, revestimentos, plastificante, surfactantes e adsorventes (THAKUR et al., 2014 apud GE et al., 2017).

Figura 4 – Estrutura molecular de lignina.



Fonte: Smokefoot, 2011 -CC BY-SA 3.0 - disponível no repositório digital da Wikimedia Commons.

A lignina natural é difícil de obter, mas a indústria de papel produz grandes quantidades de lignina. A lignina comercial obtida do processo de polpação convencional é dividida em dois tipos. Um deles é a lignina Kraft, a mais produzida no mundo, que é o subproduto do processo de polpação alcalina. É solúvel em solução alcalina, mas pouco solúvel em água a pH ácido ou neutro (KUNANOPPARAT et al., 2012).

Estima-se que milhões de toneladas de lignina são geradas a partir de resíduos provenientes das indústrias de papel e celulose e combustível, sendo que menos de 10% é utilizada. Desse modo, uma quantidade enorme de lignina é descartada, configurando desperdício de recursos e resultando em um problema ambiental (ZHANG et al., 2016).

2.3.4 Comparação da adsorção de azul de metileno para diferentes adsorventes

A Tabela 4 apresenta a capacidade de adsorção (q_{max}) de diversos materiais reportados na literatura. Os materiais adsorventes aqui levantados variam entre materiais naturais, bioadsorventes, resíduos sólidos da indústria e da agricultura, bem como carvão ativado.

Tabela 4 - Comparação da capacidade de adsorção de azul de metileno para diferentes adsorventes.

<i>Adsorventes</i>	<i>q_{max} (mg g⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
Biomassa de lodo ativado	256,41	Gulnaz et al. (2004)
Lodo de tratamento de esgoto urbano	114,90	Otero et al. (2003)
Casca de café	90,10	Oliveira et al. (2008)
Lignina modificada com ácido 5-sulfossilicílico	83,20	Jin et al. (2019)
Casca de alho	82,64	Hameed e Ahmad (2009)
Alga verde (<i>Ulva lactuca</i>)	40,20	El Sikaily et al. (2006)
Hidrogéis de carboximetilcelulose	25,00	Capanema et al. (2018)
Lignina organossolvida da palha de arroz	20,50	Zhang et al. (2016)
Carvão ativado	9,81	Basava Rao e Mohan Rao (2006) apud Rafatullah et al. (2010)
Argila	6,30	Gurses et al. (2004)

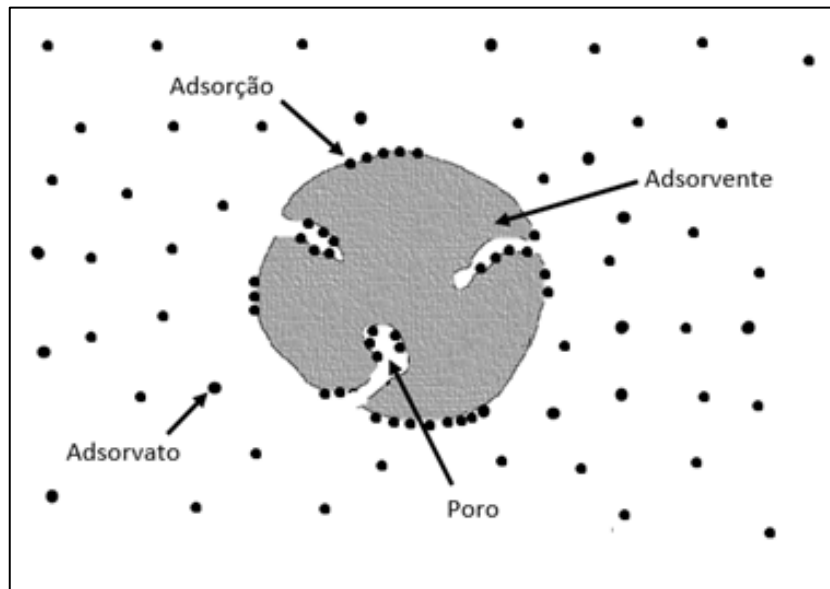
Fonte: Autora (2020).

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014). A substância que acumula na interface é

denominada adsorvato e o sólido no qual a adsorção ocorre é o adsorvente. A Figura 5 ilustra o processo de adsorção.

Figura 5 – Ilustração de processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Bonetto (2016).

Nos casos em que a adsorção é devida a forças fracas de Van der Waals é chamada adsorção física. Entretanto, pode haver uma ligação química entre o adsorvente e o adsorvato, denominada de adsorção química (ZWAIN et al., 2014).

Os fenômenos de adsorção são resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014).

O método de adsorção é considerado eficaz e econômico devido ao fato de que muitos materiais abundantes, de baixo custo, renováveis e facilmente modificáveis, como celulose, podem ser usados em adsorção (CHEN et al., 2009).

2.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção examina o mecanismo de controle deste processo, ou seja, se a adsorção é dominada por um mecanismo físico ou mecanismo químico (CHEN et al., 2009). Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos matemáticos empregados com maior frequência são os de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem (ROCHA et al., 2012).

2.4.1.1 Modelo matemático de pseudoprimeira ordem

Um modelo cinético simples de adsorção expressa pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898) de pseudoprimeira ordem é dada pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde,

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Após a integração da Equação 1 e aplicando-se condições de contorno: $q_t=0$, $t=0$; quando $q_t=q_t$, $t = t$, obtém-se a Equação 2

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

O valor de k_1 pode ser determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

A forma linear da equação de pseudoprimeira ordem (Equação 2) é dada pela Equação 3.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (3)$$

onde,

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t é a quantidade adsorvida em função do tempo (mg g^{-1});

k_1 é a constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

t é o tempo de reação (min).

O modelo matemático de pseudoprimeira ordem implica que o mecanismo controlador do processo de adsorção é físico. A adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada (NASCIMENTO et al., 2014).

2.4.1.2 Modelo matemático de pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 4 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

onde,

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

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Integrando, obtém-se a Equação 5:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

Linearizando a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (6)$$

onde,

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t é a quantidade adsorvida em função do tempo (mg g^{-1});

k_2 é a constante de equilíbrio pseudossegunda ordem, que é uma constante de velocidade ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

t = tempo de reação (min).

A taxa de adsorção inicial, h , pode ser determinada usando os valores k_2 e q_e do modelo de pseudossegunda ordem, de acordo com a Equação 7.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

onde,

h é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_2 é a constante de equilíbrio de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Se o modelo cinético de pseudossegunda ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

O modelo matemático de pseudosegunda ordem pressupõe que mecanismo controlador do processo de adsorção é químico. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO et al., 2014).

2.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente em temperaturas constantes, ou seja, sob condições isotérmicas. De acordo com Nascimento et al. (2014), a isoterma de adsorção verifica a influência da temperatura no processo de adsorção. Resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida em uma determinada temperatura.

2.4.2.1 Modelos matemáticos de isotermas de adsorção.

Muitas equações de isotermas foram propostas e dentre as mais comumente utilizadas encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas utilizações são devidas ao fato de preverem a capacidade máxima de adsorção do material (Langmuir) e capacidade de descreverem o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para a representação de processos de adsorção. Dentre os pressupostos deste modelo têm-se um número definido de sítios, que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, que a adsorção ocorre em uma monocamada, e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (LANGMUIR, 1916 apud NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e para a adsorção em multicamada (MCKAY, 1996 apud NASCIMENTO et al., 2014).

A seguir estão descritos os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

2.4.2.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 8.

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

onde as constantes q_{max} e k_L são determinadas pela expressão linear representada pela Equação 9:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} k_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (9)$$

onde,

C_e é a concentração do adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg L^{-1});

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} é capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_L é a constante de Langmuir.

Um gráfico linear de C_e/q_e versus C_e confirmará a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação da reta obtida apresentará o coeficiente angular correspondente a $1/q_{max}$ e o coeficiente linear será correspondente a $1/q_{max} k_L$ (LANGMUIR, 1918).

2.4.2.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato. À medida que a adsorção acontece, a energia de adsorção diminui (FREUNDLICH, 1906). O modelo empírico de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas, que é representado pela Equação 10.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_f} \quad (10)$$

onde,

C_e é a concentração do adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg L^{-1});
 q_e é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg g^{-1});
 K_F e n são as constantes de Freundlich indicando a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

A intersecção e inclinação do gráfico linear de $\ln q_e$ vs $\ln C_e$ fornece os valores de K_F e n (ANIRUDHAN; RADHAKRISHNAN, 2007). A forma linear da isoterma de Freundlich é mostrada na Equação 11.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais e as metodologias que foram empregadas neste estudo.

3.1 PRODUÇÃO DE CELULOSE BACTERIANA CARBOXIMETILADA

A bactéria *Komagataeibacter hansenii*, linhagem ATCC 23769, obtida da Coleção da Cultura Tropical (CCT) da Fundação André Tosello, Campinas - SP, foi utilizada para a produção de membranas de nanocelulose bacteriana carboximetilada (NCB-CMC).

A CMC tem sido explorada para diversas aplicações, dentre elas a adsorção. Em estudos prévios, foram realizados ensaios de adsorção de azul de metileno com membranas de NCB e membranas de NCB-CMC (contendo 2% de CMC). A remoção (R) foi calculada em 68,85% e 55,96% para os adsorventes NCB/CMC e NCB, respectivamente. A partir destes resultados ficou definido realizar os experimentos com nanocelulose bacteriana carboximetilada.

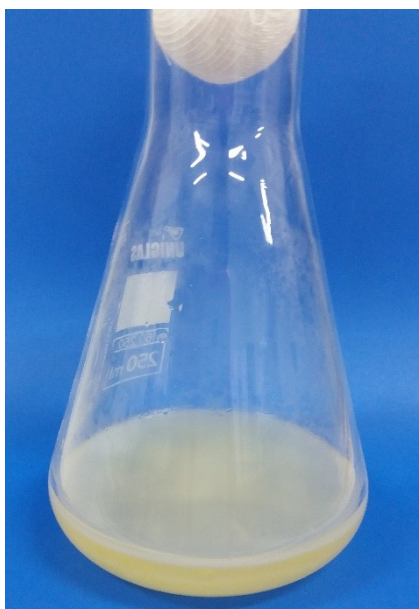
Para a produção de membranas de NCB carboximetilada, o meio de cultivo utilizado foi preparado de acordo com Recouvreux et al. (2011), modificando a fonte de carbono para glicerol. Assim, a seguinte composição foi utilizada para o meio de cultivo das bactérias: glicerol (25 g L⁻¹), bactopectona (3 g L⁻¹), extrato de levedura (5 g L⁻¹). Optou-se por usar glicerol como fonte de carbono por ser abundante e um coproduto da produção de biodiesel. Carboximetilcelulose (CMC) foi incorporada neste processo utilizando 2% (m/v) do meio de cultivo para introduzir os grupos carboxílicos nas nanofibras de celulose.

Os reagentes para o meio de cultivo foram diluídos em água destilada, o pH foi ajustado para 6,6 utilizando soluções de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ e a suspensão foi esterilizada em autoclave a 121 °C por 20 minutos. Ao meio de cultivo estéril foram adicionados 10% (v/v) do inóculo previamente preparado. O cultivo foi mantido sob condições estáticas a 30 °C. Após vinte dias de

cultivo, a membrana hidrogel formada na superfície do meio de cultivo foi retirada, lavada com água e submetida ao tratamento de purificação. A Figura 6 mostra o cultivo da celulose bacteriana conforme descrito nesta seção.

A purificação consistiu no tratamento do hidrogel formado com uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho-Maria por 30 minutos para remover resíduos bacterianos e do meio de cultivo. Após o tratamento de purificação o hidrogel de NCB-CMC foi lavado com água até atingir pH neutro; e finalmente foi lavado com água destilada e armazenado em solução de etanol 10%, em refrigerador, para uso futuro.

