



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Andressa Cristiana Fröhlich

**Hidrogéis de xilana e poli (ácido acrílico) para adsorção de melamina em batelada e modo contínuo: planejamento experimental, cinética, isoterma, reuso e coluna de leito fixo**

Florianópolis  
2023

Andressa Cristiana Fröhlich

**Hidrogéis de xilana e poli (ácido acrílico) para adsorção de melamina em batelada e modo contínuo: planejamento experimental, cinética, isoterma, reuso e coluna de leito fixo**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Química.  
Orientador: Prof. Alexandre Luis Parize, Dr.

Florianópolis

2023

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

Fröhlich, Andressa Cristiana

Hidrogéis de xilana e poli (ácido acrílico) para adsorção de melamina em batelada e modo contínuo : planejamento experimental, cinética, isoterma, reuso e coluna de leito fixo / Andressa Cristiana Fröhlich ; orientador, Alexandre Luis Parize, 2023.

165 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Adsorção. 3. Hidrogel. 4. Melamina. I. Parize, Alexandre Luis. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Andressa Cristiana Fröhlich

**Hidrogéis de xilana e poli (ácido acrílico) para adsorção de melamina em batelada e modo contínuo: planejamento experimental, cinética, isoterma, reuso e coluna de leito fixo**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 09 de maio de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Guilherme Luiz Dotto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Maria

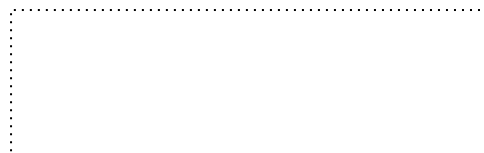
Prof. Lucas Meili, Dr.  
Universidade Federal de Alagoas

Prof.(a) Tatiane de Andrade Maranhão, Dr.(a)  
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 Doutora em Química.



Prof. Giovanni Finoto Caramori  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química



Prof. Alexandre Luis Parize, Dr.  
Orientador

Florianópolis, 2023.



## RESUMO

Dois hidrogéis foram sintetizados, caracterizados e aplicados como materiais alternativos para remover melamina (MEL) de meios aquosos por adsorção. Pela primeira vez, é apresentado um estudo completo da adsorção de MEL, incluindo estudos de otimização, cinética, isoterma, reuso e coluna com esses novos materiais. Um dos hidrogéis é baseado em xilana e poli (ácido acrílico) e foi nomeado HXy, e o outro é baseado nos mesmos componentes com incorporação de carvão ativado e foi nomeado HXy-AC. Os materiais foram sintetizados por polimerização de radicais livres e caracterizados por SEC, RS, MS, NMR, CHNO, FTIR, XRD, TGA, DSC, SEM, ZP, PZC, isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (BET), picnometria de gás hélio, método de Arquimedes, análises de intumescimento (SA) e testes de estabilidade (ST). Os resultados da caracterização confirmaram a síntese pretendida e mostraram o perfil térmico, morfológico, textural, estrutural e composicional, bem como as características de adsorção dos materiais. Os estudos de adsorção em processo descontínuo incluíram planejamento experimental, cinética, isotermas e reuso, e em processo contínuo incluíram experimentos em coluna de leito fixo. O planejamento fatorial completo mostrou os fatores significativos para as respostas capacidade de adsorção ( $q$ ) e percentual de remoção ( $R$ ). O planejamento Doehlert permitiu definir os valores de dosagem de adsorvente e pH mais adequados para adsorção de MEL nos materiais, indicando as condições ótimas de adsorção. A cinética foi bem descrita pelo modelo de Pseudo primeira ordem, sendo alcançada em cerca de 180 minutos, enquanto a isoterma seguiu o modelo de Langmuir, com diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. A capacidade máxima de adsorção experimental foi de 132,46 e 118,96 mg g<sup>-1</sup> em pH 7, com dosagem de adsorvente de 0,5 g L<sup>-1</sup> e 298 K para HXy e HXy-AC, respectivamente. Além disso, os materiais Hxy e HXy-AC mantiveram cerca de 58 e 70% de sua capacidade inicial de adsorção ao final de cinco ciclos de adsorção/dessorção, respectivamente e a dessorção com NaCl foi adequada. As curvas de ruptura foram descritas pelo modelo de Yan e apresentaram capacidade máxima de adsorção de 30,2 e 30,4 mg g<sup>-1</sup>, tratando 3,4 e 6,1 L de afluente até o ponto de ruptura de 0,5 mg L<sup>-1</sup> com HXy-AC utilizando 2,0 e 4,0 g de material, respectivamente. Esses resultados mostram que os hidrogéis produzidos apresentam potencial para serem aplicados na adsorção de moléculas básicas, como o MEL.

**Palavras-chave:** Novo material adsorvente, Remoção de moléculas básicas, Metodologia de superfície de resposta, Curva de ruptura.

## ABSTRACT

Two hydrogels were synthesized, characterized, and applied as alternative materials to remove melamine (MEL) from aqueous media by adsorption. For the first time, a complete study of MEL adsorption is presented, including optimization, kinetics, isotherm, reuse, and column studies with these new materials. One hydrogel is based on xylan and poly (acrylic acid) and was named HXY, and the other is based on the same components functionalized with activated carbon and was named HXY-AC. The materials were synthesized by free radical polymerization and characterized by SEC, RS, MS, NMR, CHNO, FTIR, XRD, TGA, DSC, SEM, ZP, PZC, N<sub>2</sub> adsorption isotherms (BET), Helium gas pycnometry, Archimedes method, swelling analysis (SA), and stability tests (ST). The characterization results confirmed the intended synthesis and showed the thermal, morphological, textural, structural, and compositional profile, as well as the adsorption characteristics of the materials. The adsorption studies in batch process included experimental design, kinetics, isotherms, and recyclability, and in continuous process the studies included fixed-bed column experiments. The full factorial design showed the factors that are significant for adsorption capacity ( $q$ ) and removal percentage ( $R$ ) responses. Doehlert design enabled the definition of the values of adsorbent dosage and pH that were most suitable for MEL adsorption into the materials, indicating the optimal adsorption conditions. The kinetics was well described by the Pseudo-first order model, being reached in about 180 minutes, while the isotherm followed the Langmuir model, with a decrease in adsorption capacity with increasing temperature. The maximum experimental adsorption capacity was 132.46 and 118.96 mg g<sup>-1</sup> at pH 7, with adsorbent dosage of 0.5 g L<sup>-1</sup> and 298 K for HXY and HXY-AC, respectively. Furthermore, Hxy and HXY-AC materials maintained about 58 and 70% of their initial adsorption capacity at the end of five adsorption/desorption cycles, respectively, and desorption with NaCl was adequate. Breakthrough curves were described by the Yan model and presented a maximum adsorption capacity of 30.2 and 30.4 mg g<sup>-1</sup>, treating 3.4 and 6.1 L of influent until the breakthrough point of 0.5 mg L<sup>-1</sup> with HXY-AC using 2.0 and 4.0 g of material, respectively. These findings show that the hydrogels produced present the potential to be applied in the adsorption of basic molecules, such as MEL.

**Keywords:** Novel adsorbent material, Basic molecules removal, Response Surface Methodology, Breakthrough curve.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Evolução quantitativa de publicações em forma de artigos científicos no período de 2013 a 2022 com (a) Entradas: <i>Adsorption</i> , <i>Melamine</i> , <i>Contaminants</i> e <i>Hydrogel</i> e (b) Associações: <i>Adsorption + Contaminants</i> , <i>Adsorption + Melamine</i> e <i>Adsorption + Hydrogel</i> . .....	20
Figura 2 - Ciclo de vida dos CECs das fontes aos pontos receptores.....	26
Figura 3 - (a) Estrutura molecular da molécula de melamina (MEL) (b) Modelo bola-e-bastão e (c) Região do potencial eletrostático molecular onde azul é carga positiva. Estrutura construída no <i>software</i> Chemdraw e otimizada no <i>software</i> Avogadro.....	29
Figura 4 - Combinação da melamina com seu produto derivado ácido cianúrico forma um complexo cristalino insolúvel de melamina-ácido cianúrico que pode causar insuficiência renal. Esta figura também mostra a mediação da microbiota intestinal da conversão enzimática de melamina em ácido cianúrico.....	31
Figura 5 - Tautômeros de ácidos e bases conjugados da melamina. O nome de cada composto designa a carga molecular (-1, 0 ou 1) e o número de átomos aos quais os prótons não-amino estão ligados. A degenerescência (n) denota a simetria de cada tautômero.....	32
Figura 6 - Ilustração da biomassa lignocelulósica.....	37
Figura 7 - Degradação das xilanas pela ação de enzimas.....	38
Figura 8 - Estruturas químicas das xilanas.....	39
Figura 9 - Classificação dos hidrogéis de acordo com diferentes características.....	42
Figura 10 - Esquema ilustrativo das estruturas de hidrogéis físico e químico.....	43
Figura 11 - Ilustração dos termos básicos de sorção.....	48
Figura 12 - Representação esquemática da matriz dos planejamentos (a) Fatorial completo em bloco e (b) Doehlert para duas variáveis.....	54
Figura 13 - Representação dos principais mecanismos de transferência de massa: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície.....	55
Figura 14 - Formas de isotermas de adsorção.....	58
Figura 15 - Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.....	61
Figura 16 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo com fluxo descendente.....	63
Figura 17 - Curva SEC para Xy em NaNO <sub>3</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , vazão de 0,5 mL min <sup>-1</sup> e temperatura de 35 °C.....	86

Figura 18 - (a) Espectro de massas MALDI-TOF da Xy no modo positivo em matriz super-DHB e (b) Espectro de massas MALDI-TOF da Xy com zoom.....	88
Figura 19 - (a) Espectro de <sup>1</sup> H-NMR da Xy em D <sub>2</sub> O a 27 °C, com frequência de 400 MHz e (b) Espectro de <sup>13</sup> C-NMR da Xy em D <sub>2</sub> O a 27 °C, com frequência de 200 MHz.....	90
Figura 20 - Esquema de síntese dos hidrogéis HXy e HXy-AC por polimerização por radicais livres. ....	93
Figura 21 - Aspecto visual dos hidrogéis produzidos (a) HXy seco em estufa, (b) HXy liofilizado (c) HXy-AC seco em estufa e (d) HXy-AC liofilizado. ....	95
Figura 22 - Espectro de FTIR da Xy, HXy, AC e HXy-AC em KBr, 50 aquisições e resolução espectral de 2 cm <sup>-1</sup> .....	96
Figura 23 - Difratoograma de raios X da Xy, HXy, AC e HXy-AC, Cu-Kα λ =1,54 Å e faixa 2θ de 5-60°. ....	98
Figura 24 - (a) TGA e (b) DTG da Xy, HXy, AC e HXy-AC, 10 °C min <sup>-1</sup> em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	99
Figura 25 - DSC da da Xy, HXy, AC e HXy-AC, 10 °C min <sup>-1</sup> em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	101
Figura 26 - Imagens de SEM de (a) Xy, (b-c-d) HXy, (e) AC e (f-g-h) HXy-AC em 10 kV. ....	103
Figura 27 - (a) Potencial zeta em função do pH e as (b) Ponto de carga zero pelo experimento dos 11 pontos para HXy e HXy-AC.....	104
Figura 28 - (a) Análise de inchamento com variação do pH em 24 h e (b) Cinética de inchamento em pH 7 para HXy e HXy-AC em 25 °C.....	107
Figura 29 - Teste de estabilidade com variação do pH em 24 h para HXy e HXy-AC em 25 °C.....	108
Figura 30 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo para adsorção de MEL em HXy usando (a) capacidade de adsorção ( <i>q</i> ) e (b) percentual de remoção ( <i>R</i> ), ( <i>C</i> <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).....	110
Figura 31 - Curvas de nível do planejamento Doehlert para adsorção de MEL em (a-b-c) HXy e (d-e-f) HXy-AC usando capacidade de adsorção ( <i>q</i> ) e percentual de remoção ( <i>R</i> ) como respostas ( <i>C</i> <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).....	113
Figura 32 - Superfície de resposta para o planejamento Doehlert para adsorção de MEL em (a) HXy e (b) HXy-AC usando o perfil desejabilidade ( <i>D</i> ) como resposta ( <i>C</i> <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h). ....	114
Figura 33 - Gráfico dos valores observados vs. previstos pelo modelo de ajuste quadrático para a resposta D, para (a) Hxy e (b) HXy-AC. ....	118

Figura 34 - Curvas cinéticas da adsorção MEL em (a) HXy e (b) HXy-AC (pH 7, AD de 0,5 g L <sup>-1</sup> , 25 mL, 125 cpm, 298 K).....	119
Figura 35 - Curvas de isotermas de equilíbrio da adsorção MEL em (a) HXy e (b) HXy-AC, (C <sub>0</sub> = 0-100 mg L <sup>-1</sup> , pH 7, AD de 0,5 g L <sup>-1</sup> , 25 mL, 125 cpm, 180 min). .....	123
Figura 36 - Ciclos de adsorção/dessorção de MEL em (a) HXy e (b) HXy-AC (Adsorção: C <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 7, AD de 0,5 g L <sup>-1</sup> , 100 mL, 125 cpm, and 180 min; Dessorção: NaCl 0,01 mol L <sup>-1</sup> , 100 mL, 60 min) e imagens SEM de (c) MEL, (d-e-f) HXy e (g-h-i) HXy-AC após os cinco ciclos de adsorção/dessorção com diferentes magnificações a 10 kV.....	127
Figura 37 - Curvas de ruptura obtidas em coluna de leito fixo com HXy-AC em diferentes condições (a) 7 cm, 2,0 g, 4 mL min <sup>-1</sup> , C <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 7 e (b) 14 cm, 4,0 g, 4 mL min <sup>-1</sup> , C <sub>0</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 7. ....	131
Figura 38 - (a) Análise de inchamento com variação do pH após 24 h em 25 °C para HXy com razão molar Xy:AA de 1:1; 1:2 e 1:3. ....	146
Figura 39 - Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD para o CEC MEL em λ = 203 nm, coluna HILIC, vazão de 0,2 mL min <sup>-1</sup> , volume de injeção de 2 μL, temperatura de 298 K e eluição isocrática de 85% acetonitrila e 15% formiato de amônio pH 4 por 5 min (a) 0,5 - 10 mg L <sup>-1</sup> e (b) 1 - 50 mg L <sup>-1</sup> .....	147
Figura 40 - Cromatogramas obtidos por HPLC-MS para o CEC MEL em m/z = 127, coluna HILIC, vazão de 0,2 mL min <sup>-1</sup> , volume de injeção de 0,4 μL, temperatura de 298 K e eluição isocrática de 85% acetonitrila e 15% formiato de amônio pH 4 por 5 min (y = 1060517x + 1186098, R <sup>2</sup> = 0,9986, DL = 0,228 mg L <sup>-1</sup> e QL = 0,760 mg L <sup>-1</sup> ). ....	148
Figura 41 - Curva de calibração da análise de RS (y = 6,605x + 0,0055; com R <sup>2</sup> = 0,9982). 149	
Figura 42 - Ponto de carga zero determinado pelo experimento dos 11 pontos para o hidrogel com xilana quaternizada (HQXy), PZC=3,41. ....	150