Figura 6 – Cultivo de celulose bacteriana.



Fonte: Autora (2020).

3.2 PREPARAÇÃO DO BIOCOMPÓSITO ADSORVENTE

Para produzir o biocompósito de nanocelulose bacteriana carboximetilada e lignina (NCB-CMC-LIG), o hidrogel de NCB-CMC previamente produzido foi utilizado. A membrana de NCB-CMC foi misturada com uma suspensão aquosa de lignina Kraft, fornecida pela empresa Suzano S.A., na presença de ácido cítrico como agente reticulante. Foi utilizado 100 ml de água destilada para 2% em massa de lignina, 2% em massa de NCB-CMC e 5% em massa de ácido cítrico. A lignina não é solúvel na

dispersão. Todas as amostras foram mantidas em agitador orbital com velocidade de 130 rpm e temperatura de 30 °C por 72 horas (BERGLUND et al., 2018). O processo de impregnação de lignina nas membranas de NCB-CMC está demonstrado na Figura 7.

Figura 7 - (a) Lignina kraft (pó de cor marrom) e ácido cítrico (pó de cor branca). (b) Processo de impregnação de lignina nas membranas de NCB-CMC.



Fonte: Autora (2020).

3.3 CARACTERIZAÇÃO

A microestrutura e a morfologia dos materiais e as propriedades físico-químicas foram avaliadas no biocompósito produzido. Essas propriedades definem o comportamento e o desempenho dos materiais para os propósitos deste estudo.

3.3.1 Caracterização da microestrutura e morfologia através de microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura e morfologia das amostras foram caracterizadas através de micrografias obtidas do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC/Florianópolis (microscópio JEOL

JSM-6390 LV), e do Centro Multiusuário do Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC/Joinville (microscópio JEOL JSM-6701). A amostra de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG foram congeladas e secas sob liofilização à -55 °C (L101, LioTop, Liobras). Para as visualizações por MEV as amostras (dimensões de 1 × 1 cm) foram fixadas sobre um suporte de alumínio e a superfície recoberta com uma camada de 30 nm de ouro.

3.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é usada para medir a capacidade que determinada substância tem para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelha, desde que tenha ligação covalente. Mede-se a quantidade de energia absorvida apresentando um espectro de transmissão ou de absorção. A partir dos espectros pode-se interpretar os tipos de ligações químicas presentes através das bandas de transições (LOPES; FASCIO, 2004).

As análises das amostras (dimensões de 1 × 1 cm) foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR), com cristal de diamante, na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (Laboratório de Análise Instrumental II, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE).

3.3.3 Ensaio de Porosidade

A porosidade (P) das membranas foi medida pelo método de infiltração de etanol. As membranas, previamente secas em estufa, foram pesadas (m_i) e na sequência as amostras foram transferidas para um frasco de Erlenmeyer, adicionando o volume de 50 ml de álcool etílico (96 °GL), sendo o recipiente mantido sob vácuo por 20 minutos para esgotar as bolhas de ar. Este ensaio foi realizado em 3 amostras de cada membrana. Em seguida, as membranas foram retiradas, eliminando o etanol da

superfície com papel filtro e pesadas novamente (m_f). A porosidade das membranas foi definida utilizando a Equação 12 (XU et al., 2012):

$$P = \left(\frac{m_f - m_i}{\rho V_{MTP}} \right) \cdot 100 \quad (12)$$

onde,

ρ a densidade do etanol à temperatura ambiente (0,789 g mL⁻¹);

V_{MTP} é o volume membrana.

As informações demonstradas em gráfico foram realizadas utilizando a média aritmética dos 3 ensaios e o erro calculado conforme desvio padrão.

3.3.4 Conteúdo de água do hidrogel

O conteúdo de água (Ca) das amostras na forma hidrogel natural foi medida retirando o excesso de água da superfície das membranas, com dimensões de 1 × 1 cm, removendo com papel filtro suavemente, e rapidamente as amostras foram pesadas em balança analítica para determinar a massa úmida (m_u). Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 80 °C até massa constante e novamente pesadas para determinar a massa seca (m_s) das amostras. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. O percentual de água retida na membrana foi calculado conforme a Equação 13:

$$Ca = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u} \right) \cdot 100\% \quad (13)$$

As informações demonstradas em gráfico foram realizadas utilizando a média aritmética dos 3 ensaios e o erro calculado conforme desvio padrão.

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.4.1 Adsorvato

O azul de metileno é um corante com características básicas que produz uma solução azul quando dissolvido em água. Na Figura 8 é possível observar sua coloração sob diferentes concentrações. Foi escolhido como adsorvato por ser uma molécula simples e sua análise poder ser realizada por método simples. As soluções de azul de metileno para o estudo foram preparadas a partir de uma solução padrão de 100 mg L^{-1} previamente preparada.

Figura 8 – Soluções aquosas contendo azul de metileno nas concentrações 25 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} .



Fonte: Autora (2020).

3.4.2 Cinética de adsorção

Para avaliar o efeito do tempo de contato adsorvato-adsorvente na eficiência da adsorção de azul de metileno da solução aquosa foram realizados experimentos em batelada usando o biocompósito desenvolvido e três diferentes concentrações de corante. Membranas na forma de hidrogel, em um pedaço único, sendo que o excesso

de água foi removido com papel filtro, com massa de 0,03 g, foram adicionadas em frascos de Erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL de uma solução aquosa com concentração de corante 5 mg L⁻¹, 15 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹. Os frascos foram mantidos em um agitador orbital a 30 °C e velocidade de 150 rpm. A agitação foi fornecida durante todo o período do experimento. Importante mencionar que a massa de 0,03 g de adsorvente trata-se do valor corrigido, desconsiderando a massa de água na membrana.

Em tempos de 5, 10, 20, 30, 45, 60 e 90 minutos foram coletadas amostras da solução aquosa e a concentração residual do corante na solução foi determinada com base na curva de correlação de Beer-Lambert através de espectrofotômetro visível (BEL-PHOTONICS, model S05). A correlação da absorbância com a concentração do corante foi estudada no comprimento de onda de absorção máximo característico de azul de metileno $\lambda = 664$ nm. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A quantidade adsorvida de azul de metileno, q (mg g⁻¹), foi calculada usando a Equação 14.

$$q = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (14)$$

onde,

q é a quantidade de miligramas de adsorvato adsorvido por grama de adsovente em um determinado tempo (mg g⁻¹);

C_o é a concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹);

C_t é concentração de adsorvato em tempo t (mg L⁻¹).

V é volume da solução (L);

m é a massa de adsorvente (g).

Os resultados experimentais da cinética de remoção de azul de metileno foram utilizados para determinar os mecanismos envolvidos e os principais parâmetros que governam o processo de adsorção pelo biocompósito produzido. Os modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 3) e pseudossegunda ordem (Equação 7) foram utilizados neste estudo.

3.4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como o adsorvato interage com o adsorvente.

Para os ensaios das isotermas de adsorção foram utilizadas três concentrações de adsorvato (azul de metileno) 5 mg L⁻¹, 15 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹, preparadas a partir de uma concentração de 100 mg L⁻¹. A quantidade de adsorvente (NCB-CMC-LIG) foi de um pedaço único de 0,03 g, seco com papel filtro. A massa de 0,03 g de adsorvente trata-se do valor corrigido, desconsiderando a massa de água na membrana.

O adsorvato e o adsorvente foram colocados em frascos Erlenmeyer de 250 mL sob agitação em agitador orbital e em três temperaturas diferentes: 25, 35 e 45 °C. Os ensaios foram realizados em triplicata. Após agitação de 30 minutos, em cada temperatura, foram coletadas amostras da solução aquosa e a concentração residual do corante na solução foi determinada, com base na curva de correlação de Beer-Lambert, através de espectrofotômetro visível (BEL-PHOTONICS, model S05), sendo a correlação da absorbância com a concentração do corante realizada no comprimento de onda de absorção máximo característico de azul de metileno $\lambda = 664$ nm.

Neste estudo, foi realizada a análise matemática a partir do modelo de isoterma de Langmuir (Equação 9) e isoterma de Freundlich (Equação 11).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa. Primeiramente foi abordada a produção do material adsorvente utilizando a nanocelulose bacteriana carboximetilada e a incorporação da lignina. Na sequência, foi apresentada a caracterização do material produzido antes do processo de adsorção. Por fim, foi discutida a capacidade de adsorção do corante azul de metileno de soluções aquosas utilizando as membranas NCB-CMC e NCB-CMC-LIG. ã

4.1 PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.1.1 Produção da nanocelulose bacteriana carboximetilada

Os hidrogéis de celulose bacteriana foram sintetizados pela bactéria *K. hansenii*, em cultivo estático. Para a carboximetilação da nanocelulose bacteriana (NCB/CMC) foi adicionado 2% CMC (sal sódico [CAS 9000-11-7]) ao meio de cultivo com a composição descrita em Materiais e Métodos. Após o período de cultivo das membranas, estas foram submetidas a um processo de purificação para remover impurezas e contaminantes do meio de cultivo.

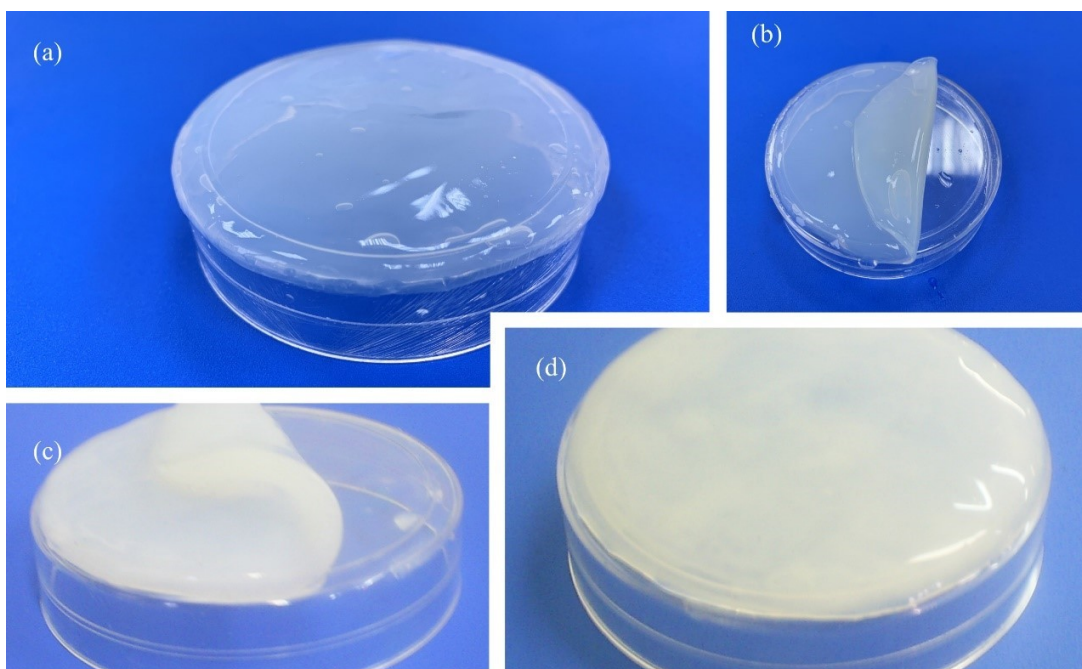
Os hidrogéis de celulose bacteriana são caracterizados por uma rede de fibrilas orientadas aleatoriamente e normalmente possuem em torno de 99% em massa de água (CHEN et al., 2018). As membranas de celulose bacteriana apresentam uma textura gelatinosa, e devido a sua moldabilidade, os hidrogéis apresentam o formato do recipiente do cultivo da bactéria.

No estudo de CZAJA et al. (2006), que compara diferentes métodos de cultura de celulose bacteriana, sugere-se que a celulose é sintetizada apenas na interface entre o líquido e o ar. Isto justifica o fato da membrana se desenvolver na superfície do meio de cultivo.

A Figura 9 (c) e (d) apresenta a membrana de celulose bacteriana contendo 2% de CMC e, a título de comparação, apresentamos a Figura 9 (a) e (b) que mostra o

hidrogel de celulose bacteriana pura. Como é possível observar, o hidrogel contendo 2% de CMC se apresenta com aspecto mais leitoso quando comparado ao hidrogel de celulose bacteriana. Isso acontece devido à incorporação *in situ* da CMC sódica nas nanofibras de celulose.

Figura 9 - Hidrogel de NCB (a e b) e NCB-CMC (c e d).



Fonte: Autora (2020).

4.1.2 Produção da nanocelulose bacteriana carboximetilada e lignina

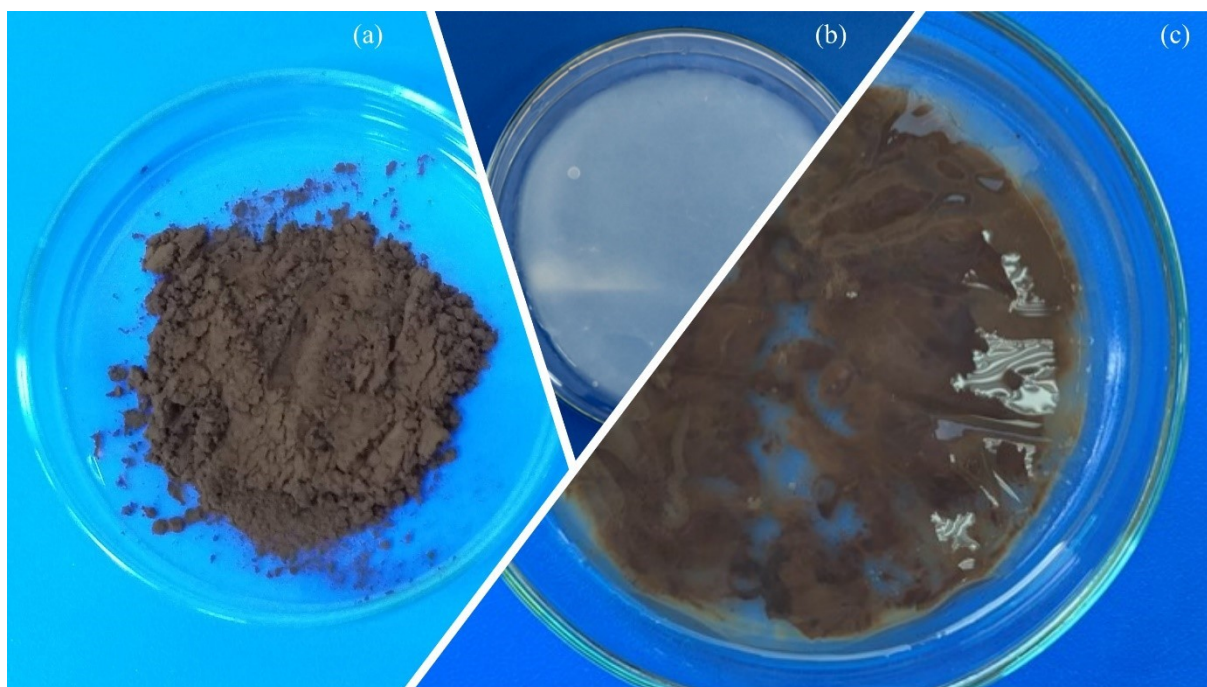
O processo de produção do biocompósito NCB-CMC-LIG ocorreu com a imersão da membrana hidratada de NCB-CMC em uma solução contendo lignina, água destilada e ácido cítrico. A impregnação de lignina ocorreu sob agitação mecânica, em temperatura de 30 °C por 72 horas.

Após o término do processo, o biocompósito foi submetido a um procedimento de lavagem das membranas para remoção da lignina que não estava aderida ao hidrogel.

A Figura 10 (c) apresenta o biocompósito NCB-CMC-LIG, onde é possível visualizar que a dispersão de lignina não ocorre de forma homogênea na membrana. A dispersão não uniforme da lignina no compósito pode ser atribuída ao seu

comportamento de autoagregamento devido a forças de Van der Waals entre cadeias poliméricas e devida a elevada área superficial (energia superficial) das partículas que se agregam para diminuir a energia superficial. (LINDSTROM; WESTAM, 1982; DENG et al, 2012).

Figura 10 – (a) linina Kraft. (b) hidrogel NCB-CMC. (c) biocompósito NCB-CMC-LIG.



Fonte: Autora (2020).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.2.1 Microestrutura e morfologia do material adsorvente

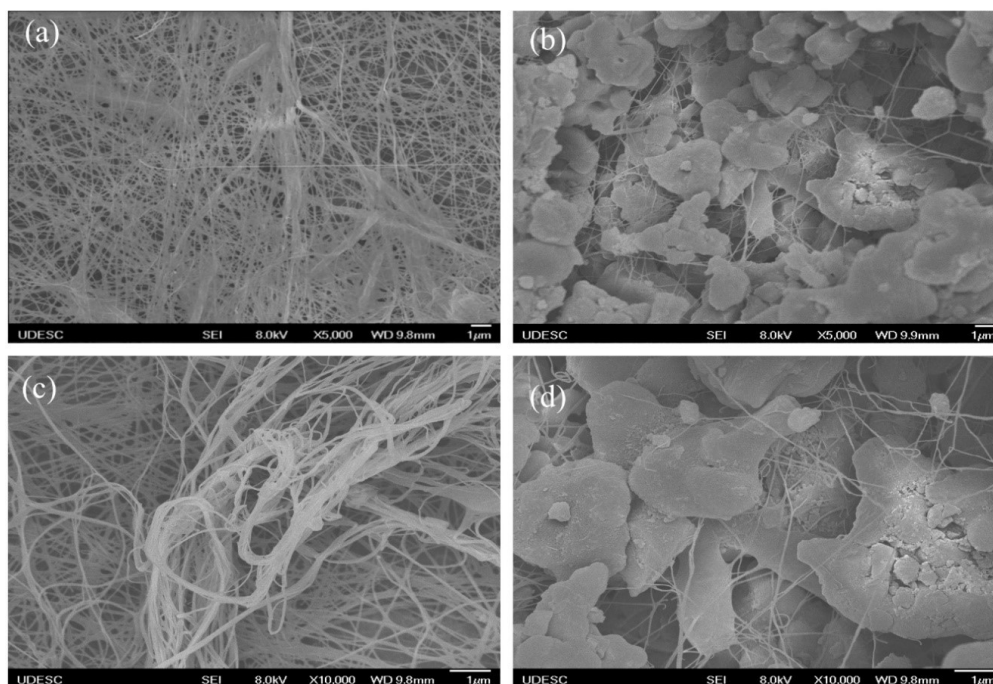
Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG, conforme Figura 11. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta que permite a obtenção de informações estruturais das amostras como homogeneidade e presença de poros.

As Figuras 11 (a) e (c) demonstram as micrografias da membrana de NCB-CMC com ampliações de 5000× e 10000×, respectivamente. Os resultados de MEV mostraram morfologia fibrilar nas amostras de NCB-CMC. Como pode ser observado,

a microestrutura e nanoestrutura da membrana é formada por uma rede de nanofibras, em escala nanométrica, orientadas aleatoriamente, formando uma estrutura altamente porosa. Observa-se a presença de aglomerados nas nanofibras de celulose. De acordo com Chen et al. (2009), a CMC pode aderir à superfície das microfibrilas da NCB e se incorporar a estrutura das fibras. Além disso, a incorporação do CMC aumenta a capacidade de adsorção de água, e, portanto, as dimensões dos poros resultantes da evaporação da água são maiores.

As Figuras 11 (b) e (d) demonstram as micrografias da membrana de NCB-CMC-LIG com ampliações de 5000 \times e 10000 \times , respectivamente. É possível verificar a presença de lignina nas membranas através das diversas partículas aderidas à amostra. Observa-se que os tamanhos das partículas não são iguais e que há presença de elementos menores que 1 μm , conforme barra de leitura na parte inferior das imagens. A NCB-CMC-LIG apresenta uma morfologia menos porosa quando comparada a NCB-CMC, isto ocorre, pois, a presença de lignina agregada às fibrilas da membrana acaba reduzindo a quantidade de poros.

Figura 11- Micrografias obtida por MEV. Em (a) e (c) micrografias da membrana de NCB-CMC. Em (b) e (d) micrografias do biocompósito de NCB-CMC-LIG

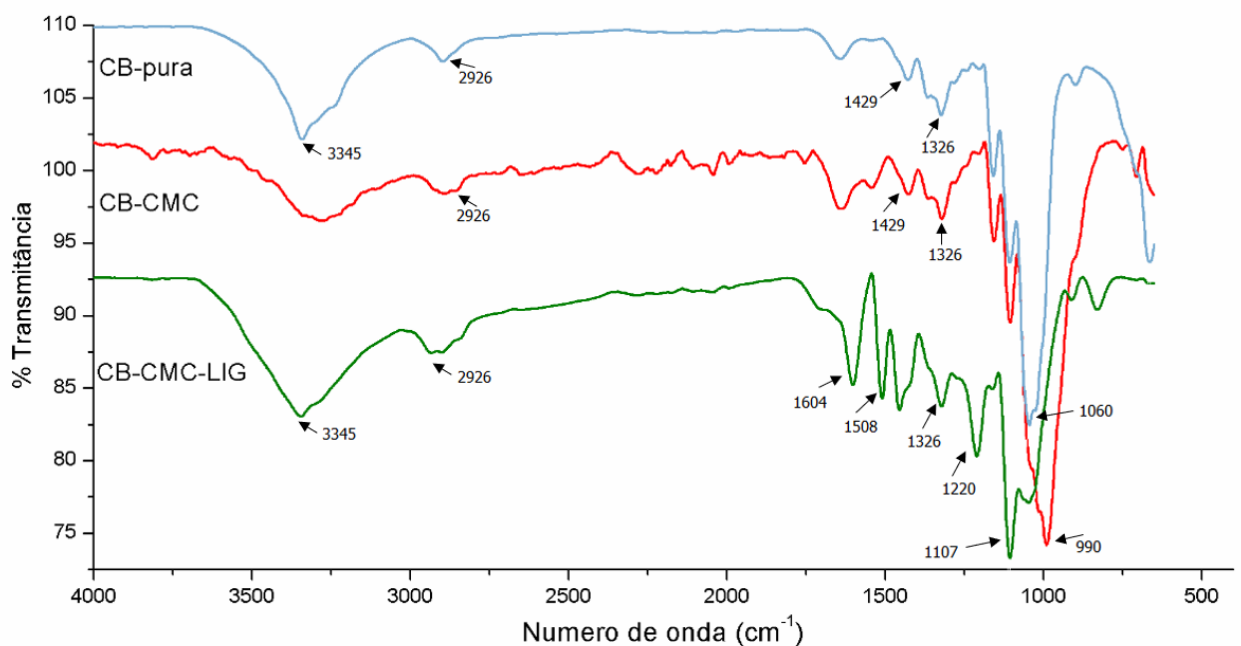


Fonte: Autora (2020).

4.2.2 Análise das Características Estruturais e Ligações Químicas

As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de fornecer evidências dos principais grupos funcionais e ligações químicas presentes nas amostras dos materiais. Na Figura 12 é possível visualizar os espectros de FTIR obtidos das amostras de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.