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de Contaminantes de Preocupação Emergente (CECs).....	24
Tabela 2 - Características químicas e propriedades físico-químicas do CEC melamina (MEL). .....	29
Tabela 3 - Principais métodos envolvidos na preparação de hidrogéis. ....	44
Tabela 4 - Planejamento fatorial completo para adsorção de MEL em HXY ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h) com valores codificados entre parênteses. ....	78
Tabela 5 - Planejamento experimental Doehlert para adsorção de MEL nos adsorventes HXY e HXY-AC ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h) com valores codificados entre parênteses.....	79
Tabela 6 - Massas molares médias ( $M_n$ e $M_w$ ) e polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) para XY em $\text{NaNO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ e temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	86
Tabela 7 - Razão massa/carga da XY determinada em MALDI-TOF e seus respectivos oligômeros. ....	89
Tabela 8 - Atribuições dos sinais de FTIR verificados para XY, HXY, AC e HXY-AC.....	97
Tabela 9 - Dados termogravimétricos obtidos a partir da análise termogravimétrica diferencial para as amostras XY, HXY, AC e HXY-AC. ....	100
Tabela 10 - Características dos materiais adsorventes HXY e HXY-AC estimadas por adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ (BET), picnometria de gás hélio e método de Arquimedes. ....	106
Tabela 11 - Valores das respostas ( $q$ e $R$ ) para cada experimento do planejamento fatorial completo de adsorção de MEL em HXY ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h)..	111
Tabela 12 - Valores das respostas ( $q$ , $R$ e $D$ ) para cada experimento do planejamento Doehlert de adsorção de MEL em HXY e HXY-AC ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h). .....	115
Tabela 13 - Dados da ANOVA para o planejamento Doehlert da adsorção de MEL em HXY com as respostas $q$ ( $R^2=0.99869$ ), $R$ ( $R^2=0.99928$ ) e $D$ ( $R^2=0.94266$ ) ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h). ....	116
Tabela 14 - Dados da ANOVA para o planejamento Doehlert da adsorção de MEL em HXY com as respostas $q$ ( $R^2=0.99799$ ), $R$ ( $R^2=0.99838$ ) e $D$ ( $R^2=0.96595$ ) ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h). ....	117
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos da adsorção MEL em HXY e HXY-AC. ....	121
Tabela 16 - Parâmetros isotérmicos da adsorção MEL em HXY e HXY-AC.....	125

Tabela 17 - Condições e resultados dos experimentos em coluna de leito fixo para HXy-AC em diferentes condições.....	132
Tabela 18 - Curvas de calibração e valores de $R^2$ , $DL$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e $QL$ ( $\text{mg L}^{-1}$ ) obtidos por HPLC-DAD para o CEC MEL com diferentes faixas de concentração e dias de análise.....	148
Tabela 19 - Materiais testados para serem incorporados como aditivos ao hidrogel HXy, ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH natural, AD de $1 \text{ g L}^{-1}$ , 25 mL, 298 K, 125 cpm, 24 h). ....	149
Tabela 20 - Quantidades do reticulante MBA usadas nas sínteses da incorporação de AC (0,1 g) ao hidrogel HXy para produzir HXy-AC ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH natural, AD de $1 \text{ g L}^{-1}$ , 25 mL, 298 K, 125 cpm, 24 h).....	149

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$1/nF$ - Fator de heterogeneidade	$d_{1,2,n}$ - Desejabilidade individual para cada resposta de cada experimento 1, 2, $n$
$\alpha$ - Taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$D_c$ - Diâmetro da coluna (cm)
$a$ - Parâmetro empírico do modelo de Yan	$Des$ - Dessorção (%)
$a$ - Coeficiente angular da regressão	DHB - Ácido 2,5-dihidroxibenzoico e ácido 2-hidroxi-5-metoxibenzóico
AA - Ácido acrílico	DL - Limite de detecção ( $\text{mg L}^{-1}$ )
$A_c$ - Área da seção transversal da coluna ( $\text{cm}^2$ )	$d_p$ - Diâmetro da partícula (mm)
AC - Carvão ativado	DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
AIC - Critério de informação de Akaike	DNS - Ácido 3,5-dinitrosalicílico
ANOVA - Análise de variância	DTG - Análise termogravimétrica diferencial
ARE - Erro médio relativo	$\varepsilon$ - Porosidade do leito
$\beta$ - Constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$f_{LUB}$ - Fração do comprimento do leito não utilizado (%)
BET - Brunauer, Emmett, Teller	FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
$C$ - Concentração afluente ( $\text{mg L}^{-1}$ )	HXy - Hidrogel de xilana e poli(ácido acrílico)
$C_0$ - Concentração inicial de CEC na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )	HXy-AC - Hidrogel de xilana, poli(ácido acrílico) e carvão ativado
$C_a$ - Concentração adsorvida ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$k_1$ - Constante de taxa do modelo PFO ( $\text{min}^{-1}$ )
$C_b$ - Concentração de ruptura ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ - Constante de taxa do modelo PSO ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
$C_d$ - Concentração dessorvida ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$k_F$ - Constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{mg L}^{-1})^{-1/nF}$
$C_e$ - Concentração em equilíbrio na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$k_H$ - Constante de Henry ( $\text{L g}^{-1}$ )
$C_f$ - Concentração final na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$k_L$ - Constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )
$C_t$ - Concentração em determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$L$ - Comprimento do leito (cm)
$C_x$ - Concentração de exaustão ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$L_{MTZ}$ - Comprimento da MTZ
CECs - Contaminantes de preocupação emergente	
CHNO - Analisador Elementar	
$d$ - Diâmetro interno da coluna (cm)	
$D$ - Desejabilidade global	



$L_{UB}$ - Comprimento do leito não utilizado	$q_{i,mod}$ - Valor de $q$ previsto pelo modelo ajustado ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$m$ - Massa (g)	$QL$ - Limite de quantificação ( $\text{mg L}^{-1}$ )
MALDI - Ionização/dessorção a laser assistida por matriz	$q_{max}$ - Capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )
MBA - Metileno-bis-acrilamida	$q_{mL}$ - Capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ )
MEL - Melamina	$q_t$ - Capacidade de adsorção em determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$M_n$ - Massa molar numérica média ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$Q$ - Taxa de fluxo de alimentação ( $\text{mL min}^{-1}$ )
MS - Espectrometria de Massas	$R$ - Percentual de remoção (%)
MTZ - Zona de Transferência de Massa	$R^2$ - Coeficiente de determinação
$M_w$ - Massa molar ponderada média ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$R^2_{adj}$ - Coeficiente de determinação ajustado
$M_w/M_n$ - Polidispersidade	$RR$ - Taxa de recuperação (%)
$n$ - Número de experimentos	RS - Açúcar redutor
NMR - Ressonância Magnética Nuclear	$S_b$ - Desvio padrão das intercepções y das linhas de regressão
$p$ - Número de parâmetros do modelo ajustado	SA - Análise de inchamento
PAA - Poli(ácido acrílico)	SC - Capacidade de inchamento (%)
$P_e$ - Número Peclet axial	SEC - Cromatografia de Exclusão por Tamanho
PFO - Pseudo primeira ordem	SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura
PSO - Pseudo segunda ordem	SF - Fator de inchamento
PZC - Ponto de Carga Zero	SPS - Persulfato de sódio
$q$ - Capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )	SSE - Soma dos erros quadrados
$q_1$ - Valor teórico para a capacidade de adsorção do modelo PFO ( $\text{mg g}^{-1}$ )	ST - Teste de estabilidade
$q_2$ - Valor teórico para a capacidade de adsorção do modelo PSO ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$t$ - Tempo (min)
$q_e$ - Capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$t_b$ - Tempo de ruptura (min ou h)
$q_{i,exp}$ - Valor de $q$ medido experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ )	TOF - Analisador de massas por tempo de voo
$\bar{q}_{i,exp}$ - Média de $q$ medido experimentalmente ( $\text{mg g}^{-1}$ )	

$t_s$  - Tempo estequiométrico (min)

$t_x$  - Tempo de exaustão (min ou h)

TGA - Análise Termogravimétrica

$u$  - Velocidade superficial do fluido ( $\text{cm s}^{-1}$ )

$V$  - Volume da solução (mL ou L)

$V_+$  - Valor superior da resposta (maior valor)

$V_-$  - Valor inferior da resposta (menor valor)

$V_b$  - Volume tratado até o ponto de ruptura (L)

$V_c$  - Volume da coluna ( $\text{cm}^3$ )

$V_d$  - Volume seco (mL)

$V_i$  - Valor da resposta para o experimento  $i$

$V_s$  - Volume inchado (mL)

$V_x$  - Volume de exaustão (L)

XRD - Difração de Raios X

Xy - Xilana

Xyl - Xilose

$W_s$  - Massa inchada (g)

$W_d$  - Massa seca (g)

$W_{df}$  - Massa seca após inchamento (g)

ZP - Potencial Zeta

$\rho_s$  - Densidade real ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$\rho_{sa}$  - Densidade aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
2.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CECs).....	22
<b>2.1.1</b>	<b>Melamina</b> .....	<b>28</b>
2.2	MATERIAIS ADSORVENTES.....	32
2.3	POLISSACARÍDEOS .....	35
2.4	HIDROGÉIS.....	41
2.5	ADSORÇÃO .....	47
<b>2.5.1</b>	<b>Fatores que influenciam na adsorção</b> .....	<b>50</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Planejamentos experimentais</b> .....	<b>52</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Cinética de adsorção</b> .....	<b>54</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Equilíbrio de adsorção</b> .....	<b>57</b>
<b>2.5.5</b>	<b>Adsorção em modo contínuo: coluna de leito fixo</b> .....	<b>60</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>65</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	65
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	65
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>67</b>
4.1	MATERIAIS.....	67
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA XILANA.....	67
<b>4.2.1</b>	<b>Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)</b> .....	<b>67</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Açúcar redutor (RS)</b> .....	<b>68</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Espectrometria de Massas (MS)</b> .....	<b>68</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR)</b> .....	<b>69</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Análise Elementar (CHNO)</b> .....	<b>69</b>
4.3	SÍNTESE DOS HIDROGÉIS.....	70
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	70

4.4.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ....	70
4.4.2	Difração de Raios X (XRD).....	71
4.4.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	71
4.4.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	72
4.4.6	Potencial Zeta (ZP).....	72
4.4.7	Ponto de carga zero (PZC).....	72
4.4.8	Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> (BET) .....	73
4.4.9	Picnometria de gás hélio e método de Arquimedes .....	73
4.4.10	Análise de inchamento.....	73
4.4.11	Teste de estabilidade.....	74
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	75
4.5.1	Adsorção em batelada: Planejamentos experimentais, Cinéticas, Isotermas e Reuso	77
4.5.2	Adsorção em modo contínuo: Coluna de leito fixo .....	80
4.5.3	Modelagem, estimação de parâmetros e avaliação estatística .....	82
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA XILANA.....	85
5.1.1	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) .....	85
5.1.2	Açúcar redutor (RS).....	86
5.1.3	Espectrometria de Massas (MS).....	87
5.1.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C NMR).....	89
5.1.5	Análise Elementar (CHNO).....	92
5.2	SÍNTESE DOS HIDROGÉIS.....	92
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	95
5.3.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ....	95
5.3.2	Difração de Raios X (XRD).....	97
5.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	98

5.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	101
5.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	102
5.3.6	Potencial Zeta (ZP) e Ponto de carga zero (PZC).....	104
5.3.7	Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> (BET), Picnometria de gás hélio e método de Arquimedes .....	105
5.3.8	Análise de inchamento.....	106
5.3.9	Teste de estabilidade.....	108
5.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	109
5.4.1	Adsorção em batelada: Planejamentos experimentais.....	109
5.4.2	Adsorção em batelada: Cinéticas .....	119
5.4.3	Adsorção em batelada: Isotermas .....	122
5.4.4	Adsorção em batelada: Reuso.....	126
5.4.5	Adsorção em modo contínuo: Coluna de leito fixo .....	129
6	CONCLUSÃO.....	133
	REFERÊNCIAS.....	134



## 1 INTRODUÇÃO

A ocorrência de Contaminantes de Preocupação Emergente (*Contaminants of Emerging Concern*, CECs) no meio ambiente tem se tornado uma questão de atenção crescente nos últimos anos. Isso ocorreu em decorrência da ampla produção de novos produtos químicos, a fim de melhorar a qualidade de vida da população, permitindo, por exemplo, aumentar a produtividade agrícola, melhorar a saúde animal e aumentar a longevidade humana (BHANDARI *et al.*, 2009; DAVE; GOR, 2018; HALDEN, 2010). No entanto, o uso indevido e descarte de tais produtos excedem a capacidade de monitoramento e avaliação de riscos pelas tecnologias atuais (HALDEN, 2010). Além disso, visto que os métodos tradicionais empregados no tratamento de águas e de efluentes apresentam limitações quanto a remoção de CECs, ocorre uma descarga contínua dos mesmos no meio ambiente, levando a sua ocorrência em águas superficiais, subterrâneas e potável (PETROVIC *et al.*, 2016). Assim, CECs apresentam novos e graves desafios à saúde pública e ao ecossistema de modo a garantir a segurança da água, ar, solo e alimentos, uma vez que muitos deles podem ser persistentes, tóxicos e/ou bioacumulativos, representando uma ameaça para a saúde pública e o ecossistema (BHANDARI *et al.*, 2009; HALDEN, 2010; PETROVIC *et al.*, 2016).