Figura 12- Espectros de FTIR obtidos de amostras de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.



Fonte: Autora (2020).

O pico principal localizado em torno de 3345 cm^{-1} é atribuído à vibração de deformação axial das ligações OH em pontes de hidrogênio. Esse pico fica mais evidente na amostra de NCB. Um sinal fraco é observado nas três amostras em 2926 cm^{-1} devido às vibrações de alongamento C-H, enquanto a banda 1429 cm^{-1} é atribuída a flexão simétrica de CH_2 , presente nas amostras de NCB e NCB-CMC (CHEN et al., 2009; GÓMEZ-ORDÓÑEZ; RUPÉREZ, 2011; RAMLI et al., 2015).

De acordo com Zhang et al. (2012), os espectros de transmitância mostrados nos números de onda 1604 cm^{-1} e 1508 cm^{-1} podem ser atribuídos à absorção do grupo de função fenólica encontrado na amostra devido a presença de lignina. As bandas na

região de 1326 cm^{-1} atribuídas às vibrações de flexão OH estão presentes nas três amostras avaliadas. Duas bandas de grande intensidade foram observadas na amostra contendo lignina, sendo elas 1220 cm^{-1} e 1107 cm^{-1} , representando a presença do grupo C-O-C e grupos hidroxila alifáticos, respectivamente. As bandas na região entre 990 e 1060 cm^{-1} , correspondentes ao alongamento C-O-C, foram observadas como os picos de maior intensidade para as amostras de NCB e NCB-CMC (CHEN et al., 2009; RAMLI et al., 2015; SHANKAR; REDDY; RHIM, 2015). Na Tabela 5 estão descritas as vibrações observadas na amostra de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.

A partir das análises de FTIR foi possível verificar evidências da carboximetilação da nanocelulose bacteriana e existência de lignina com a presença de principais grupos funcionais e ligações químicas contidas nas amostras dos materiais.

Tabela 5 – Vibrações típicas observadas na amostra de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições*
3345	Deformação axial de O-H
2926	Vibrações de alongamento C-H
1604	Absorção do grupo de função fenólica
1508	Absorção do grupo de função fenólica
1429	Flexão simétrica de CH_2
1326	Vibrações de flexão OH
1220	Presença do grupo C-O-C
1107	Presença de grupos hidroxila alifáticos
990 a 1060	Alongamento C-O-C

Fonte: *(Chen et al., 2009; Gómez-Ordóñez; Rupérez, 2011; Ramli et al., 2015 ; Zhang et al., 2012; Shankar; Reddy ; Rhim, 2015).

4.2.3 Determinação da porosidade das membranas

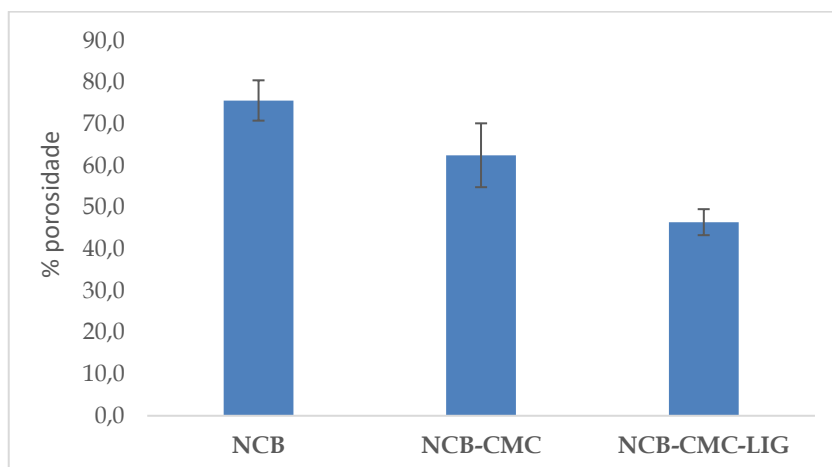
A porosidade das membranas foi determinada através do método de infiltração de etanol de acordo com o procedimento descrito por Xu et al. (2012). O uso do etanol como solvente para medir a porosidade dos nanocompósitos permite a infiltração facilmente nos poros das amostras e não induz ao encolhimento ou inchamento das mesmas (AZHAR; OLAD; SALEHI, 2014). As propriedades dos adsorventes estão relacionadas com a morfologia e estrutura química dos poros. Para aplicação em adsorção, uma característica importante para um material adsorvente é que sua superfície apresente capacidade de reter o contaminante, ou seja, a sua capacidade de adsorção, que é resultante da distribuição dos poros, volume dos poros e área superficial específica (BRANDÃO, 2006; CORREIA, 2017).

A porosidade das membranas NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG foi obtida utilizando o método de infiltração de etanol sendo os valores apresentados na Figura 13. A membrana de NCB apresentou uma porosidade de 75,71%, a de NCB-CMC 62,55% e NCB-CMC-LIG de 46,49%. A incorporação da carboximetilcelulose diminuiu 17,38% a porosidade da membrana de NCB, assim como a incorporação de lignina diminuiu 25,68% a porosidade da membrana de NCB-CMC.

As membranas de NCB-CMC-LIG obtiveram o menor valor para a porosidade (46,49%) pois, a incorporação da lignina nas membranas reduziu a porosidade da membrana. Wang et al. (2016) mostraram que o preenchimento dos interstícios da membrana de NCB pela LIG contribui para a diminuição da porosidade, tamanho dos poros e área de superfície. Além da LIG, a presença do AC no processo de reticulação e, conseqüentemente, na cadeia polimérica das membranas desenvolvidas, auxilia na redução da porosidade do material obtido (GONSALVES et al., 2011).

Este resultado corrobora com os resultados realizados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), os quais demonstram que a presença de lignina agregada às fibrilas de NCB acaba diminuindo a quantidade de poros disponíveis na membrana.

Figura 13 – Porosidade das membranas de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.



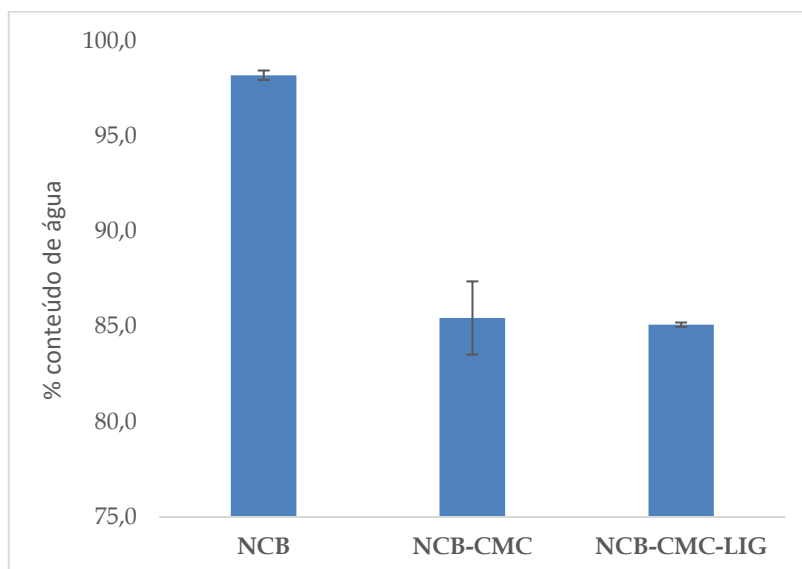
Fonte: Autora (2020).

4.2.4 Determinação do conteúdo de água do hidrogel

Os poros são responsáveis por acomodar moléculas de água em sua estrutura, portanto, a medida da adsorção de água pelas membranas poliméricas é um método importante para a caracterização da porosidade da superfície e subcamadas (BELLINCANTA et al., 2011).

A determinação do conteúdo de água do hidrogel de NCB foi de 98,20%, enquanto as membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG apresentaram condição de saturação na capacidade de adsorção de água de 85,45% e 85,10% respectivamente, como observado na Figura 14. A alta capacidade de retenção de água é devido as interações especiais que a superfície da fibrila de celulose tem com a água. A cadeia de celulose possui muitos grupos hidroxila (OH). Esses grupos OH formam fortes ligações de hidrogênio com moléculas de água e as mantém ligadas à superfície da fibrila (HUBBE et al., 2008).

Figura 14 – Conteúdo de água das membranas de NCB, NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.



Fonte: Autora (2020).

4.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

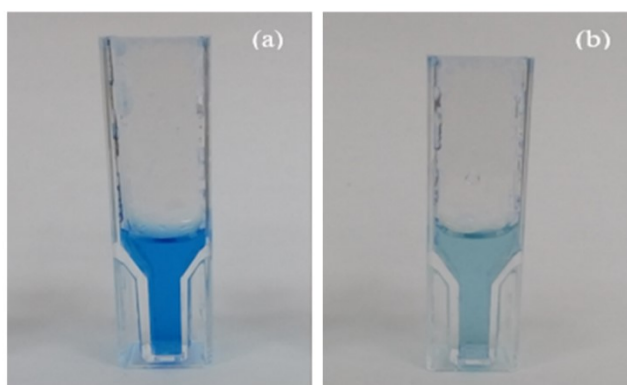
4.3.1 Ensaios Cinéticos de Adsorção

A cinética de adsorção consiste na avaliação da remoção do adsorvato presente em uma fase fluida em função do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. O tempo de contato é um parâmetro importante porque indica o comportamento cinético da adsorção para um adsorvente em uma determinada concentração inicial de adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Foram realizados ensaios em batelada para avaliar a eficiência das membranas adsorventes NCB-CMC e NCB-CMC-LIG referente à adsorção de azul de metileno de soluções aquosas. A capacidade de adsorção e o efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção pelas membranas foram avaliados. Para ambos os ensaios a massa do adsorvente utilizado nos experimentos foi de 30 mg, enquanto o pH inicial foi fixado em 7 para todos os ensaios. Este estudo avaliou a eficiência do processo de adsorção sob três concentrações diferentes de azul de metileno, sendo elas: 5 mg L⁻¹, 15 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹.

A quantidade máxima adsorvida de azul de metileno para cada ensaio foi calculada usando a Equação 14. É possível observar que a membrana NCB-CMC-LIG se mostrou mais eficaz na remoção de azul de metileno quando comparada a membrana de NCB-CMC. Após a imersão dos hidrogéis NCB-CMC e NCB-CMC-LIG, a remoção do azul de metileno foi verificada pela diminuição da absorbância relacionada ao corante antes da imersão das membranas. A Figura 15 mostra a diminuição da coloração em (a) antes do processo de adsorção e em (b) após o processo com membrana de NCB-CMC-LIG, em amostra de solução aquosa de azul de metileno na concentração de 25 mg L^{-1} .