Por conseguinte, tecnologias eficientes a fim de remover CECs de matrizes líquidas são necessárias para garantir segurança quanto a possíveis efeitos adversos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; PETROVIC *et al.*, 2016). Diferentes tecnologias são utilizadas para purificação de águas contaminadas, tais como: precipitação, coagulação, adsorção, troca iônica, osmose direta e reversa, catálise, biorremediação, tecnologias de membrana, ozonização, radiação ultravioleta, entre outras (SHARMA; BHATTACHARYA, 2017; SINGH *et al.*, 2018; TAPIA-OROZCO *et al.*, 2016; WORCH, 2012). Contudo, algumas dessas abordagens são geralmente caras, especialmente para pequenas instalações (GARCÍA *et al.*, 2020). A adsorção é uma operação vantajosa a fim de remover CECs de meios aquosos porque apresenta baixo custo (baixo consumo de energia), é eficaz, flexível e o material adsorvente pode ser recuperado e assim reutilizado. Ainda, por ser incapaz de degradar as moléculas de CECs, não gera espécies ainda mais tóxicas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018; WORCH, 2012). No geral, a viabilidade de qualquer operação de adsorção depende do material adsorvente utilizado, das propriedades

das moléculas a serem removidas e das condições utilizadas na operação (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018).

A adsorção ganha ainda mais destaque quando outras tecnologias para purificação de águas não são efetivamente capazes de remover alguns CECs. É o caso do CEC utilizado neste estudo, a melamina (MEL). A sua degradação por Processos Oxidativos Avançados (AOPs - *Advanced Oxidation Processes*), por exemplo, pode contribuir para o aumento da toxicidade pois leva a formação de ácido cianúrico, uma molécula ainda tóxica. Em caso de uma completa mineralização, resulta na liberação de amônio, que pode se acumular no meio e na presença de oxigênio e microrganismos nitrificantes, pode ser oxidado a nitrato, cujo excesso também prejudica o funcionamento do ecossistema (BANU; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2021; MAHMUD *et al.*, 2020; PIAI *et al.*, 2021; PREVOT *et al.*, 2020; SULAIMAN *et al.*, 2014).

A melamina (MEL) é um produto químico sintético, uma substância alcalina que ganhou atenção a partir de escândalos fraudulentos de sua presença em fórmulas infantis e em ração animal em meados dos anos 2000. Assim, houve um alerta a fim de se avaliar a extensão de sua contaminação no meio ambiente e possíveis riscos associados à sua utilização. Ela é empregada em uma variedade de produtos de consumo, incluindo a síntese de resinas, em plásticos, papel, tintas, revestimentos, adesivos, entre outros (BHALLA *et al.*, 2009; NDIKUBWIMANA, 2015; QIN *et al.*, 2010; ZHU; KANNAN, 2020). A melamina é uma substância considerada um potencial contaminante de águas subterrâneas, e é destacada como cancerígena para humanos e com potencial para causar danos aos órgãos (trato urinário) por exposição prolongada ou repetida (LÜTJENS *et al.*, 2023).

Assim, para a remoção do CEC MEL de meios aquosos por adsorção é necessário o emprego de um material adsorvente. Dentre os principais materiais adsorventes usualmente empregados, estão materiais à base de carvão ativado, os quais se destacam por apresentarem elevada área superficial, alta porosidade e seletividade (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; ROUQUEROL *et al.*, 2014; WORCH, 2012). Além destes, adsorventes de baixo custo, os quais compreendem materiais naturais, resíduos agrícolas e resíduos industriais vem sendo amplamente investigados nos últimos anos, de modo a buscar materiais alternativos e ecológicos (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; SINGH *et al.*, 2018; VILELA *et al.*, 2018).

Nesse sentido, polímeros naturais como polissacarídeos são uma alternativa interessante e atraente para a produção de materiais sustentáveis como materiais adsorventes

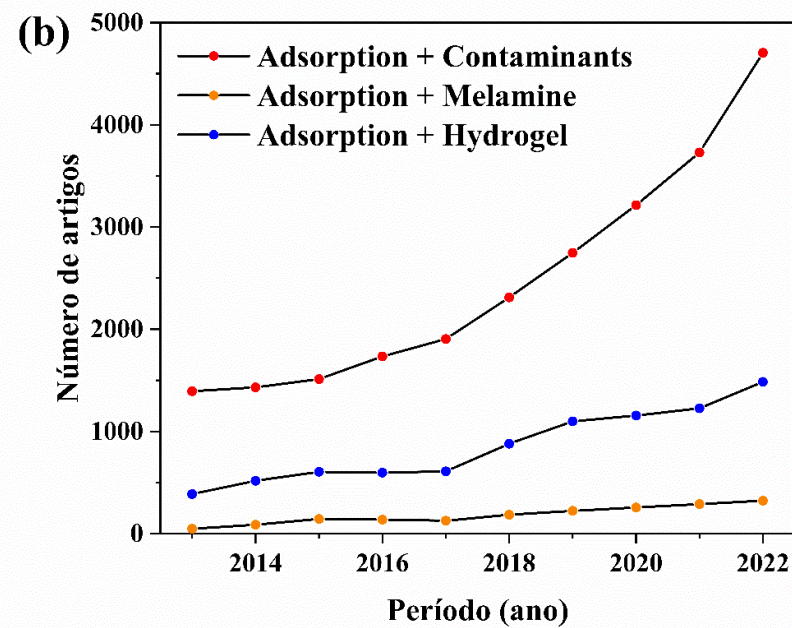
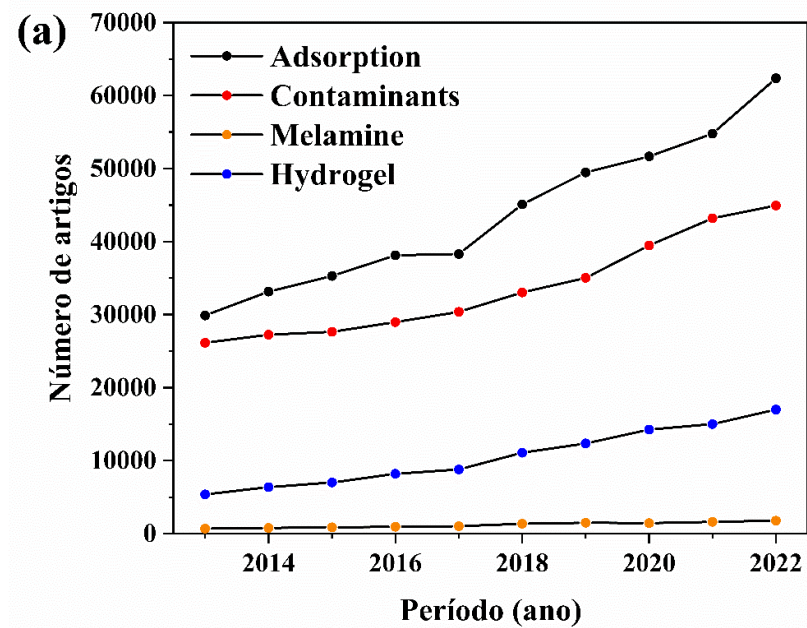


(DAVE; GOR, 2018; KUMAR; SHARMA; SINGH, 2017; NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019). A xilana é um subproduto da indústria agrícola e o segundo polissacarídeo vegetal mais abundante na natureza (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). Esse biopolímero é não-tóxico, biodegradável, muito abundante, de baixo custo e composto de monossacarídeos ligados por ligações glicosídicas (DAVE; GOR, 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019).

No entanto, apesar das diversas vantagens do uso de polissacarídeos, em sua forma natural, eles têm certas desvantagens pois podem ser solúveis ou parcialmente solúveis em meios aquosos e/ou ácidos (ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Assim, alguns polissacarídeos como a xilana não podem ser usados como adsorventes a menos que passem por modificações físicas e químicas de modo a preparar derivados insolúveis (YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Deste modo, polissacarídeos podem dar origem a estruturas macromoleculares interessantes como hidrogéis a partir da reticulação de suas cadeias, formando superestruturas tridimensionais insolúveis (ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Suas redes poliméricas e a possibilidade de alteração de grupos funcionais, bem como, a incorporação de aditivos, permitem eficiência de remoção de moléculas orgânicas e inorgânicas (DAVE; GOR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019).

A evolução quantitativa de publicações de artigos envolvendo a pesquisa em materiais adsorventes para aplicação na remoção de contaminantes foi avaliada por meio da base de dados *Scopus*, disponível no Portal de Periódicos da Capes, conforme é mostrado na Figura 1. Foram consideradas somente publicações em forma de artigos científicos no período de 2013 a 2022. A partir das entradas *Adsorption*, *Contaminants*, *Melamine* e *Hydrogel*, percebe-se que a pesquisa para cada um dos termos separados tem atraído interesse significativo e crescente da comunidade científica ao longo dos anos, com um número mais expressivo de publicações com as entradas *Adsorption* e *Contaminants*. Além disso, quando se associa as entradas *Adsorption* + *Contaminants*, percebe-se que o crescimento das publicações envolvendo esses temas cresceu de forma mais expressiva a partir de 2017 e a associação de *Adsorption* + *Melamine* e *Adsorption* + *Hydrogel*, com um número menos expressivo, mostrando que a pesquisa desses temas em conjunto é ainda recente, merecendo atenção. Portanto, a pesquisa de hidrogéis como materiais adsorventes de contaminantes ainda é um campo pouco explorado.

Figura 1- Evolução quantitativa de publicações em forma de artigos científicos no período de 2013 a 2022 com (a) Entradas: *Adsorption*, *Melamine*, *Contaminants* e *Hydrogel* e (b) Associações: *Adsorption* + *Contaminants*, *Adsorption* + *Melamine* e *Adsorption* + *Hydrogel*.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Assim, pensando em uma economia circular por meio do reaproveitamento de resíduos, o objetivo deste trabalho foi produzir, caracterizar e aplicar dois novos hidrogéis como materiais alternativos para adsorção de melamina (MEL), um Contaminante de Preocupação Emergente (CEC) ainda pouco explorado, apesar de ter sido reconhecido como CEC em 2010. Um dos materiais desenvolvidos é baseado em xilana (resíduo agrícola) e poli (ácido acrílico) e o outro é baseado nos mesmos componentes com incorporação de carvão ativado. A incorporação de carvão ativado na matriz do hidrogel foi realizada para diminuir o inchamento do material sintetizado sem perder a capacidade de adsorção, bem como melhorar suas propriedades mecânicas. Desta forma, neste estudo foram sintetizados e caracterizados os dois novos hidrogéis e realizados pela primeira vez estudos completos de adsorção, incluindo adsorção em batelada (planejamentos experimentais, cinéticas, isotermas e reuso) e em modo contínuo (coluna de leito fixo) com o CEC MEL.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CECs)

A ocorrência de Contaminantes de Preocupação Emergente (*Contaminants of Emerging Concern*, CECs) no meio ambiente tem se tornado uma questão de ampla atenção nas últimas décadas, seja por compostos sintéticos ou por naturais, uma vez que apresentam variadas propriedades físico-químicas e perfis toxicológicos. A produção e aplicação generalizada de compostos químicos sintéticos permitiram melhorar a qualidade de vida da população pois aumentaram a produtividade agrícola, melhoraram a saúde animal e aumentaram a longevidade humana (ALI *et al.*, 2019; BHANDARI *et al.*, 2009; DAVE; GOR, 2018; HALDEN, 2010). No entanto, a baixa biodegradabilidade é a grande desvantagem associada à sua utilização (BILAL *et al.*, 2019). Assim, o amplo consumo, o uso indevido e o descarte inapropriado de tais produtos excedem a capacidade de monitoramento e avaliação de riscos pelas tecnologias atuais (HALDEN, 2010).

A questão dos contaminantes ambientais surgiu em 1962, quando Rachel Carson descreveu os efeitos nocivos dos pesticidas no meio ambiente e na saúde humana, em seu livro *Silent Spring*. Ela fez um apelo para se considerar as consequências não intencionais ou não previstas de substâncias químicas produzidas pelo homem no meio ambiente. Em seguida, regulamentações foram reforçadas e níveis máximos de contaminantes foram estabelecidos a fim de minimizar a exposição humana a produtos químicos altamente tóxicos ou carcinogênicos (BHANDARI *et al.*, 2009; HALDEN, 2010; PETROVIC *et al.*, 2016). No fim do século XX, houve grandes avanços na análise química de traços, por meio de tecnologias que permitiram separar compostos presentes no ambiente e identificá-los em níveis de até  $\text{ng L}^{-1}$  e inferiores (BHANDARI *et al.*, 2009). Desse modo, uma ampla gama de moléculas até então não detectados foram encontrados em diversas matrizes, bem como em amostras de água de aquíferos, rios, lagos, estações de tratamento de águas e de efluentes. Assim, o século XXI trouxe o conhecimento da ocorrência ambiental disseminada de contaminantes geralmente não regulamentados, chamados Contaminantes de Preocupação Emergente (CECs) (BHANDARI *et al.*, 2009; BILAL *et al.*, 2019; PETROVIC *et al.*, 2016).

Existem diferentes definições com relação a CECs, bem como desacordo sobre quais substâncias devem ser incluídas nesta categoria. No entanto, CECs podem ser entendidos como substâncias que foram detectadas no ambiente, mas não estão incluídas em programas de monitoramento (BHANDARI *et al.*, 2009; PETROVIC *et al.*, 2016). Ainda, podem ser

definidos como materiais ou produtos químicos de ocorrência natural ou sintéticos que foram descobertos em vários nichos ambientais e cuja toxicidade ou persistência provavelmente altere significativamente o metabolismo de um ser vivo (KROON *et al.*, 2020). Além disso, são substâncias cujo comportamento, destino e efeitos toxicológicos não são bem compreendidos em virtude de sua recente descoberta. Tais compostos podem ser candidatos a regulamentação futura, dependendo da investigação sobre a sua toxicidade e seus potenciais efeitos à saúde pública, principalmente os crônicos, bem como sobre sua ocorrência no ambiente (BHANDARI *et al.*, 2009; KROON *et al.*, 2020; PETROVIC *et al.*, 2016).

Conseqüentemente, os CECs envolvem uma grande diversidade de produtos químicos que pertencem a diferentes classes e podem ser classificados de várias maneiras (KROON *et al.*, 2020). Eles apresentam diferentes propriedades físico-químicas, como solubilidade, volatilidade, temperatura de ebulição, temperatura de fusão, estrutura química, reatividade e sorção, que afetam muito seu destino e transporte (BILAL *et al.*, 2019). No entanto, ainda faltam dados de monitoramento para a maioria desses CECs (KROON *et al.*, 2020). A Tabela 1 a seguir mostra diversos exemplos de CECs.

Tabela 1 - Exemplos de Contaminantes de Preocupação Emergente (CECs).