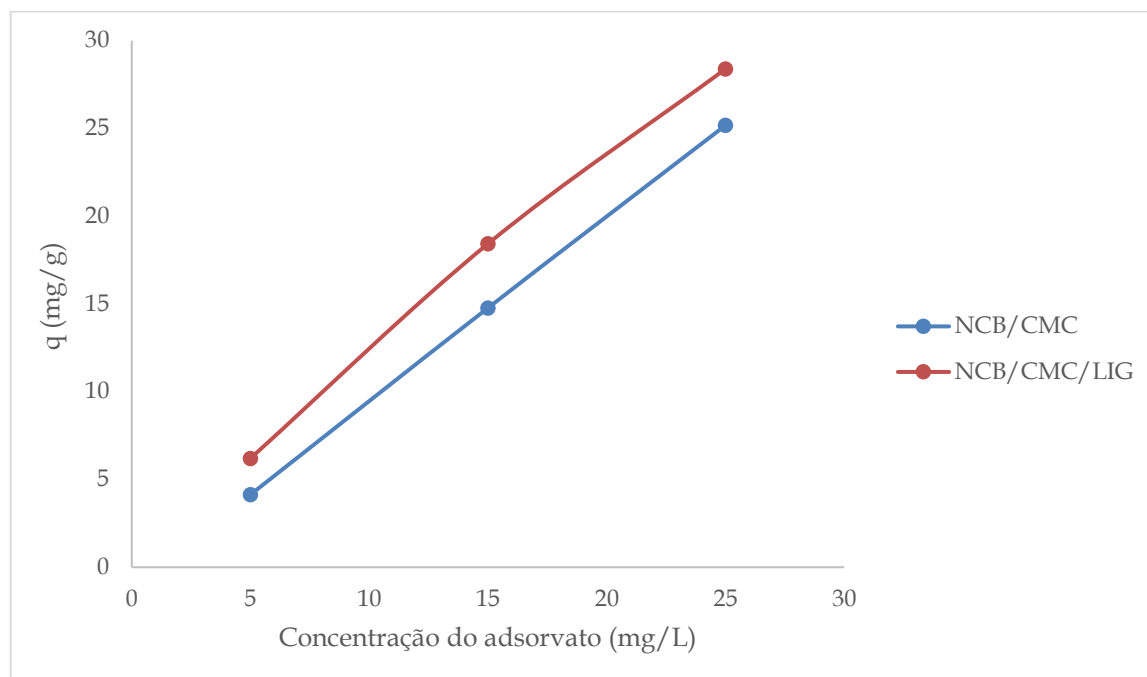
Figura 15 - Amostra de azul de metileno em solução aquosa na concentração de 25 mg L^{-1} . Em (a) antes do processo de adsorção e (b) após o processo de adsorção com membrana de NCB-CMC-LIG.



Fonte: Autora (2020).

A capacidade máxima de adsorção (q) de azul de metileno foi calculada em $25,60 \text{ mg g}^{-1}$ e $28,89 \text{ mg g}^{-1}$ para os adsorventes NCB-CMC e NCB-CMC-LIG, respectivamente, sendo a concentração inicial de 25 mg L^{-1} de azul de metileno como está demonstrada na Figura 16. Em ambos os ensaios a concentração de azul de metileno no qual os resultados apresentaram melhor desempenho foi de 25 mg L^{-1} .

Figura 16 – Capacidade máxima de remoção (q) de azul de metileno em função da concentração do corante por membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.



Fonte: Autora (2020).

O efeito do tempo de contato e da concentração inicial na remoção do azul de metileno, em solução aquosa, pelas membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG foi investigado. A quantidade de corante adsorvido em função do tempo de contato, em cada ensaio, está apresentada na Figura 17. A concentração residual do corante foi determinada em amostras durante o período de 90 minutos. O tempo de equilíbrio foi alcançado praticamente nos primeiros 5 minutos de contato. A quantidade de corante adsorvida nos primeiros 5 minutos do processo, quando se utilizou a concentração inicial de 5 mg L^{-1} , foi de $0,162 \text{ mg g}^{-1}$ para a membrana NCB-CMC e $1,28 \text{ mg g}^{-1}$ para a membrana NCB-CMC-LIG, com a concentração inicial de 15 mg L^{-1} foi de $13,71 \text{ mg g}^{-1}$ para a membrana NCB-CMC e $14,99 \text{ mg g}^{-1}$ para a membrana NCB-CMC-LIG; e com a concentração inicial de 25 mg L^{-1} foi de $25,53 \text{ mg g}^{-1}$ para a membrana NCB-CMC e $28,81 \text{ mg g}^{-1}$ para a membrana NCB-CMC-LIG.

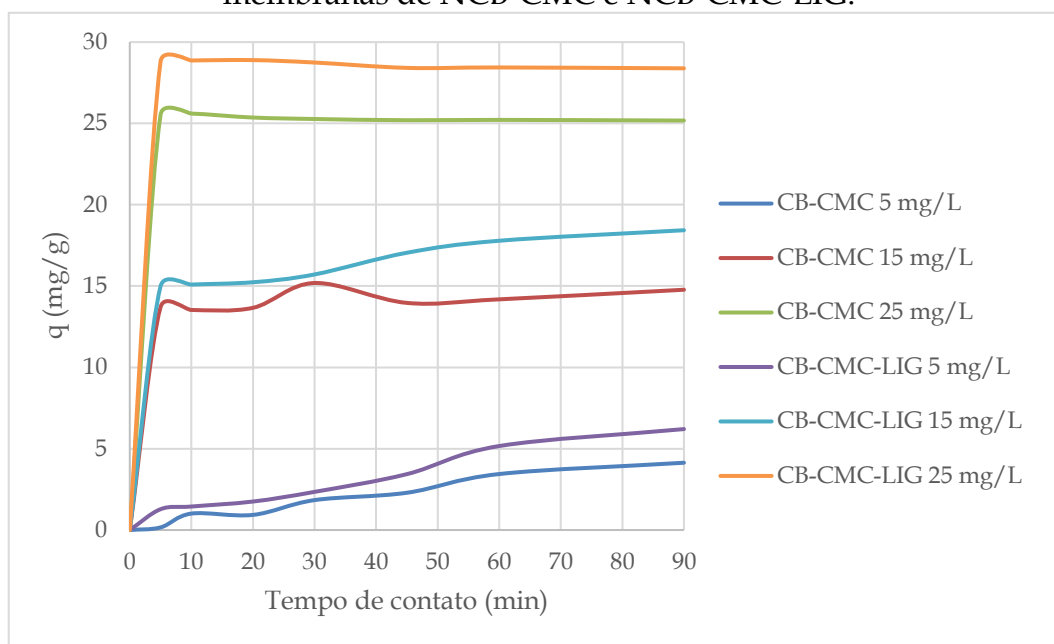
Observa-se que o aumento da concentração inicial do corante promoveu uma força que superou a resistência à transferência de massa entre a fase aquosa e a fase

sólida, a qual possuía sítios ativos de adsorção disponíveis para a faixa de concentração do corante estudada.

A concentração inicial do corante afetou a capacidade de adsorção uma vez que, quanto maior a concentração inicial de corante na solução, maior a o movimento de difusão da região mais concentrada para a menos concentrada. O comportamento cinético do processo de adsorção do azul de metileno foi similar nos dois adsorventes estudados.

Os resultados demonstram que a incorporação da lignina em membranas de nanocelulose bacteriana carboximetilada é um bom método para aumentar a capacidade de adsorção de corantes.

Figura 17 - Efeito do tempo de contanto na remoção do azul de metileno por membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.



Fonte: Autora (2020).

Os dados experimentais do experimento obtidos da adsorção, que utilizou a concentração de azul de metileno de 25 mg L⁻¹, foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN; SVENSKA, 1898) (Equação 3) e pseudosegunda ordem (HO; MCKAY, 1999) (Equação 6) e os resultados dos parâmetros cinéticos estão resumidos na Tabela 6. O modelo cinético mais favorável

foi o de pseudossegunda ordem conforme pode ser observado na Tabela 6, que apresenta adsorção de azul de metileno obtida de dados experimentais e do modelo cinético de pseudossegunda ordem. A Figura 18 apresenta a adsorção de azul de metileno pelas amostras de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG, em função do tempo, de dados experimentais e do modelo cinético de pseudossegunda ordem. A aplicação dos modelos cinéticos indicou que o modelo de pseudossegunda ordem fornece uma melhor correlação com dados de adsorção experimental do que o modelo de pseudoprimeira ordem, em relação ao fator de correlação (R^2). Apresentando um excelente valor de correlação, o R^2 para o modelo de pseudossegunda ordem foi de 0,9998. Este modelo tem sido empregado para descrever muitos processos de absorção conduzidos por um mecanismo químico, normalmente denominado quimiossorção, podendo ocorrer através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (CAPANEMA et al., 2018; ZHANG et al., 2016).

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de azul de metileno obtidos dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem.

	Modelo pseudoprimeira ordem			
	q_e (experimental) (mg g ⁻¹)	q_e (calculado) (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
NCB-CMC	25,61	27,33	0,0021	0,6662
NCB-CMC-LIG	28,87	7,87	0,0039	0,4117
	Modelo pseudossegunda ordem			
	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
NCB-CMC	25,15	0,0430	25,125	0,9998
NCB-CMC-LIG	29,50	0,0473	268,097	0,9998

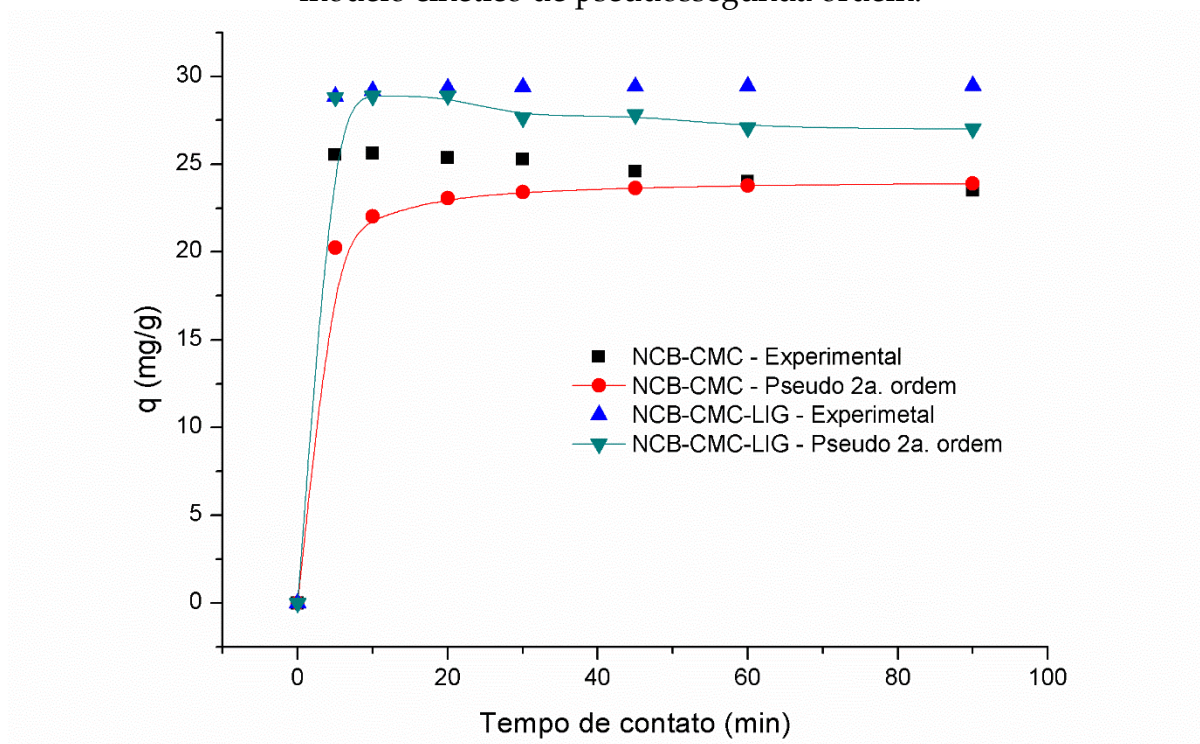
Fonte: Autora (2020).

Capanema et al (2018) analisaram o processo de adsorção de corante azul de metileno utilizando hidrogéis de carboximetilcelulose reticulados com ácido cítrico. A

capacidade máxima de adsorção do adsorvente foi de 25 mg g^{-1} . O processo de adsorção foi mais bem ajustado no modelo cinético de pseudossegunda ordem.

Jin et al. (2019) estudaram a capacidade de adsorção do corante azul de metileno e chumbo utilizando lignina quimicamente modificada por ácido 5-sulfossalicílico (SSAL). A capacidade máxima de adsorção do adsorvente se aproximou de $83,2 \text{ mg g}^{-1}$ para azul de metileno, em uma solução aquosa de concentração inicial de 200 mg g^{-1} . Os estudos de cinética de adsorção indicaram que a adsorção de azul de metileno e chumbo no SSAL seguiu o modelo de pseudossegunda ordem, levando a conclusão de que se trata de um processo químico.

Figura 18 – Adsorção de azul de metileno obtida de dados experimentais e do modelo cinético de pseudossegunda ordem.



Fonte: Autora (2020).

4.3.2 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Os experimentos de isotermas de adsorção permitem determinar a capacidade máxima

de adsorção e a interação adsorvato-adsorvente de acordo com a temperatura (NASCIMENTO et al., 2014). Definir o perfil da isoterma é um ponto importante nos estudos relacionados ao processo de adsorção, uma vez que não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem de vários fatores como a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições do meio (OLIVEIRA et al., 2018).

Os modelos de isotermas de adsorção utilizados neste trabalho foram os de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e foram comparados com os dados experimentais do ensaio de concentração 25 mg L⁻¹, no qual apresentou melhor capacidade de adsorção.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados para os parâmetros de adsorção e fatores de regressão para os modelos de Langmuir e Freundlich em diferentes temperaturas.

Tabela 7- Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich aplicados aos dados experimentais de adsorção azul de metileno pelas membranas NCB-CMC e NCB-CMC-LIG.

<i>Isotermas</i>		<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
Adorventes		q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (mg L ⁻¹)	R^2	$1/n$	K_F (mg g ⁻¹)	R^2
25 °C	NCB-CMC	35,84	0,075	0,9902	0,5835	1,813	0,9779
	NCB-CMC-LIG	37,17	0,072	0,9972	0,5710	2,065	0,9858
35 °C	NCB-CMC	35,71	0,066	0,9998	0,6136	1,451	0,9652
	NCB-CMC-LIG	43,10	0,067	0,9905	0,5963	2,271	0,9795
45 °C	NCB-CMC	35,09	0,057	0,9847	0,6338	1,062	0,9796
	NCB-CMC-LIG	44,44	0,041	0,9956	0,6916	0,8328	0,9919

Fonte: Autora (2020).

A constante de Langmuir (K_L) reflete a energia de ligação entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente (cobertura da monocamada). Valores de K_L

relativamente maiores indicam que há uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente, enquanto um valor menor implica em uma interação fraca (SUTEU; MALUTAN; BILBA, 2010).

Os valores da constante de Freundlich (K_F) indicam a capacidade de adsorção do adsorvente e a constante n indica como a intensidade da adsorção aumenta com o aumento da temperatura, um maior valor de n implica em maior interação entre a superfície heterogênea do adsorvente e as moléculas do corante. Os valores de n entre 1 e 10 apresentam uma boa adsorção do adsorvato (SUTEU, MALUTAN, BILBA, 2010).

Comparando o coeficiente de regressão (R^2) para as duas isotermas, temos para a isoterma de Langmuir um intervalo de 0,9847 a 0,9998 com um valor médio de 0,9930. Já para isoterma de Freundlich é 0,9652 a 0,9919, com um valor médio de 0,9829. Portanto, na medida em que se pode dizer que as isotermas são adequadas em seus próprios méritos em descrever o potencial das membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG para remoção do corante de azul de metileno de soluções aquosas, pode-se também concluir a partir dos valores médios de R^2 que a isoterma de Lagmuir foi a que melhor se adequou aos ensaios experimentais.

Considerando que o valor maior para a constante K_L indica melhor acessibilidade dos sítios de adsorção, a temperatura que apresentou melhores resultados, tanto nos ensaios com membrana de NCB-CMC, como nos ensaios com membrana de NCB-CMC-LIG foi de 25 °C, como é possível visualizar na Tabela 7. De acordo com Crini e Badot (2008), a adsorção de compostos orgânicos, incluindo corantes, pode ser explicado como um processo exotérmico, pois as ligações entre os compostos orgânicos e os sítios ativos de adsorção de materiais de base carbônica costumam enfraquecer com o aumento da temperatura.

Por meio dos valores da capacidade máxima de adsorção (q_{max}) foi possível observar que o modelo de isoterma de Langmuir ajustou-se muito bem aos dados de adsorção experimental. A capacidade de adsorção de azul de metileno aumentou com o aumento da temperatura quando se usou a membrana NCB-CMC-LIG.

De acordo com o resultado da análise de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção em monocamada na temperatura de 45 °C foi de 44,44 mg g⁻¹, para um coeficiente de correlação (R²) de 0,9956 para a membrana de NCB-CMC-LIG. A adsorção de poluentes pode aumentar com o aumento da temperatura porque altas temperaturas fornecem uma taxa mais rápida de difusão de moléculas de adsorvato da solução para o adsorvente, porém, isso não é uma regra (BERNARDIN, 1985 apud CRINI; BADOT, 2008).

A capacidade máxima de adsorção para a membrana de NCB-CMC foi de 35,84 mg g⁻¹, na temperatura de 25 °C. Nos ensaios com amostras de NCB-CMC foi possível observar que não houve alteração significativa na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. Crini e Badot (2008) citam que o aumento de temperatura aumenta a solubilidade do corante na água, assim como as forças de interação soluto-solvente, tornando a adsorção mais difícil. Esse comportamento foi observado no estudo de Yao et al. (2015), que investigaram a adsorção de corante azul de metileno em microesfera de poliacrilamida magnética porosa. O referido estudo demonstrou que com o aumento da temperatura de 30 °C para 50 °C a eficiência de remoção do AM diminuiu de 99% para 85%, indicando que baixas temperaturas são favoráveis para esse processo de adsorção.

As Figura 19 e Figura 20 apresentam os resultados obtidos no estudo nas temperaturas constantes de 25 °C, aplicadas para isotermas de Langmuir e Freundlich, utilizando as membranas NCB-CMC e NCB-CMC-LIG, respectivamente. As Figura 21 e Figura 22 apresentam os resultados obtidos no estudo nas temperaturas constantes de 35 °C, aplicadas para isotermas de Langmuir e Freundlich, utilizando as membranas NCB-CMC e NCB-CMC-LIG, respectivamente. As Figura 23 e Figura 24 apresentam os resultados obtidos no estudo nas temperaturas constantes de 45 °C, aplicadas para isotermas de Langmuir e Freundlich, utilizando as membranas NCB-CMC e NCB-CMC-LIG, respectivamente. Os gráficos relacionam diferentes concentrações iniciais do adsorvato com a capacidade de adsorção das membranas, aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Freundlich assume adsorção não ideal em superfícies heterogêneas e adsorção de multicamadas,

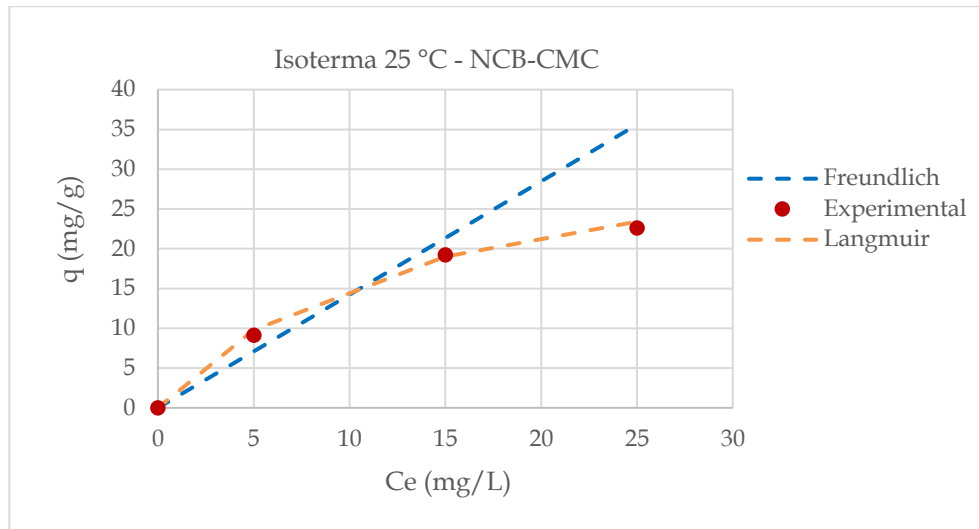
enquanto a isoterma de Langmuir é usada para a adsorção de monocamada em uma superfície homogênea (Zhang et al., 2016).

No estudo das isotermas o modelo que melhor se adequou aos ensaios experimentais foi o modelo de Langmuir e o aumento da temperatura interferiu positivamente sobre a capacidade de adsorção do azul de metileno nas membranas NCB-CMC-LIG. A isoterma de adsorção de Langmuir descreve o processo com base na adsorção em monocamada. Além disso, a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos no adsorvente. Uma vez que um poluente ocupa um local, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele sítio (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

Jin et al. (2019) estudaram o comportamento de adsorção de lignina modificada com ácido 5-sulfossalicílico para remoção de azul de metileno e íons de chumbo de soluções aquosas. Os estudos de cinética de adsorção e isoterma indicaram que a adsorção de azul de metileno e Pb^{2+} seguiu o modelo de pseudosegunda ordem e o modelo isotérmico de Langmuir.

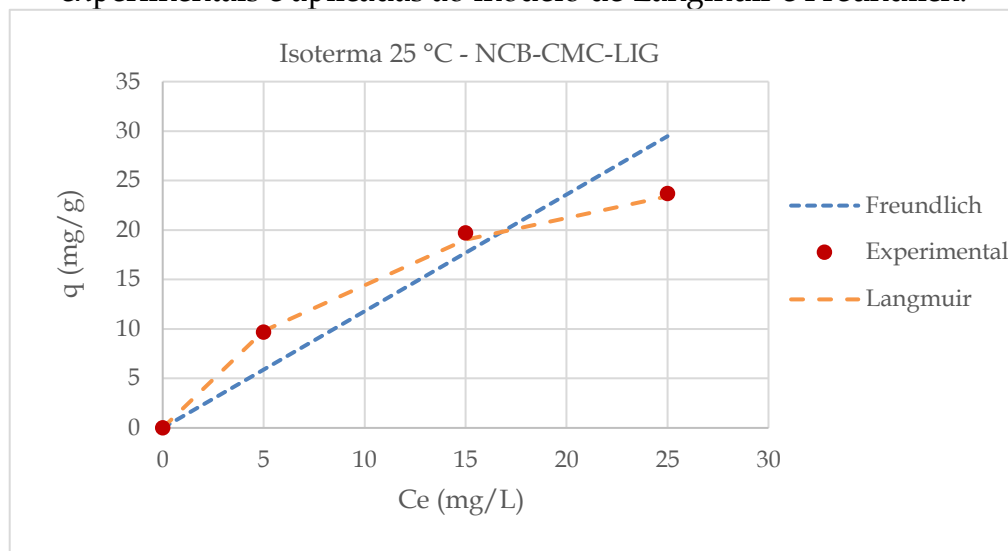
Observa-se claramente nos gráficos que o modelo de Langmuir descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais em relação à adsorção de azul de metileno em todos os ensaios de isoterma, conforme os resultados registrados na Tabela 7, tendo como base os coeficientes de correlação.

Figura 19 – Isoterma à 25 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.