<b>CECs</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Fármacos</b>	<b>Antibióticos</b> Ciprofloxacina, amoxicilina, tetraciclina, penicilina, azitromicina
	<b>Analgésicos</b> Ibuprofeno, acetaminofeno, diclofenaco, tramadol, codeína
	<b>Anticonvulsivantes</b> Carbamazepina, primidona, fenitoína
	<b>Antidepressivos</b> Fluoxetina, diazepam, citalopram, sertralina
	<b>Outros</b> Metformina, atenolol, genfibrozila, propranolol, aciclovir, enalapril
<b>Hormônios naturais e sintéticos</b>	17 $\beta$ e $\alpha$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, estrona, estriol
<b>Drogas lícitas e ilícitas</b>	Cafeína, nicotina, cocaína, anfetamina, morfina
<b>Produtos de cuidado pessoal</b>	<b>Sabonetes, loções, cremes dentais</b> Triclosan, triclocarban, parabenos, laurilsulfato de sódio, nonilfenol
	<b>Filtro solar</b> 4-metil benzilideno cânfora, oxibenzona, 4-benzofenona
	<b>Repelente</b> <i>N,N</i> -dimetil-meta-toluamida
	<b>Fragrâncias</b> Galaxolide, acetofenona
<b>Agrotóxicos</b>	<b>Pesticidas</b> Atrazina, glifosato, organoclorados, endosulfan, carbaril, dieldrin
	<b>Biocidas</b> Penicilina, tetraciclina, fluoroquinolona, nitroimidazol, sulfonamida
<b>Plásticos</b>	Polietileno, poliestireno, nylon, poliéster, polipropileno
<b>Plastificantes</b>	Ftalatos, bisfenol A, bis(2-etilhexil)ftalato, melamina

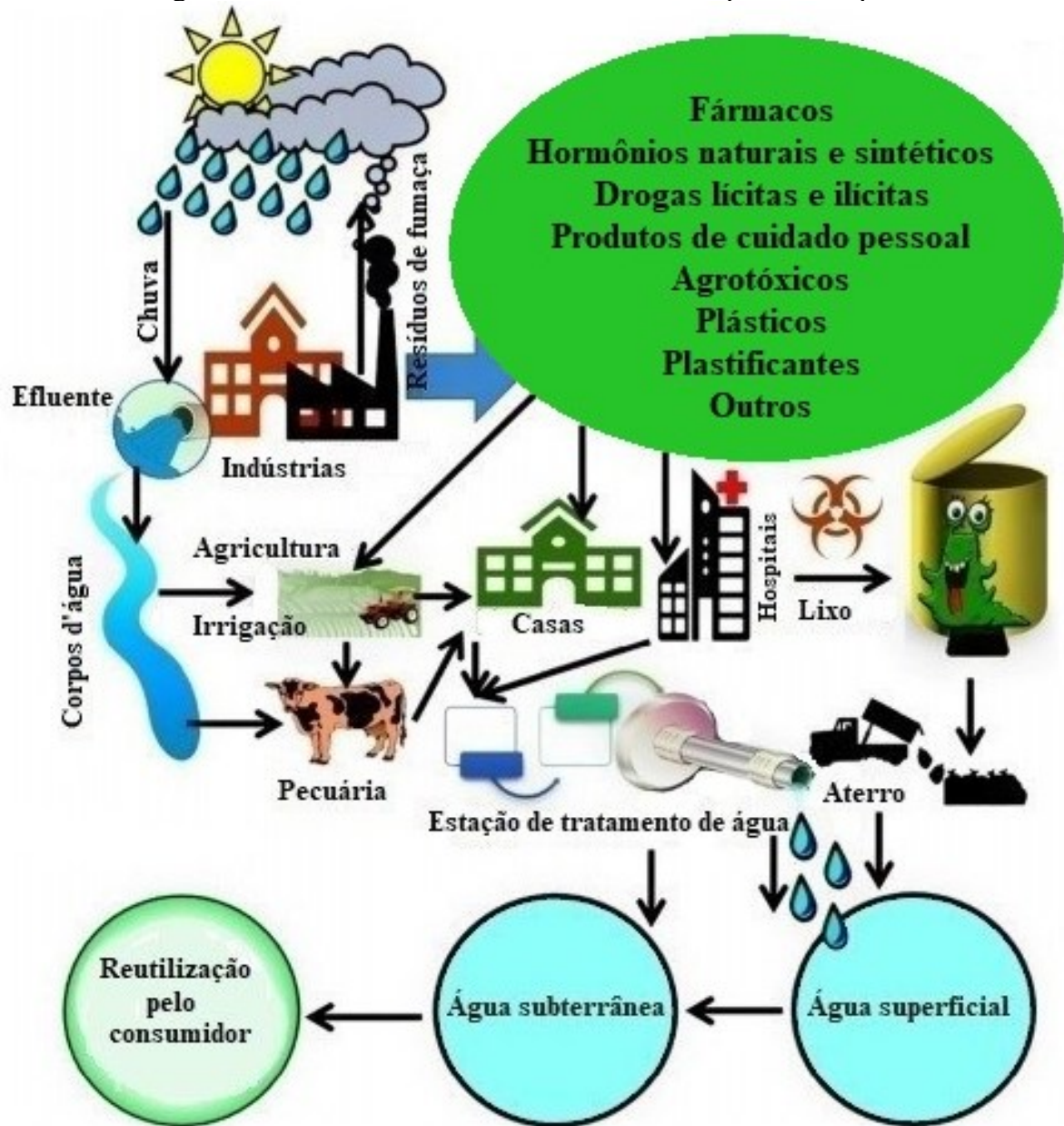
Fonte: (BILAL *et al.*, 2019; GOGOI *et al.*, 2018; RASHEED *et al.*, 2019).

Os CECs podem ser persistentes, tóxicos e/ou bioacumulativos e entram no meio ambiente por meio de diversas atividades domésticas, industriais e agropecuárias (BHANDARI *et al.*, 2009; BILAL *et al.*, 2019; HALDEN, 2010; PETROVIC *et al.*, 2016). A concentração detectada desses CECs no ambiente depende da região onde são usados e de sua demanda, mas são encontrados em concentrações de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Ademais, CECs podem ser encontrados mesmo em áreas em que nunca foram usados no passado, uma vez que presentes na água e no ar, movem-se facilmente de um lugar para outro (BILAL *et al.*, 2019).

Estudos vêm retratando alguns possíveis efeitos da presença de CECs no meio ambiente. Antibióticos afetam comunidades bacterianas, modificando sua ecologia e levando ao desenvolvimento de cepas bacterianas resistentes, acarretando desafios de tratamento quando transferidos para o sistema humano. Pesticidas levam à diminuição da heterogeneidade de habitats, resultando em desequilíbrio do ecossistema e na ciclagem de nutrientes. Além de tudo, a exposição humana a pesticidas apresenta riscos à saúde, incluindo câncer e efeitos cognitivos (BILAL *et al.*, 2019; GOGOI *et al.*, 2018; K'OREJE *et al.*, 2020). Ainda, muitos CECs são desreguladores endócrinos, os quais estão associados a problemas como distúrbios metabólicos, anormalidades reprodutivas, risco cardiovascular, obesidade e câncer (TAPIA-OROZCO *et al.*, 2016). Em suma, as principais questões ambientais relacionadas aos CECs são resistência bacteriana, distúrbios metabólicos, interferência endócrina, efeitos neurológicos, desequilíbrio do ecossistema, anormalidade reprodutivas e carcinogenicidade/mutagenicidade (BILAL *et al.*, 2019; K'OREJE *et al.*, 2020).

As fontes de CECs são variadas em virtude de seu uso em diversas áreas da vida humana. No entanto, a entrada desses compostos no meio ambiente ocorre majoritariamente por quatro fontes principais: água residual de atividades industriais, hospitalares, domésticas e agropecuárias, como apresentado na Figura 2, mostrando também seu transporte e destino (K'OREJE *et al.*, 2020). Essa extensiva descarga de CECs no meio ambiente ocorre pois os métodos tradicionais atuais de tratamento de águas e de efluentes apresentam limitações quanto a remoção dessas moléculas de CECs, sendo essa incompleta ou ineficiente, levando a ocorrência das mesmas em água superficial, subterrânea e até mesmo potável (ALI *et al.*, 2019; BILAL *et al.*, 2019; GARCÍA *et al.*, 2020; PETROVIC *et al.*, 2016).

Figura 2 - Ciclo de vida dos CECs das fontes aos pontos receptores.



Fonte: Adaptada (RASHEED *et al.*, 2019).

O Brasil apresenta um padrão de consumo bastante elevado que acaba gerando uma grande descarga de moléculas em um sistema de saneamento básico muito precário (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Os sistemas tradicionais de tratamento de águas residuais geralmente compreendem tratamento primário, tratamento secundário e eventualmente uma etapa terciária de tratamento. No tratamento primário, as substâncias sólidas como sólidos sedimentáveis, areia, grãos, plásticos, óleos e gorduras, entre outros sólidos grosseiros são removidos. Essa etapa ocorre por meio de gradeamento, filtração e sedimentação e é comum a quase todas as estações de tratamento de águas residuais. O



tratamento secundário é a degradação biológica (aeróbica ou anaeróbica) de matéria orgânica dissolvida ou em suspensão e varia de acordo com a técnica utilizada, sendo as lagoas de estabilização e o sistema de lodos ativados os mais comuns. No tratamento terciário, o qual poucas vezes é empregado, técnicas de precipitação e filtração são mais comuns, podendo também ocorrer desinfecções por radiação ultravioleta ou cloração, antes do efluente ser lançado no ambiente. Entretanto, esses tratamentos por si só não garantem a remoção completa dos CECs, podendo até transformá-los em formas que podem ser mais tóxicas do que o composto original (GOGOI *et al.*, 2018).

Nesse contexto, existem várias tecnologias avançadas de tratamento terciário que podem ser alternativas para remover esses CECs como precipitação, coagulação, adsorção, troca iônica, osmose direta e reversa, catálise, biorremediação, tecnologias de membrana, ozonização, radiação ultravioleta, entre outras (BILAL *et al.*, 2019; GARCÍA *et al.*, 2020; SHARMA; BHATTACHARYA, 2017; SINGH *et al.*, 2018; TAPIA-OROZCO *et al.*, 2016; WORCH, 2012). Esses tratamentos terciários poderiam também ser empregados no tratamento de águas para abastecimento, uma vez que o tratamento convencional de potabilidade que compreende as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção não chega nem perto de remover CECs (TIEN, 2019; WORCH, 2012). Assim, CECs apresentam novos e graves desafios à saúde pública e ao ecossistema de modo a garantir a segurança da água, ar, solo e alimentos (ALI *et al.*, 2019; BHANDARI *et al.*, 2009; HALDEN, 2010; PETROVIC *et al.*, 2016).

A intensificação das preocupações ambientais e de saúde com a presença de CECs no meio ambiente deve-se além da falta de monitoramento de suas concentrações no meio ambiente, à falta legislações sobre o limite de concentração desses em águas residuais, água potável, lodo, ar e solo (BILAL *et al.*, 2019; GOGOI *et al.*, 2018). Poucos compostos como alguns metais e agrotóxicos possuem um valor limite para sua presença na água potável, como é estabelecido pela Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde no Brasil (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). A resolução CONAMA 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes apresenta valores máximos estabelecidos para alguns metais como arsênio, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio e compostos orgânicos como fenol e tolueno, entre poucos outros (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). No entanto, os CECs ainda não sofrem regulamentação no Brasil e nem em países desenvolvidos.

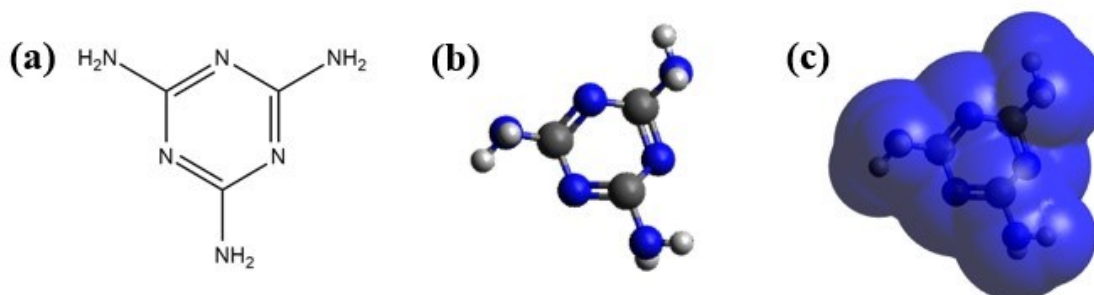
Na União Europeia, em 2000, por meio de uma Diretiva chamada *Water Framework Directive* e seus regulamentos subsequentes, foi elaborada uma lista de substâncias para

observação, para as quais os dados de monitoramento devem ser coletados com possibilidade de regulamentação futura (EUROPEAN COMMISSION, [s. d.]; K'OREJE *et al.*, 2020). Nos Estados Unidos, por meio do *Safe Drinking Water Act*, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA) deve publicar a cada 5 anos uma lista de contaminantes não regulamentados, conhecidos ou previstos para ocorrer em sistemas públicos de água e que podem exigir regulamentação, chamada *Drinking Water Contaminant Candidate List*, primeiramente publicada em 1997 (GOGOI *et al.*, 2018; K'OREJE *et al.*, 2020; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, [s. d.]). Ademais, a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization*, WHO) cria normas internacionais sobre qualidade da água e saúde humana por meio de diretrizes que são usadas como base para regulamentação e estabelecimento de padrões em todo o mundo. Essas diretrizes para qualidade da água potável abrangem uma ampla gama de produtos químicos que podem afetar a qualidade da água potável. No entanto, nem todos os produtos químicos incluídos serão relevantes dentro de todos os países (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2017). Assim, a escolha dos CECs que devem ser regulamentados não é trivial e deve considerar a quantidade da substância que é consumida, o potencial tóxico aos organismos, as características físico-químicas e a ocorrência no ambiente aquático (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

### 2.1.1 Melamina

A melamina (1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina) (MEL) é uma substância alcalina, produto químico sintético de triazina (heterociclos contendo nitrogênio), considerada um trímero da cianamida (CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), que contém 66% de nitrogênio em sua massa, cuja estrutura é mostrada na Figura 3. Ela ganhou atenção a partir de escândalos fraudulentos em fórmulas infantis e em ração animal em meados dos anos 2000, a fim de se avaliar a extensão de sua contaminação no meio ambiente e possíveis riscos associados à sua utilização. Ela é empregada em uma variedade de produtos de consumo, incluindo a síntese de resinas de melamina formaldeído para a fabricação de laminados, empregada em resinas epóxi como retardador de chama nitrogenado, em plásticos, papel, tintas, revestimentos, adesivos, louças, utensílios de cozinha, material de limpeza e em inseticidas e fertilizantes (BHALLA *et al.*, 2009; NDIKUBWIMANA, 2015; QIN *et al.*, 2010; ZHU; KANNAN, 2020).