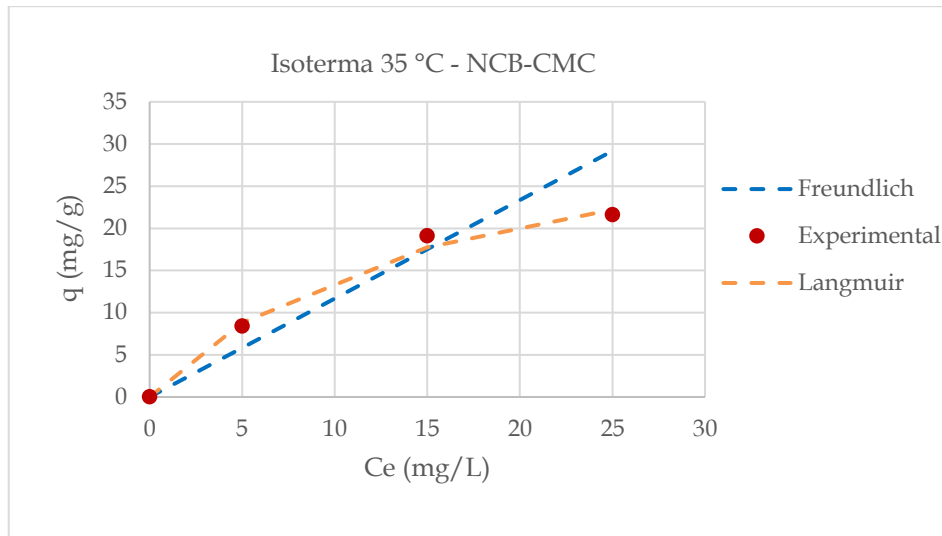
Fonte: Autora (2020).

Figura 20 – Isoterma à 25 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC-LIG em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.



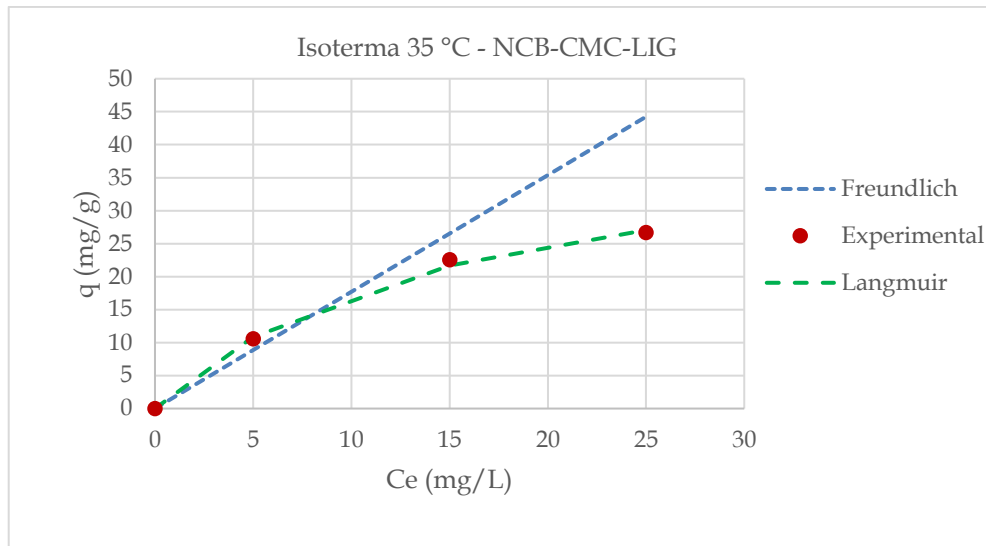
Fonte: Autora (2020).

Figura 21 – Isoterma à 35 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.



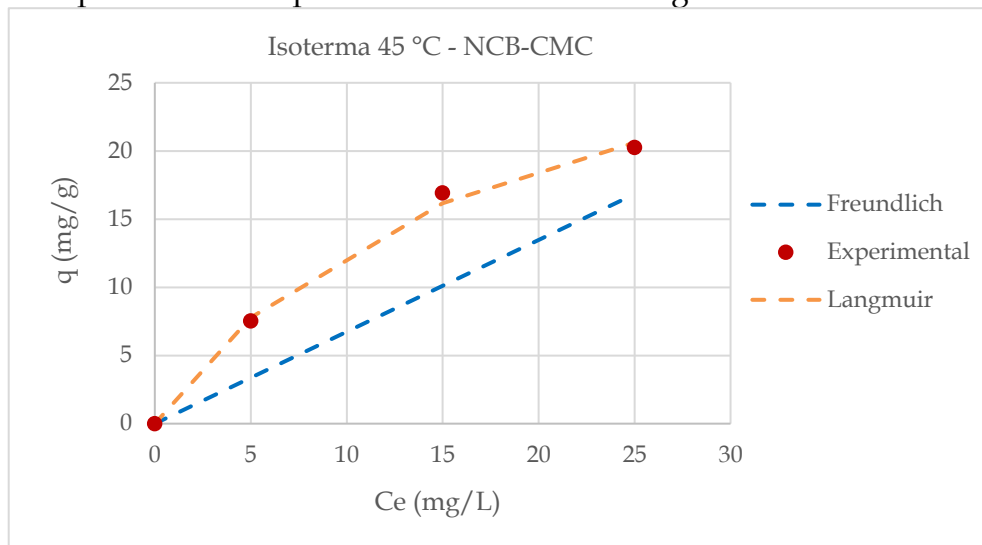
Fonte: Autora (2020).

Figura 22 – Isoterma à 35 °C de adsorção de azul de metileno pelas membranas NCB-CMC-LIG em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.



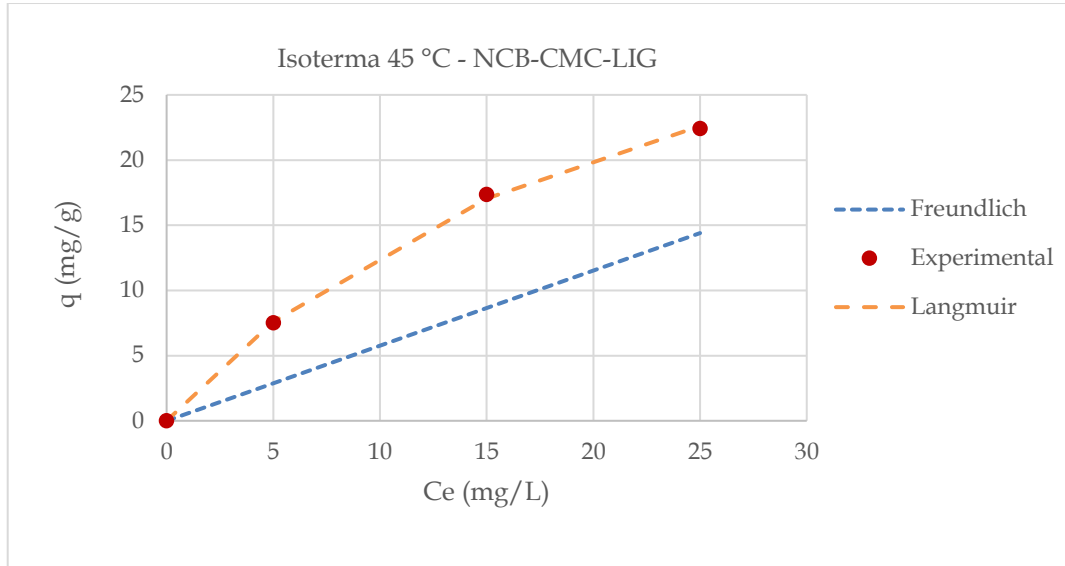
Fonte: Autora (2020).

Figura 23 – Isoterma à 45 °C de adsorção de azul de metileno pela membrana NCB-CMC em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Autora (2020).

Figura 24 – Isoterma à 45 °C de adsorção de azul de metileno pela membrana NCB-CMC-LIG em diferentes concentrações iniciais do adsorvato, de acordo com dados experimentais e aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich.



Fonte: Autora (2020).

5 CONCLUSÕES

Os adsorventes biocompósitos (NCB-CMC e NCB-CMC-LIG) desenvolvidos utilizando nanocelulose bacteriana carboximetilada e lignina incorporada pelo processo de reticulação com ácido cítrico apresentaram boas propriedades adsorventes quando comparados à literatura.

As análises microscópicas através de MEV mostraram que a microestrutura e morfologia dos materiais adsorventes é formada por uma rede de nanofibras, em escala nanométrica, orientadas aleatoriamente, formando uma estrutura altamente porosa. É possível verificar a presença de lignina de forma dispersa por toda a amostra através de partículas aderidas às nanofibras de celulose.

As análises de FTIR forneceram evidências dos principais grupos funcionais e ligações químicas presentes nas amostras dos materiais, confirmando a efetivação da carboximetilação da nanocelulose bacteriana e a presença de lignina.

A porosidade das membranas foi obtida conforme o método de infiltração de etanol e os valores obtidos mostraram que a incorporação da carboximetilcelulose diminuiu 17,38% a porosidade da membrana de NCB, assim como a incorporação de lignina diminuiu 25,68% a porosidade da membrana de NCB-CMC. Este resultado corrobora com os resultados do MEV, o qual demonstra que a presença de lignina agregada às fibrilas de NCB diminui a quantidade de poros disponíveis na membrana.

A determinação do conteúdo de água do hidrogel de NCB foi de aproximadamente 98% enquanto as membranas de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG apresentaram condição de saturação na capacidade de adsorção de água em torno de 85%.

A capacidade máxima de adsorção de azul de metileno pelo biocompósito NCB-CMC foi de 25,15 mg g⁻¹ enquanto a capacidade máxima de adsorção do biocompósito NCB-CMC-LIG foi de 29,50 mg g⁻¹. Isto demonstra que a incorporação da lignina nas amostras promoveu uma melhor capacidade de adsorção do material.

A cinética de adsorção de azul de metileno pelas amostras estudadas foi mais bem descrita pela equação de pseudossegunda ordem, o que demonstra que o

mecanismo controlador do processo de adsorção é o mecanismo químico. O modelo de Langmuir se apresentou como o melhor modelo para descrever o comportamento de adsorção no equilíbrio isotérmico. Isso significa que o processo de adsorção se encaixa no modelo de adsorção de monocamada.

Os resultados deste trabalho demonstraram que o biocompósito NCB-CMC-LIG apresenta grande potencial como adsorvente de corantes em soluções aquosas.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho de adsorção em membranas de NCB;
- Avaliar o desempenho de adsorção das membranas NCB-CMC e NCB-CMC-LIG secas em estufa;
- Avaliar o desempenho de adsorção em soluções com concentração acima de 25 mg L⁻¹ ;
- Estudar a influência de diferentes condições nos ensaios de adsorção como variação de pH e massa do adsorvente;
- Realizar ensaios com aplicação de NCB-CMC e NCB-CMC-LIG como material adsorvente em efluente real;
- Realizar a filtração/secagem da solução resultante para determinar a quantidade de AM que permaneceu na amostra;
- Realizar o teste de dessorção das amostras.

REFERÊNCIAS

- ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 4, p. 702-709, 2007.
- ANSELL, M.P.; MWAIKAMBO L.Y. The structure of cotton and other plant fibres. In: *Handbook of Textile Fibre Structure: Natural, Regenerated, Inorganic and Specialist Fibres*. Elsevier, v. 2, p. 62-94, 2009.
- AZHAR F. F.; OLAD, A.; SALEHI, R. Fabrication and characterization of chitosan-gelatin/nanohydroxyapatite-polyaniline composite with potential application in tissue engineering scaffolds. **Designed Monomers Polymers**, v. 17, n. 7, p. 654-667, 2014.
- BERGLUND, L.; FORSBERG, F.; JONOBI, M.; OKSMAN, K. Promoted hydrogel formation of lignin-containing arabinoxylan aerogel using cellulose nanofibers as a functional biomaterial. **RSC Advances**, v. 8, n. 67, p. 38219-38228, 2018.
- BELLINCANTA, T.; POLETTO, P.; THURMER, M. B.; DUARTE, J.; TOSCAN, A.; ZENI, M. Preparação e caracterização de membranas poliméricas a partir da blenda polisulfona/ poliuretano. **Polímeros**, v. 21, n. 3, 2011.
- BONETTO, L. R. **Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.
Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/1232>. Acesso em: 14 mar.2021.