Figura 3 - (a) Estrutura molecular da molécula de melamina (MEL) (b) Modelo bola-e-bastão e (c) Região do potencial eletrostático molecular onde azul é carga positiva. Estrutura construída no *software* Chemdraw e otimizada no *software* Avogadro.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A melamina e seus derivados (amelina, amelida e ácido cianúrico) apresentam baixo coeficiente de partição octanol/água e altas solubilidades em água, preferindo assim o ambiente aquático quando liberados, resultando em uma preocupação, do ponto de vista da exposição humana (via água potável) e toxicidade aquática (QIN *et al.*, 2010; ZHU; KANNAN, 2020). As características químicas e propriedades físico-químicas da melamina são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características químicas e propriedades físico-químicas do CEC melamina (MEL).

<b>IUPAC ID</b>	1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine
<b>CAS</b>	108-78-1
<b>Fórmula química</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>
<b>Massa molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	126,12
<b>Ponto de Fusão (experimental) (°C)</b>	< 250
<b>Ponto de ebulição (previsto) (°C)</b>	557,5 ± 33
<b>Densidade (experimental) (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,573
<b>pKa (previsto)</b>	5,39 ± 0,10
<b>LogKow</b>	-1,37
<b>Área de superfície polar topológica (Å<sup>2</sup>)</b>	117
<b>Solubilidade em água em 25 °C (g L<sup>-1</sup>)</b>	3,24
<b>Remoção em estação de tratamento de águas residuais (%)</b>	1,85
<b>Adsorção em lodo (%)</b>	1,75
<b>Biodegradação (%)</b>	0,09

Fonte: (SCIFINDER, [s. d.]; ZHU; KANNAN, 2020).

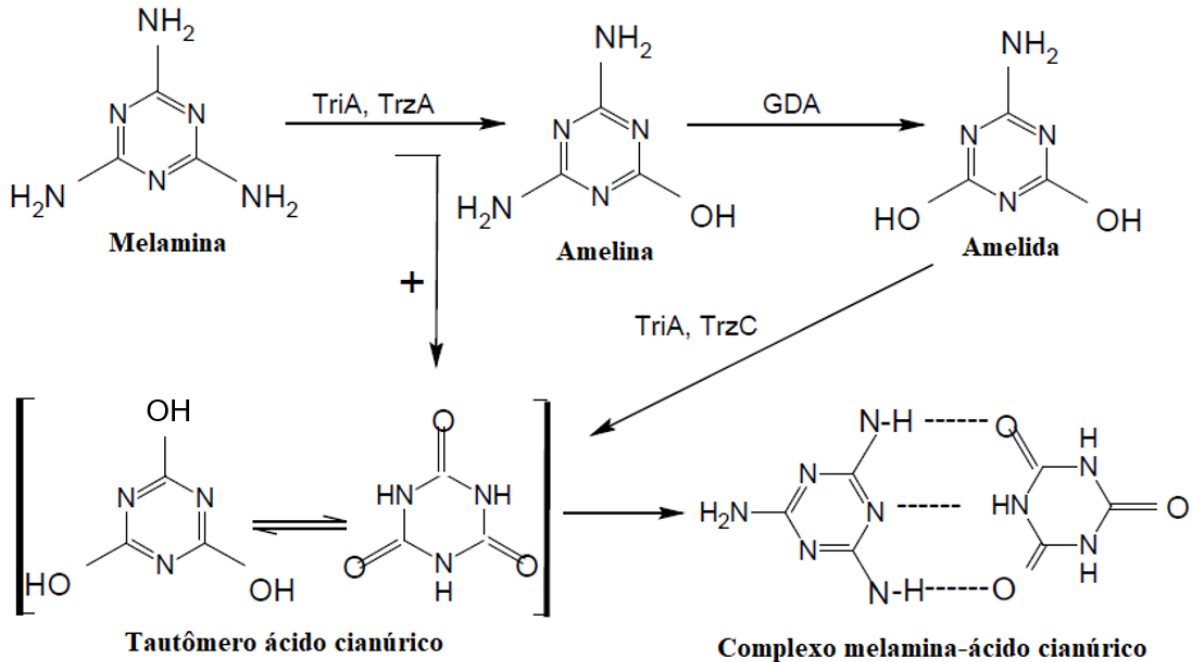
O ácido cianúrico é o principal derivado da melamina e é usado em alvejantes, desinfetantes e sanitizantes. Além disso, sistemas de água recreativa, como piscinas, spas, banheiras de hidromassagem são frequentemente tratados com ácido cianúrico a fim de

estabilizar o cloro. Já a amelina e amelida são intermediários formados a partir da hidrólise da melamina e estão presentes como impurezas em formulações de melamina. A produção anual global de melamina e ácido cianúrico foi de mais de 2 milhões de toneladas no início dos anos 2000 e seu uso acaba levando a sua ocorrência no meio ambiente (ZHU; KANNAN, 2020).

Apesar de haver limitada informação sobre a presença de melamina em águas superficiais, sua ocorrência e de seus derivados no ar interno, poeira interna, solo, sedimentos e lodo já é conhecida. O estudo de Zhu e Kannan (2020) encontrou melamina e seus derivados (amelina, ammelida e ácido cianúrico) em amostras de água coletadas no estado de New York, USA, incluindo água de rio, lago, mar, torneira, chuva, irrigação, residual, de piscina e em água engarrafada em concentrações de  $\mu\text{g}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ , cujos locais correspondem a alta urbanização. Um estudo do Japão relatou a ocorrência de melamina em água de rio em concentrações na faixa de  $< 100$  a  $7600 \text{ ng L}^{-1}$ . Concentrações de melamina e seus derivados da ordem de  $1,5 \times 10^7$  a  $98 \text{ ng L}^{-1}$  foram encontradas em diferentes amostras de água da China. A melamina e o ácido cianúrico foram reconhecidos como CECs em 2010 (ZHU; KANNAN, 2020).

A melamina e o ácido cianúrico foram relatados como possuidores de baixa toxicidade para organismos aquáticos, como peixes, algas e camarões (ZHU; KANNAN, 2020). No entanto, quando a melamina é combinada com seu derivado ácido cianúrico por meio da mediação da microbiota intestinal é capaz de formar cristais insolúveis, já relatados em animais de estimação, levando à insuficiência renal. A Figura 4 mostra a transformação da melamina em seus derivados pela ação de enzimas da microbiota intestinal. Assim, o consumo contínuo de melamina em baixa dose também pode levar a urolitíase e nefrolitíase, plasticidade sináptica do hipocampo e memória espacial (NDIKUBWIMANA, 2015).

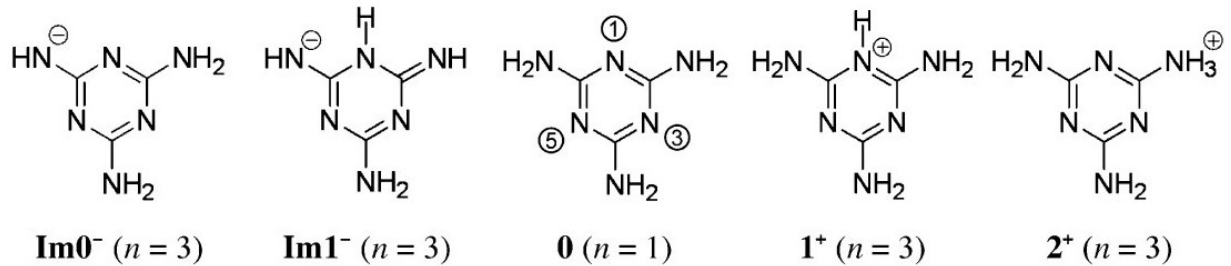
Figura 4 - Combinação da melamina com seu produto derivado ácido cianúrico forma um complexo cristalino insolúvel de melamina-ácido cianúrico que pode causar insuficiência renal. Esta figura também mostra a mediação da microbiota intestinal da conversão enzimática de melamina em ácido cianúrico.



Fonte: Adaptada (NDIKUBWIMANA, 2015).

A melamina existe predominantemente como uma forma amino, que é bastante simétrica, mostrada em **0** na Figura 5. A primeira protonação pode ocorrer em um dos três nitrogênios equivalentes no anel de triazina (N1, N3 ou N5) para formar **1<sup>+</sup>** ou em um dos três grupos de amina equivalentes (N2, N4 ou N6) para formar **2<sup>+</sup>**. Como a protonação em qualquer um dos três locais diferentes resulta no mesmo tautômero, pode-se dizer que os tautômeros **1<sup>+</sup>** e **2<sup>+</sup>** têm uma degenerescência de 3 vezes ( $n = 3$ ). A desprotonação da melamina pode ocorrer em um dos três grupos amino equivalentes para formar **Im0<sup>-</sup>** (forma imino) e uma transferência subsequente de prótons, pode formar **Im1<sup>-</sup>**. Ambos os tautômeros têm uma degenerescência de 3 vezes (JANG *et al.*, 2009). De acordo com o valor de pKa mostrado na Tabela 2, a protonação ocorre em  $\text{pH} < \text{pKa}$  e a desprotonação em  $\text{pH} > \text{pKa}$ . Assim, a proporção de cada espécie depende do valor de pH da solução, sendo a forma **0** predominante em pH neutro.

Figura 5 - Tautômeros de ácidos e bases conjugados da melamina. O nome de cada composto designa a carga molecular (-1, 0 ou 1) e o número de átomos aos quais os prótons não-amino estão ligados. A degenerescência (n) denota a simetria de cada tautômero.



Fonte: (JANG *et al.*, 2009).

A degradação da melamina leva a formação de ácido cianúrico, contribuindo para um aumento da toxicidade. Em caso de uma completa mineralização, resulta na liberação de amônio, que pode se acumular no meio e na presença de oxigênio e microrganismos nitrificantes, pode ser oxidado a nitrato (MAURINO *et al.*, 2016; PIAI *et al.*, 2021; PREVOT *et al.*, 2020). O excesso de nitrato no meio ambiente gera problemas como eutrofização, aumento do crescimento de fitoplâncton, diminuição do oxigênio dissolvido, aumento da turbidez da água, mudanças na biodiversidade e até mesmo desequilíbrio no funcionamento do ecossistema (BANU; MEENAKSHI, 2017; BANU; KARTHIKEYAN; MEENAKSHI, 2021; MAHMUD *et al.*, 2020; SULAIMAN *et al.*, 2014). Por conseguinte, a adsorção ganha destaque quando outras tecnologias não são efetivamente capazes de remover alguns CECs ou geram espécies ainda tóxicas, como é o caso da melamina.

## 2.2 MATERIAIS ADSORVENTES

O sucesso ou falha de uma operação de adsorção depende do sólido empregado como adsorvente. Não existe um único material adsorvente eficaz para todas as aplicações. No entanto, um bom material adsorvente apresenta um balanço entre as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, estabilidade química e térmica, resistência mecânica, alta área superficial, grande volume de poros, grupos funcionais na superfície, potencial de renovação, alta capacidade de adsorção, alta taxa de adsorção e deve ser não tóxico. Assim, ao longo dos anos, diversos materiais foram estudados, desenvolvidos e utilizados como adsorventes para purificação de águas contaminadas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DOTTO; MCKAY, 2020; SINGH *et al.*, 2018). Ainda, o desenvolvimento de um material adsorvente deve ser vinculado ao processo em que o material será utilizado (RODRIGUES, 2020).

O carvão ativado é conhecido como adsorvente universal para a fase líquida. Nos processos industriais é utilizado para a remoção de impurezas de gases e líquidos, separação de gases, controle de emissão de escapamentos de veículos, recuperação de solventes, suporte de catalisador e em processos de purificação de águas. Seu enorme emprego ocorre em razão de sua alta área superficial (até cerca de  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e porosidade (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DO, 1998; FERNÁNDEZ-REYES *et al.*, 2019; ROQUE-MALHERBE, 2018; ROUQUEROL *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984; SINGH *et al.*, 2018; WORCH, 2012). A natureza química do carvão ativado é bastante heterogênea, depende da fonte de carbono e da forma de ativação. As matérias-primas mais comuns são carvão vegetal, madeira, turfa, hulha, linhito, antracito, coque de petróleo, resíduos como cascas e serragem e resíduos plásticos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DO, 1998; FERNÁNDEZ-REYES *et al.*, 2019; ROQUE-MALHERBE, 2018; ROUQUEROL *et al.*, 2014; RUTHVEN, 1984; WORCH, 2012)

Nos últimos anos, o foco da pesquisa tem sido voltado para a configuração e o desenvolvimento de novas matrizes de adsorção. Adsorventes de baixo custo têm ganhado crescente interesse, impulsionado pelo rápido crescimento industrial e acompanhado pelo aumento da contaminação ambiental. Materiais naturais, bem como resíduos de processos agrícolas e industriais, estão disponíveis como potenciais adsorventes de baixo custo (WORCH, 2012). Além desses, materiais compósitos também vêm sendo estudados e desenvolvidos, de modo que combinam as características de seus constituintes e sua união gera características ainda mais interessantes (FERNÁNDEZ-REYES *et al.*, 2019).

Dentre os adsorventes naturais e de baixo custo, destacam-se minerais de argila, como bentonita e caulinita. Tais argilas, apresentam alta capacidade de sorção, alta estabilidade química e mecânica e grande área superficial. Sua estrutura mineral apresenta carga líquida negativa, sendo capazes de adsorver espécies carregadas positivamente, como cátions de metais e corantes orgânicos (FERNÁNDEZ-REYES *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2018; WORCH, 2012).

Já dentre os adsorventes de baixo custo a partir de resíduos, compreendendo alternativas ecológicas, destacam-se resíduos agrícolas e industriais em pó, quitosana, quitina, fungos, bactérias e algas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Fungos e leveduras mortos e vivos são capazes de captar elementos tóxicos de forma intracelular e extracelular, em razão de sua parede celular, composta de polissacarídeos

e proteínas. Bactérias também são capazes de fornecer matrizes de adsorção uma vez que são um subproduto de operações industriais ou podem ser produzidas em larga escala sendo capazes de crescer sob diferentes condições ambientais. Também apresentam polissacarídeos que fornecem grupos amina, carboxila, fosfato e sulfato para a biossorção de moléculas. As algas estão prontamente disponíveis em mares e oceanos em grandes quantidades. A biossorção está relacionada com a composição da parede celular que também é composta de polissacarídeos como manana, xilana, alginato, quitina e proteínas (SINGH *et al.*, 2018). A quitina é o principal componente do exoesqueleto de crustáceos, cutícula de insetos e parede celular de microrganismos. Sua desacetilação resulta na formação de quitosana, ainda mais promissora para adsorção (SINGH *et al.*, 2018).

Ainda, dentre os adsorventes de baixo custo a partir de resíduos de processos agrícolas e industriais estão materiais descartados que encontram escassas aplicações. Compreendem cascas de frutas e vegetais como casca de laranja, limão, coco, banana, arroz, farelo de trigo, cobertura de sementes, entre outros que podem ser usados como adsorventes após algum processamento. Resíduos agrícolas são compostos principalmente de lignina, celulose e hemiceluloses, apresentam grupos funcionais como álcool, fenol, aldeído, carboxila e cetona. Resíduos industriais estão disponíveis localmente em grandes quantidades, constituem fontes renováveis e são uma alternativa barata. Compreendem resíduos de chás, café, azeite, cinzas, escória de alto forno, entre outros (SINGH *et al.*, 2018).

Nessa perspectiva, polímeros naturais como polissacarídeos também vêm sendo desenvolvidos na tentativa de substituir os atuais materiais empregados na remoção de CECs de meios aquosos (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Eles apresentam uma alternativa pois além do baixo custo e biodegradabilidade, são muito abundantes, altamente disponíveis, não-tóxicos, biocompatíveis, hidrofílicos e fazem parte de resíduos agrícolas e industriais (DAVE; GOR, 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Esses materiais apresentam vários grupos funcionais, permitem uma grande variedade de modificações (funcionalização, reticulação e polimerização). A modificação pode melhorar o desempenho de polissacarídeos para sua aplicação como adsorventes. No entanto, o desempenho da adsorção pode ser limitado pela baixa área superficial, resultando em baixas capacidades de adsorção (TAN *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015).

Ademais, têm-se a possibilidade de se produzir estruturas híbridas utilizando polissacarídeos. Eles podem dar origem a estruturas tridimensionais interessantes como



hidrogéis a partir da reticulação de suas cadeias (ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Esses materiais estão surgindo como adsorventes eficientes para o tratamento de diferentes contaminantes aquosos. Eles são capazes de reter um grande volume de solução aquosa e de fluidos no estado de equilíbrio sem se dissolver. Possibilitam também grande flexibilidade de uso devido a rápida cinética de dilatação e de difusão, modificação de características superficiais como carga e funcionalidade, apresentam grande área superficial, estrutura de poros controlável e propriedades ácido/base interessantes. Assim, permitem eficiência na remoção de moléculas orgânicas e inorgânicas (DAVE; GOR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019).

Portanto, a síntese de novos materiais com propriedades específicas para sua aplicação na adsorção de CECs é uma área de pesquisa permanente. A rota de síntese e a matéria-prima determinam as propriedades químicas e físicas do material adsorvente. Essas propriedades podem ser adaptadas para uma aplicação específica. Ademais, a química da superfície pode ser modificada usando tratamentos térmicos, tratamentos químicos com ácidos, bases, ozônio, gases reativos e surfactantes, impregnação com espécies orgânicas e inorgânicas, modificação biológica, tratamentos com plasma, microondas e ultrassom, que oferecem várias possibilidades para a obtenção de novos materiais adsorventes (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

### 2.3 POLISSACARÍDEOS

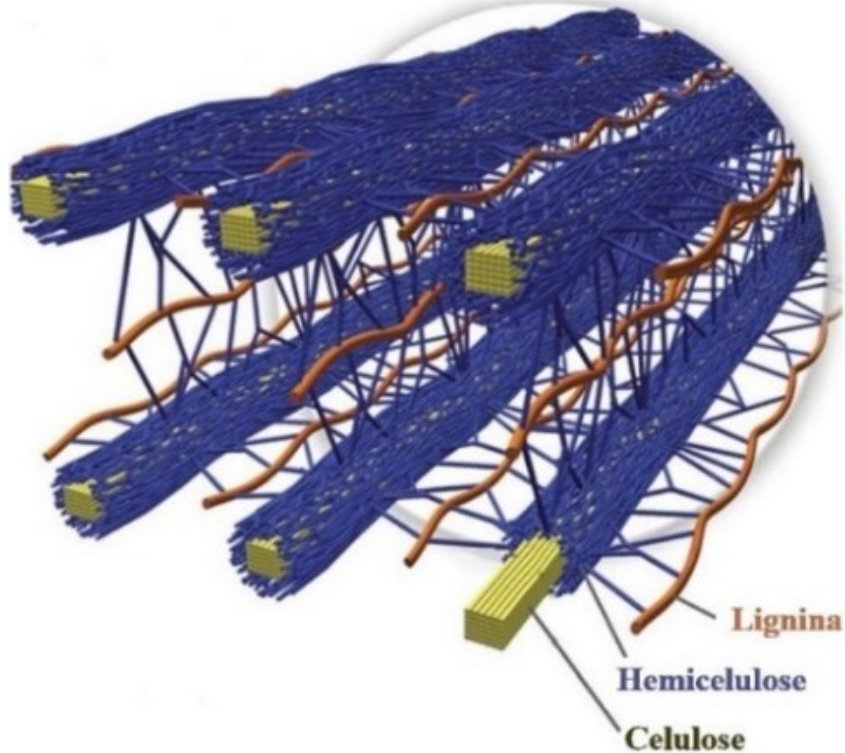
As principais classes de polímeros naturais são polissacarídeos (constituídos por açúcares), proteínas (constituídas por aminoácidos) e ácidos nucleicos (constituídos por nucleotídeos). Os polissacarídeos são biopolímeros estáveis e muito abundantes, sendo assim de baixo custo (DAVE; GOR, 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). São compostos de monossacarídeos ligados por ligações glicosídicas e estão presentes em plantas, animais, algas e microrganismos (VILELA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Apresentam propriedades biológicas e químicas como não-toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, hidrofiliabilidade, polifuncionalidade, alta reatividade química, quiralidade, quelação e capacidade de adsorção (DAVE; GOR, 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015).

Considerando-se a origem vegetal, estima-se que 5 bilhões de toneladas de resíduos de biomassa são produzidos globalmente pelo setor agrícola a cada ano. Tais resíduos são despejados em locais para se decompor ou são queimados. No entanto, sabe-se que o despejo desses resíduos requer espaço e a que sua queima gera dióxido de carbono desnecessário (GORDOBIL *et al.*, 2014; KUMAR; SHARMA; SINGH, 2017; NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). Assim, esse desperdício pode ser transformado em algo útil e lucrativo, uma vez que apresentam valor energético e são uma fonte a partir da qual, materiais de origem biológica podem ser desenvolvidos. Nesse sentido, esses resíduos podem ser convertidos em combustíveis, produtos químicos ou açúcares, sendo uma alternativa mais verde e uma maneira de prolongar o ciclo de vida das plantações (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

Deste modo, polissacarídeos são uma alternativa interessante e atraente para a produção de materiais sustentáveis como materiais adsorventes. A possibilidade de produção de adsorventes a partir dessa biomassa ocorre devido principalmente as suas características como: alta hidrofiliabilidade, presença de grupos funcionais (base para modificação), alta reatividade química, estrutura flexível da cadeia polimérica e capacidade de realizar interações físicas e químicas com uma variedade de moléculas (DAVE; GOR, 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; VILELA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Assim, são biomassas importantes quando se busca o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo a partir de resíduos agrícolas e industriais (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; SINGH *et al.*, 2018; VILELA *et al.*, 2018).

A biomassa lignocelulósica é um material vegetal derivado de plantas como madeiras duras, madeiras macias e gramíneas. Os componentes químicos que constituem majoritariamente esse material são celulose (em geral 45-55%), hemiceluloses (em geral 25-35%) e lignina (em geral 20-30%), presentes na parede celular de plantas, como ilustra a Figura 6 (DEUTSCHMANN; DEKKER, 2012; HEINZE; LIEBERT, 2012; NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018; PETZOLD-WELCKE *et al.*, 2014; VEGA *et al.*, 2012). No entanto, a quantidade de cada componente varia em espécies diferentes e com a idade da planta. Celulose, hemicelulose e lignina são mantidas juntas por uma combinação de ligações covalentes e de hidrogênio (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

Figura 6 - Ilustração da biomassa lignocelulósica.

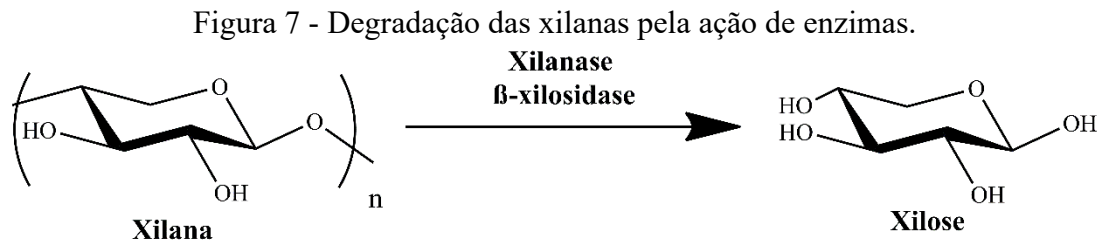


Fonte: Adaptada (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

As hemiceluloses apresentam composição heterogênea de acordo com o tipo de planta e seu processo de extração. Elas são amorfas, ramificadas e têm cadeias menores quando comparadas a celulose (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). São classificadas em xilanas (unidades de xilose ligadas em  $\beta$ -1,4) mananas (unidades de manose ligadas em  $\beta$ -1,4), arabinanas (unidades de arabinose ligadas em  $\alpha$ -1,5) e galactanas (unidades de galactose ligadas em  $\beta$ -1,3) (HEINZE; LIEBERT, 2012; SILVA *et al.*, 2012). Outros constituintes que compõem parte da biomassa vegetal, mas em menor parte são proteínas e óleos (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

As xilanas são o principal componente hemicelulósico, o segundo polissacarídeo vegetal mais abundante após a celulose e o terceiro mais abundante no geral (BAJPAI, 2014; DEUTSCHMANN; DEKKER, 2012; NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018; RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019). As fontes mais potenciais de xilanas incluem culturas agrícolas como palha, cana-de-açúcar, talos e sabugos de milho, sorgo e cascas da produção de amido, bem como resíduos florestais e polpas de madeiras. O método mais comum para extrair a xilana é a extração alcalina (GORDOBIL *et al.*, 2014; HEINZE; LIEBERT, 2012; SILVA *et al.*, 2012). Sua degradação ocorre pela ação das

enzimas hidrolíticas xilanases e  $\beta$ -xilosidases formando xilose, como mostrado na Figura 7. Essas enzimas são produzidas por bactérias, fungos, algas, protozoários, artrópodes e gastrópodes (SILVA *et al.*, 2012).

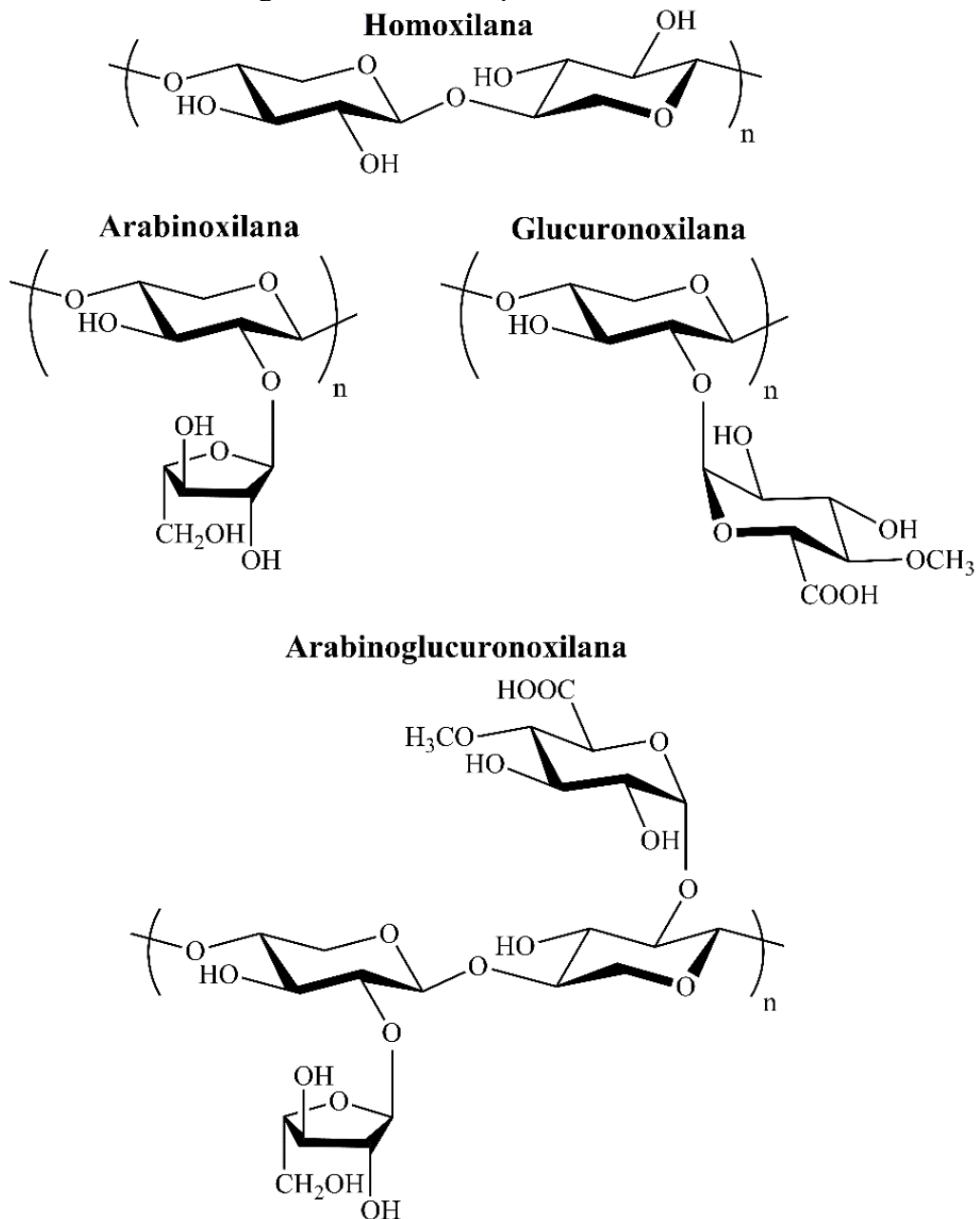


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A diversidade estrutural e a complexidade das xilanas são dependentes da fonte botânica. Elas podem ser substituídas, contendo ramificações com resíduos arabinosil, glucuronosil e (arabino)glucuronosil, dependendo também do método de extração. Assim, resultando em subcategorias chamadas homoxilana, arabinoxilana, glucuronoxilana e arabinoglucuronoxilana (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

Homoxilana consiste apenas em resíduos de xilose, que podem ser lineares ou ramificados e só são encontradas em plantas marinhas e algas. Arabinoxilana consiste em resíduos de xilose substituídos por arabinose podendo também ser parcialmente acetiladas, são mono ou dissustituídas (posições 2 e/ou 3) e são encontradas mais comumente em grãos de cereais. Glucuronoxilana consiste em resíduos de xilose, substituídos a cada 10 unidades por ácido metil-glucurônico ou ácido glucurônico, podendo também ser parcialmente acetiladas (posições 2 e/ou 3) e são encontradas em madeiras duras. Arabinoglucuronoxilana consiste em resíduos de xilose substituídos por arabinose (1 a cada 5-12 xilose) e ácido glucurônico (1 a cada 5-6 xilose) ligados nas posições 2 e 3, respectivamente. Não foram encontrados relatos de substituição de arabinose e ácido glucurônico na mesma unidade de xilose. Ainda, ácido cumárico ou ferúlico pode estar ligado aos resíduos de arabinose na posição 5 através de ligação éster (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). A Figura 8 mostra uma representação das estruturas das diferentes subcategorias de xilanas.