BRANDÃO, P.C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15144>. Acesso em: 14 mar.2021.

CAPANEMA, N. S. V. et al. Eco-friendly and biocompatible cross-linked carboxymethylcellulose hidrogels as adsorbents for the removal of organic dye pollutants for environmental applications. **Environmental technology**, v. 39, p. 2856-2872, 2018.

CHAGAS, M. A. **Tratamento de efluente têxtil por processo físico-químico e biológico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5020>. Acesso em: 29 jun.2021.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, p. 131 – 141, 2004.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, T.; LIM, S.; WOO, S. H. Adsorption of a cationic dye, methylene blue, on to chitosan hydrogel beads generated by anionic surfactant gelation. **Environmental Technology**, v. 32, p. 1503- 1514, 2011.

CHEN, S.; ZOU, Y.; YAN, Z.; SHEN, W.; SHI, S.; ZHANG, X.; WANG, H.; Carboxymethylated-bacterial Cellulose for Copper and Lead Ion Removal. **Journal of Hazardous Materials**, v.161, p. 1355-1359, 2009.

CHEN, S-Q.; SANCHEZ, P. L.; WANG, D.; MIKKELSEN, D.; GIDLEY, M. J. Mechanical properties of bacterial cellulose synthesised by diverse strains of the genus *Komagataeibacter*. **Food Hydrocolloids**, v.81, p. 87-95, 2018.

CHENG, K. C.; CATCHMARK, J. M.; DEMIRCI, A. Effects of CMC Addition on Bacterial Cellulose Production in a Biofilm Reactor and Its Paper Sheets Analysis. **Biomacromolecules**, v. 12 , n. 3, p. 730-736 , 2011.

CORREIA, J. **Preparação, caracterização e aplicação de adsorvente carbonoso preparado a partir da pirolise de resíduos de fibras textéis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017, 124p.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CZAJA, W.; KRYSZYNOWICZ, A.; BIELECKI, S.; BROWN JR, M. Microbial cellulose the natural power to heal wounds. **Biomaterials**, v. 27, n. 2, p. 145-151, 2006.

DARDOURI, S. SGHAIER, J. A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 1282-1287, 2017.

DE FRANCE, K. J.; HOARE, T.; CRANSTON, E. D. Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 11, p. 4609-4631, 2017.

DENG, Y.; FENG, X.; YANG, D.; YI, C.; QIU, X. Pi-pi stacking of the aromatic groups in lignosulfonates. **Bioresources**. v. 7, n. 1, p. 1145-1156, 2012.

EL SIKAILY, A.; KHALED, A.; EL NEMR, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine green alga *Ulva lactuca*. **Chemistry and Ecology**, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2006.

ELROND. Carboxymethylcellulose. In: **Wikimedia Commons**, a midiateca livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2016. Disponível em <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carboxymethylcellulose.png>, sob licença Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International. Acesso em: 02 ago. 2020.

FREUNDLICH, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385-470, 1906.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. Universidade federal do mato grosso, p.81, 2004.

GE, I. Q. Y.; DENG, B.; LI, Z. Poly (ethilene imine) anchored lignin composite for heavy metals capturing in water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 84-90, 2017.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**. v. 20, p. 295-300, 2002.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. **Food Hydrocolloids**, v. 25, ed. 6, p. 1514-1520, 2011.

GONSALVES, A. D. A. et al. Diferentes estratégias para articulação de quitosana. **Quimica Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

GOBY, J. D.; PENNER, M. H.; LAJOIE, C. A.; KELLY, C. J. Methylene blue as a lignin surrogate in manganese peroxidase reaction systems. **Analytical Biochemistry**, v. 537, p. 37-40, 2017.

GULNAZ, O.; KAYA, A.; MATYAR, F.; ARIKAN, B. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 108, p. 183-188, 2004.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007, 179p.

GURSES, A.; KARACA, S.; DOGAR, C.; BAYRAK, R.; ACIKYILDIZ M.; YALCIN, M. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 269, p.310-314, 2004.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 71 - 78, 2000.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p.870-875, 2009.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, n.1, p. 30-36, 2002.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.7, n.1, p. 30-36, 2002.

HEYDARZADEH, H. D.; NAJAFPOUR, G. D.; NAZARI-MOGHADDAM, A. A. Catalyst-Free Conversion of Alkali Cellulose to Fine Carboxymethyl Cellulose at Mild Conditions. **World Applied Science Journal**, v. 6, n. 4, p. 564-569, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 25, p. 171-193, 1999.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J. LUCIA, L. A.; SAIN, M. Celulosic nanocomposites: A review. **Bioresources**, v. 3, p. 929-980, 2008.

JIN, Y.; ZENG, C.; QIU-FENG, L.; YU, Y. Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.123, p. 50-58, 2019.

JORGE, I. R.; TAVARES, F.P.; SANTOS, K. G. Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. **Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. São Carlos, São Paulo, 2015.

KIBAR, E. A. A.; US, F. Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch/ carboxymethylcellulose/ methylcellulose biodegradable films. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 123-131, 2013.

KRAY, L. J. **Estudo cinético da fotodegradação de corantes comerciais utilizando semicondutores de óxido de tântalo sintetizados a partir de líquidos iônicos**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016, 165p.

KUNANOPPARAT, T.; MENUT, P.; MOREL, M.; GUILBERT, S. Improving wheat gluten materials properties by kraft lignin addition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 1391-1399, 2012.

KUNZ, A. PERALTA-ZAMORA P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Handlingar Band**, v.24, p.1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LINDSTROM, T.; WESTMAN, L. The colloidal behavior of kraft lignin. **Colloid e Polymer Science**, v. 260, p. 594-598, 1982.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MAURER, S. A.; BEDBROOK, C. N.; RADKE, C. J. Cellulose Adsorption and Reactivity on a Cellulose Surface from Flow Ellipsometry. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 11389-11400, 2012.

MERCK S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ. Azul de Metileno**, 2017. Disponível em:
<https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/msds/MDA_CHEM-159270?Origin=PDP>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MICLESCU, A.; WIKLUND, L. Methylene blue, an old drug with new indications?

Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivă, v. 17, n. 1, p. 35-41, 2010.

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

MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedunculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008, 133p.

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

NEUROTIKER. Cellulose armchair. In: **Wikimedia Commons**, a midiateca livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2014. Disponível em: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/07/Cellulose_Sessel.svg> sob domínio público>. Acesso em: 17 ago 2020.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**. v.155, p. 507 – 512, 2008.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 338-344, 2013.

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

Revista Materia. v. 23, 2018.

OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L. F.; GARCIA, I.; MORAN, A. Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges. **Biochemical Engineering Journal.** v. 15; p. 59-68, 2003.

PINTO, A. M. C. **Modificação *in situ* e *ex situ* da celulose bacteriana: efeito da composição do meio de cultura no seu rendimento e propriedades.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) Universidade do Minho, Portugal, 2013, 76p.

QU, B.; LI, J.; XIAO, H.; HE, B.; QIAN, L. Preparation of sodium carboxymethylcellulose/ poly (methyl acrylate) IPN hydrogels and their application for adsorption. **Journal of Applied Polymer Science,** v. 131, 2014.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials.** v. 177, p. 70-80, 2010.

RAMLI, S.; JA'AFAR, S. M.; SISAK, M. A. A.; ZAINUDDIN, N.; RAHMAN, I. A. Formulation and physical characterization of microemulsions based carboxymethyl cellulose as vitamin c carrier. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences,** v. 19, n. 1, p. 275-283, 2015.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, M. S. G.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 2, n. 1, p. 398-414, 2014.

RECOUVREUX, D.; RAMBO, C. R.; BERTI, F. V.; CARMINATTI, C. A. Novel three-dimensional cocoon-like hydrogels for soft tissue regeneration. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 151-157, 2011.

RINALDI, R.; JASTRZEBSKI, R.; CLOUGH, M. T.; RALPH, J.; KENNEMA, M.; BRUIJNINCX, P. C. A.; WECKHUYSEN, B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. **Angewandte Chemie**, v. 55, p. 8164- 8215, 2016.

ROCHA, O. R. S. ; NASCIMENTO, G. E. ; CAMPOS, N. F. ; SILVA, V. L. ; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SCHLUFTER, K.; HEINZE, T.; Carboxymethylation of Bacterial Cellulose. **Macromolecular Symposia** v.2, p. 117-124, 2010.

SEIFERT, M.; HESSE, S.; KABRELIAN, V.; KLEMM, D. Controlling the water content of never dried and reswollen bacterial cellulose by the addition of water-soluble polymers to the culture medium. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 463-470, 2004.

SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J. W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical and structural properties of agar/lignin composites films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 267-273, 2015.

SOLARCHEMIST. Chemical structure of methylene blue, 2020. Licenciado via domínio público, **Wikimedia Commons**. Disponível em:

< https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methylene_blue.svg>. Acesso em: 19 mar. 2020.

SUPANCHAIYAMAT, N.; JETSRISUPARB, K.; KNIJNENBURG, J. T. N.; TSANG, D. C. W.; HUNT, A. J. Lignin materials for adsorption: current trend, perspectives, and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 570-581, 2019.

SUTEU D., MALUTAN, T., BILBA, D. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. **Desalination**, v.255, p. 84-90, 2010.

THAKUR V. J.; THAKUR, M. K.; RAGHAVAN P.; KESSLER M. R. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 5, p. 1072-1092, 2014.

TRAN, T. H., OKABE, H., HIDAKA, Y., HARA, K. Removal of metal ions from aqueous solutions using carboxymethyl cellulose/sodium styrene sulfonate gels prepared by radiation grafting. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 335- 343, 2017.

XUE, Y.; DU, C.; WU, Z.; ZHANG, L. Relationship of cellulose and lignin contents in biomass to the structure and RB-19 adsorption behavior of activated carbon. **Royal Society of chemistry**, v. 42, p. 16493- 16502, 2018.

XU, C.; LU, W.; BIAN, S.; LIANG, J.; FAN, Y.; ZHANG, X. Porous Collagen Scaffold Reinforced with Surfaced Activated PLLA Nanoparticles. **The Scientific World Journal**, v. 2012, 2012.

YU, K.; YANG, S.; BOYD, S. A.; CHEN, H.; SUN, C. Efficient degradation of organic dyes by BiAgxOy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 88-96, 2011.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L. P.; MOUTSOGLOU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft Lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 98, p 65-71, 2012.

ZHANG, S.; WANG, Z.; ZHANG, W.; PAN, H.; TAO, L. Adsorption of methylene blue on organosolv lignin from rice straw. **Procedia Environmental Sciences**, v. 31, p. 3-11, 2016.

ZWAIN, H. M.; VAKILI, M.; DAHLAN, I. Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, p. 1-13, 2014

WANG M.; WEN B.; FAN B.; ZHANG H. Study on adsorption mechanism of silicate adsorbents with different morphologies and pore structures towards formaldehyde in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 559, 2020.

WANG, C.; XIONG, Y.; FAN, B.; YAO, Q.; WANG, H.; JIN, C.; SUN, Q. Cellulose as an adhesion agent for the synthesis of lignin aerogel with strong mechanical performance, sound-absorption and thermal insulation. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

YAO, T.; GUO, S.; ZENG, C.; WANG, C.; ZHANG, L. Investigation on efficient adsorption of cationic dyes on porous magnetic polyacrylamide microspheres. **Journal of Hazardous Materials**. v. 292, p. 90-97, 2015.