Figura 8 - Estruturas químicas das xilanas.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Por conseguinte, as xilanas estão disponíveis em grandes quantidades, além de ser subproduto das indústrias florestal, madeireira, agrícola e de papel e celulose (HEINZE; LIEBERT, 2012). Elas têm sido estudadas para produzir filmes para embalar alimentos, como possível emulsificante e estabilizador de espuma na indústria de alimentos, como transportadora de fármacos para posterior liberação controlada e como adesivo e aditivo em plásticos. Ainda, vêm-se estudando-a para possível fabricação de papel e, como sua hidrólise resulta em xilose, ela pode posteriormente ser convertida em etanol (SILVA *et al.*, 2012).

Além dos diversos usos mencionados para a xilana, ela também apresenta potencial de uso como adsorvente a partir de modificações (ŠIMKOVIC *et al.*, 2011, 2014).

No entanto, apesar das diversas vantagens do uso de polissacarídeos como xilana, problemas em relação a sua aplicação como adsorventes podem ocorrer em relação a solubilidade ou solubilidade parcial em meios aquosos e/ou ácidos. Assim, a xilana, por exemplo, não pode ser usada como adsorvente devido a sua solubilidade em água, exceto após modificações (funcionalização, reticulação e polimerização) a fim de preparar derivados insolúveis. Deste modo, polissacarídeos podem dar origem a superestruturas interessantes como géis, resinas, membranas, fibras ou até serem utilizados em materiais compósitos e híbridos (YANG *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015).

Hidrogéis à base de polissacarídeos podem ser preparados pela adição de um agente de reticulação, que introduz interligações entre macromoléculas de polissacarídeos. A hidrofiliabilidade do polímero e o grau de reticulação controlam as propriedades de adsorção desses materiais (ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015). Assim, a difusão de moléculas na matriz polimérica se torna mais lenta à medida que a densidade de reticulação aumenta, pois a reticulação diminui a flexibilidade da cadeia e os sítios de ligação, reduzindo a acessibilidade a grupos funcionais, conseqüentemente diminuindo a eficiência da adsorção (SINHA; CHAKMA, 2019; TAN *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015).

No entanto, essa perda de eficiência da adsorção pode ser necessária para garantir a estabilidade do material. Contudo, pode-se minimizar este efeito mantendo o grau de reticulação o mais baixo possível e pela adição de grupos funcionais na rede polimérica a fim de aumentar a quantidade de sítios de adsorção ou de ligação, disponíveis para interações com moléculas contaminantes (CUMPSTEY, 2013; PETZOLD-WELCKE *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2015; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015).

Nesse sentido, materiais à base de xilana para remoção de moléculas de águas residuais ainda são pouco estudados, sendo um caminho promissor para a produção de novos materiais com propriedades específicas dependendo do grau de funcionalização e reticulação (LIU, X. *et al.*, 2018; PETZOLD-WELCKE *et al.*, 2014). Portanto, o emprego de derivados de polissacarídeos em adsorção pode ser um produto de baixo custo e uma ferramenta útil para proteger o ambiente, uma vez que adsorventes eficientes, baratos, reutilizáveis e ecologicamente corretos são necessários e devem ser testados com efluentes industriais reais (SINGH *et al.*, 2018; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015).

## 2.4 HIDROGÉIS

Hidrogéis são redes poliméricas reticuladas tridimensionais, as quais caracterizam-se por ser insolúveis, hidrofílicas e apresentam capacidade de absorver um grande volume de solução aquosa e de fluidos em suas redes tridimensionais. Essas redes podem ser projetadas ou moldadas em vários tamanhos e formas. Os hidrogéis têm atraído a atenção de muitos pesquisadores em diferentes campos de estudo em virtude de seu potencial de aplicação em áreas como biomédica, engenharia, alimentos, agrícola e ambiental (DAVE; GOR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019). Eles podem ser funcionalizados, despertando ainda mais interesse pela possibilidade de fabricação de hidrogéis inteligentes (com resposta à pH, temperatura, luz e magnetização), hidrogéis de alta resistência, hidrogéis autorreparáveis e hidrogéis com memória de forma (LIU, X. *et al.*, 2018).

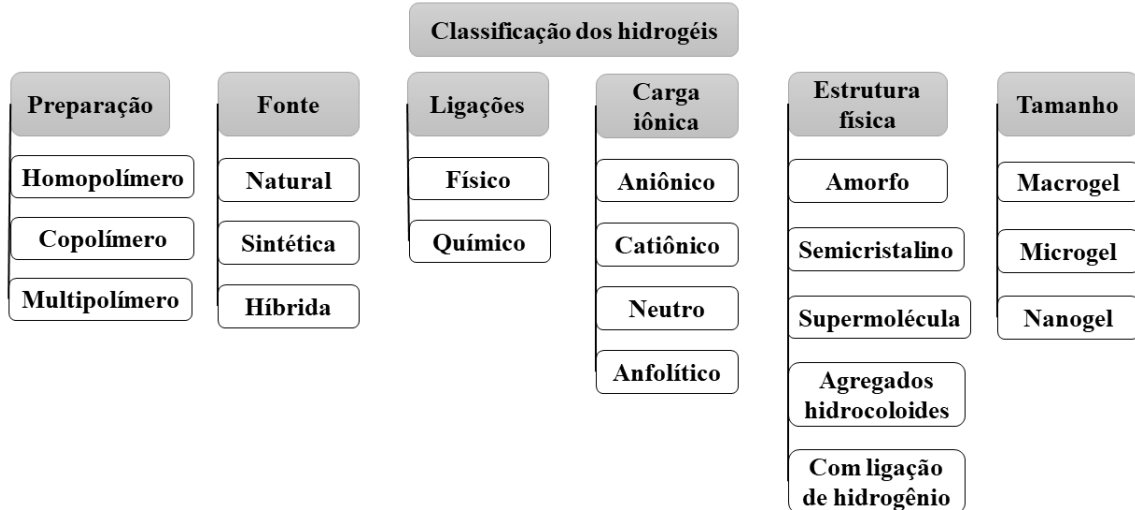
Em aplicações ambientais, hidrogéis têm sido desenvolvidos e utilizados no tratamento de águas residuais. Suas redes poliméricas e a possibilidade de alteração de grupos funcionais permitem eficiência de remoção de moléculas orgânicas e inorgânicas como corantes, íons metálicos, pesticidas e fármacos (DAVE; GOR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019). Devido as suas características físico-químicas, hidrogéis são considerados materiais inteligentes para remediação de águas e há um crescente interesse no desenvolvimento e projeto de novos hidrogéis para remediação de águas (MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019).

Os polímeros de um hidrogel podem ser hidrofílicos e hidrofóbicos. A parte hidrofílica faz com que o hidrogel inche e a parte hidrofóbica controla a taxa de inchamento e as propriedades mecânicas. Assim, o inchamento e o desinchamento de um hidrogel pode ser definido modificando a proporção de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos (MAHINROOSTA *et al.*, 2018). A quantidade de água que um hidrogel absorve decorre da pressão osmótica induzida pelo estímulo e a força de restauração elástica da rede polimérica. Deste modo, quando essas forças se contrabalancearem, um estado de equilíbrio de inchamento será alcançado pelo hidrogel (FEKSA *et al.*, 2018). Sua hidratação começa pelos grupos hidrofílicos e à medida que a rede aumenta, a água entra com contato com grupos hidrofóbicos (DAVE; GOR, 2018; NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018).

Existem várias maneiras de classificar os hidrogéis. Dentre essas, hidrogéis são classificados de acordo com a preparação, em relação a fonte, de acordo com os tipos de interações existentes entre as cadeias, em termos de cargas iônicas, de acordo com a estrutura

física das redes e em relação ao tamanho. A Figura 9 apresenta tal classificação (FEKSA *et al.*, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018).

Figura 9 - Classificação dos hidrogéis de acordo com diferentes características.



Fonte: Adaptada (MAHINROOSTA *et al.*, 2018).

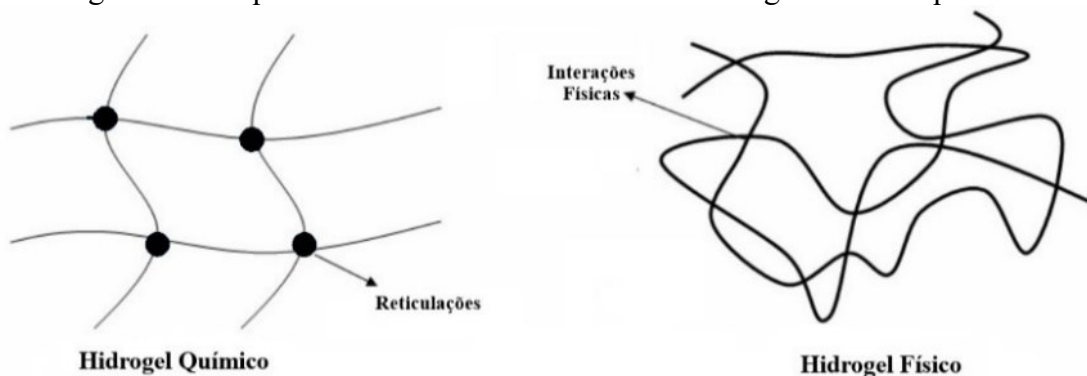
A estrutura básica de um hidrogel é constituída geralmente por monômero, reticulante, comonômero ou polímero e solvente e de acordo com esses, a composição do hidrogel será diferente. As unidades monoméricas e poliméricas podem ser naturais e sintéticas (MAHINROOSTA *et al.*, 2018). Polímeros naturais como quitosana, alginato, celulose, gelatina, colágeno, dextrana e ácido hialurônico estão entre os mais comumente empregados na preparação de hidrogéis. Em relação aos polímeros sintéticos, os mais comuns são metacrilatos, ácido metacrílico, *N*-vinil-2-pirrolidona, *N*-isopropilacrilamida, acetato de vinil, ácido acrílico, etilenoglicol e poli(etileno glicol) (DAVE; GOR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019). Hidrogéis sintetizados a partir de polissacarídeos naturais apresentam vantagens como biodegradabilidade e disponibilidade sobre materiais sintéticos. No entanto, eles podem não apresentar propriedades mecânicas adequadas. Assim, a síntese de hidrogéis com misturas de polímeros sintéticos e biopolímeros compreende uma estratégia para aperfeiçoar tais materiais (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019).

O ácido acrílico, empregado na fabricação de hidrogéis, geralmente não é persistente no meio ambiente em razão de sua reatividade. Uma combinação de mecanismos como biodegradação, oxidação e volatilização é capaz de dispersá-lo. Quando em repouso, ele dimeriza espontaneamente por um mecanismo iônico e não perigoso, podendo afetar seu desempenho em algumas aplicações (MERCK, [s. d.]).



Diferentes polímeros e monômeros são reticulados por meio de rotas químicas ou físicas que são capazes de produzir uma rede de gel tridimensional pela interação entre as cadeias, como mostra a Figura 10 (DAVE; GOR, 2018; NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). O comportamento e a densidade das reticulações interfere na capacidade de sorção do gel sintetizado e na sua conformação química. A reticulação proporciona maior resistência a temperaturas altas e a pHs baixos em comparação ao polímero de origem. No entanto, o aumento das reticulações e entrelaçamento das cadeias poliméricas pode causar diminuição dos locais de sorção (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016; DAVE; GOR, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019).

Figura 10 - Esquema ilustrativo das estruturas de hidrogéis físico e químico.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Nos hidrogéis reticulados quimicamente, as cadeias poliméricas são ligadas por ligações covalentes e nos reticulados fisicamente são as ligações não covalentes que impossibilitam sua dissolução. A síntese por rota química pode ser via reação de grupos funcionais, reações químicas de enxerto, polimerização por radicais livres e irradiação de alta energia. Já a síntese por rota física pode ser via cristalização, interações iônicas, ligação de hidrogênio ou interações hidrofóbicas. A Tabela 3 resume as principais características, vantagens e desvantagens de cada método (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016; DAVE; GOR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019).

Tabela 3 - Principais métodos envolvidos na preparação de hidrogéis.

(continua)

<b>Rota de síntese</b>	<b>Método</b>	<b>Característica</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
	<b>Cristalização</b>	Processos de congelamento e descongelamento; pode também ocorrer pela formação de estereocomplexo	Hidrogel resistente e altamente elástico; não faz uso de reticulantes; produção relativamente fácil	Uso de baixas temperaturas; estáveis por interações relativamente fracas entre cadeias poliméricas
	<b>Interações iônicas</b>	Capacidade do polieletrólito de reticular na presença de contraíons metálicos para formar hidrogel em pH fisiológico e em temperatura ambiente	Produção relativamente fácil; força adicional ao hidrogel devido a presença de metais; condições mais suaves de síntese como pH e temperatura	Metal é o reticulante; necessita combinação de ânions e cátions; estáveis por interações relativamente fracas entre cadeias poliméricas
<b>Física</b>	<b>Ligação de hidrogênio</b>	Interação é resultado da protonação de grupos ácido carboxílico formando complexos	Não faz uso de reticulantes; produção relativamente fácil; condições mais suaves de síntese como pH e temperatura	A capacidade de dilatação desses géis depende do pH da solução; estáveis por interações relativamente fracas entre cadeias poliméricas
	<b>Interações hidrofóbicas</b>	Polímeros anfifílicos de enxertos e de blocos tem capacidade de se auto-montar em meio aquoso para formar hidrogéis e micelas poliméricas, nas quais as partes hidrofóbicas dos polímeros são auto-montadas	Não faz uso de reticulantes; produção relativamente fácil; condições mais suaves de síntese como pH e temperatura;	Solventes orgânicos podem ser utilizados; estáveis por interações relativamente fracas entre cadeias poliméricas

Tabela 3 - Principais métodos envolvidos na preparação de hidrogéis.

			(conclusão)	
	<b>Reação de grupos funcionais</b>	Envolve reações de aldol, condensação ou adição, são reações de grupos funcionais como hidroxil, carboxílico e amino com uso de reticuladores	Preseça de grupos funcionais, boa resistência mecânica	Uso de reticulantes, condições rigorosas como temperatura alta e baixo pH
	<b>Reações químicas de enxerto</b>	Porções hidrofílicas são ligadas à unidade básica do hidrogel, envolve a criação de local de radical livre por um agente externo em uma unidade polimérica	Aumento do número de locais de sorção e consequente eficiência, maior polaridade da superfície e hidrofílicidade; podem ser immobilizados sobre uma matriz sólida que oferece vantagem de maior estabilidade e número de rotatividade, boa resistência mecânica	Uso de iniciadores e reticulantes
<b>Química</b>	<b>Polimerização por radicais livres</b>	Processo em três etapas: início da reação, propagação da cadeia polimérica e terminação com uso de iniciadores e reticulantes; envolve a formação de radicais livres por decomposição do iniciador	Diferentes composições, tamanhos e morfologias; iniciadores permitem contribuição de grupos funcionais, boa resistência mecânica	Uso de iniciadores e reticulantes
	<b>Irradiação de alta energia</b>	Uso de radiação gama, feixes de elétrons e radiação ultravioleta que induzem reticulação na cadeia polimérica insaturada (formação de radicais livres e em seguida ligação química entre moléculas)	Formação do hidrogel em etapa única, esterilização, geração zero de resíduos, pode ser realizada em temperaturas ambiente ou sub-ambiente, não requer aditivo para o início do processo de reticulação (iniciadores, reticuladores ou catalisadores), boa resistência mecânica	Densidade das ligações é determinada pela dose de irradiação e pela duração usada para iniciar a cinética da reação

Fonte: (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016; DAVE; GOR, 2018; MAHINROOSTA *et al.*, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019).

A rota de síntese química de polimerização por radicais livres é um processo em três etapas que compreende: iniciação, propagação e terminação. Na primeira etapa, espécies geradoras de radicais livres como persulfato e tetrametilenodiamina que se decompõe na presença de calor, luz, reação redox ou radiação gama ou ultravioleta, são usadas. Na segunda etapa, os radicais anteriormente formados reagem com o monômero e criam locais ativos para reagir com mais monômero. A última etapa envolve uma combinação do polímero para formar uma rede de reticulação pela ação de um reticulante, sendo a reação finalizada por reações de combinação, desproporção ou transferência (DAVE; GOR, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019). Hidrogéis preparados por polimerização por radicais livres geralmente envolvem polímeros hidrofílicos derivados de grupos polimerizáveis, além da polimerização de misturas de monômeros. Polímeros hidrofílicos naturais, sintéticos e semissintéticos são utilizados (AKHTAR; HANIF; RANJHA, 2016).

Os hidrogéis podem ser também modificados de modo a conferir melhores características para sua aplicação como adsorventes no tratamento de águas contaminadas. Dentre as modificações estudadas estão a oxidação da superfície, funcionalização, impregnação de óxidos metálicos de tamanho nano, carvão ativado, nanotubos de carbono, grafeno, sílica e nanopartículas magnéticas. Tais modificações podem ser empregadas a fim de melhorar a estabilidade química e térmica, resistência mecânica, eficiência, reusabilidade, porosidade e área superficial. O resultado são então compostos híbridos que combinam as características de seus diferentes componentes (DAVE; GOR, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019). O carvão ativado é um eficiente adsorvente já conhecido que pode servir muito bem a esses propósitos, mantendo a capacidade de adsorção elevada.

Por fim, a compreensão da operação de adsorção e do mecanismo de remoção de diferentes moléculas contaminantes por hidrogéis é fundamental de modo a aperfeiçoar e modificar as propriedades dos hidrogéis para tais aplicações. Contudo, em razão da composição complexa dos hidrogéis, a sorção de contaminantes é um fenômeno também complexo e assim faz-se necessário a compreensão dos parâmetros do processo. De acordo com os grupos funcionais dos hidrogéis, da química das moléculas a serem removidas e das condições utilizadas nos experimentos como pH, temperatura, tempo e força iônica, diferentes interações podem ocorrer (SINHA; CHAKMA, 2019).

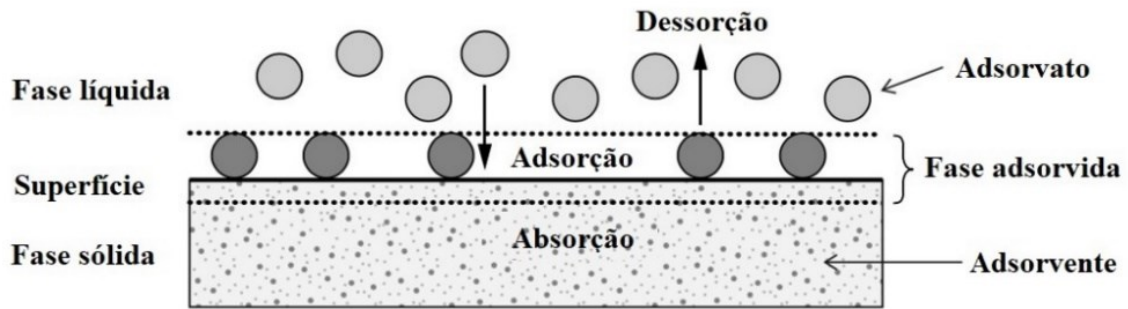
## 2.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma tecnologia viável para a purificação de água, ou seja, tanto como método de tratamento de água potável quanto para o tratamento de efluentes. Ela oferece vantagens como eficiência, versatilidade, facilidade de uso e baixo requerimento de energia em relação a outras técnicas (RANGABHASHIYAM; BALASUBRAMANIAN, 2019; SINGH *et al.*, 2018; VILELA *et al.*, 2018). Ainda, por ser incapaz de degradar as moléculas contaminantes, a adsorção não gera espécies ainda mais tóxicas. No entanto, após seu emprego, uma operação adicional para separação das fases sólida e líquida é fundamental. As opções incluem sedimentação, filtração, centrifugação ou separação magnética, caso um material magnético seja empregado em ensaios em batelada (GÓMEZ-PASTORA; BRINGAS; ORTIZ, 2014; LIU *et al.*, 2019; MOHAMMED *et al.*, 2017; XIONG *et al.*, 2018). Em geral, a efetividade de qualquer operação de adsorção depende do tipo de adsorvente empregado, das propriedades da molécula a ser removida e das condições de operação, configuração do processo, regeneração e disposição de resíduos. Assim, idealmente, o material adsorvente deve apresentar atributos específicos para atender às necessidades inerentes de cada aplicação (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2018).

O conceito de adsorção foi apresentado por Kayser em 1881 para explicar o aumento do número de moléculas de gás sobre superfícies sólidas (ROQUE-MALHERBE, 2018). A adsorção é uma operação de transferência de fase e pode ser definida como o aumento de espécies químicas presentes em uma fase fluida (gás ou líquido) na superfície de um sólido. A adsorção ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido como resultado das interações entre o material sólido e as moléculas da fase fluida, diminuindo a tensão superficial do sólido (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; ROUQUEROL *et al.*, 2014; WORCH, 2012).

Na adsorção, uma vez que ocorre o enriquecimento de uma substância de uma fase fluida na superfície de um sólido, o material sólido é nomeado adsorvente e as espécies adsorvidas são designadas adsorvato. A operação inversa a adsorção é definida como dessorção. Já o termo absorção compreende o aumento da substância da fase fluida para dentro do sólido e não apenas em sua superfície. Ainda, o termo sorção compreende as operações de adsorção e de absorção (ROQUE-MALHERBE, 2018; ROUQUEROL *et al.*, 2014; TIEN, 2019; WORCH, 2012). A Figura 11 a seguir, elucida esses termos.

Figura 11 - Ilustração dos termos básicos de sorção.



Fonte: Adaptada (WORCH, 2012).

A adsorção é determinada pelas interações entre as moléculas na fase fluida e o material sólido. De acordo com o tipo de interação, a adsorção será física ou química. Na adsorção química ou quimissorção ocorre ligação química (covalente ou iônica) entre moléculas de soluto da fase fluida e locais específicos da superfície sólida. Assim, a dessorção é difícil pois é uma operação irreversível de grande energia ( $> 41 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que ocorre em monocamada. Na adsorção física ou fisissorção interações intermoleculares (eletrostática, ligação de hidrogênio, forças de van der Waals ou dipolo-dipolo) ocorrem entre as moléculas na fase fluida e o material sólido. Assim, a dessorção é possível pois é uma operação reversível de baixas energias ( $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) que ocorre em multicamadas (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

A diferença básica entre a adsorção de um gás puro e a adsorção de uma solução líquida de um único soluto é que o primeiro é um sistema de adsorção de um único componente e o segundo de adsorção de soluto e solvente. Porém, como não é possível quantificar a adsorção desses separadamente, a operação é medida pela diminuição da concentração do soluto no solvente, devido a sua adsorção na fase sólida (TIEN, 2019). O aumento da concentração de um elemento específico na superfície sólida depende da dimensão da área interfacial e da estrutura de poros desse sólido (ROUQUEROL *et al.*, 2014; WORCH, 2012).

O aspecto fundamental para o êxito da adsorção é a escolha do material adsorvente. Um sólido capaz de adsorver uma grande quantidade de adsorvato, mas que apresenta uma cinética lenta, não é uma opção adequada, pois significa um longo tempo de residência, e conseqüentemente, baixo rendimento. No entanto, um sólido capaz de adsorver uma pequena quantidade de adsorvato com rápida cinética, também não é uma opção viável, pois para fornecer um rendimento razoável será necessária uma grande quantidade de sólido. Nesse

sentido, um adsorvente adequado é capaz de fornecer uma capacidade de adsorção elevada com cinética relativamente rápida. Para satisfazer tais requisitos, já que não existe um material ideal, o adsorvente deve apresentar equilíbrio entre as características: alta área superficial, grande rede de poros, baixo custo, estabilidade química e térmica, disponibilidade, fácil dessorção e reutilização (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DO, 1998).

Nesse sentido, um ponto a se considerar em adsorção é a regeneração de adsorventes esgotados a fim de determinar a viabilidade econômica do processo de purificação. Inerente ao uso de um material como adsorvente está o acúmulo gradual de adsorvatos em sua superfície, causando sua exaustão. Assim, a capacidade de adsorção do adsorvente em cada ciclo de regeneração decresce. Dentre os procedimentos de regeneração estão aquecimento, variação de pH, mudanças no meio para extração de adsorvato, reações químicas e degradação. A eficiência da dessorção e consequente regeneração varia substancialmente de acordo com a técnica empregada, com as condições operacionais e propriedades físico-químicas dos adsorventes e adsorvatos. Assim, a dessorção pode possibilitar a recuperação do adsorvato e sua posterior utilização. Ainda, o descarte final adequado de adsorventes após sua vida útil com vários ciclos de adsorção-dessorção é essencial para reduzir o impacto ambiental provocado pela geração de resíduos sólidos. A abordagem tradicional para o descarte de adsorventes esgotados inclui sua disposição em aterros sanitários ou sua incineração. No entanto, mais estudos são necessários para se traçar alternativas para a reutilização e descarte de adsorventes esgotados (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Os estudos de adsorção podem ser realizados em modo descontínuo e contínuo. O primeiro corresponde a experimentos de adsorção em batelada e em condições de laboratório que requerem muitos experimentos que são realizados simultaneamente. Tais estudos são realizados a fim de testar o desempenho adsorptivo de um novo material, estabelecer as condições ótimas de retenção de determinado adsorvato em um determinado adsorvente, estimar o tempo necessário para atingir o equilíbrio sob as condições experimentais e quantificar a capacidade total de adsorção de um adsorvente para remover certo adsorvato da fase aquosa. Operações em batelada raramente são aplicadas em processos industriais, mas em razão de sua simplicidade experimental, são adequadas para fins de laboratório. Além disso, em circunstâncias favoráveis, experimentos em batelada podem fornecer informações importantes sobre o sistema investigado e, por meio de correlações matemáticas, pode-se usar

essas informações para o escalonamento do processo. Nestes experimentos em modo descontínuo, uma pequena quantidade de adsorvente é misturada com uma solução aquosa contendo um determinado adsorvato, em frascos erlenmeyer tampados, sob agitação por um determinado período. Ao final do procedimento, o adsorvente é separado e a concentração do adsorvato estudado é determinada. Já os experimentos em modo contínuo como em colunas de laboratório se comparam bem com aqueles obtidos em colunas industriais. Neste tipo de experimento, uma solução afluenta se move através da coluna sendo exposta a porções frescas do material adsorvente. Para isso, a solução contendo do adsorvato é alimentada a uma vazão constante, ascendente ou descendente em uma coluna empacotada com uma quantidade limitada de adsorvente. A análise de alíquotas de efluentes coletadas em intervalos de tempo conhecidos permite obter o perfil da curva de ruptura (MAZUR *et al.*, 2018).

### **2.5.1 Fatores que influenciam na adsorção**

Operações de adsorção ocorrem pela combinação de inúmeros fatores. Em relação ao material adsorvente, sua dosagem afeta diretamente a adsorção de modo que a remoção do adsorvato geralmente aumenta com o aumento da massa de adsorvente. Isso ocorre pois com maior massa de sólido, há maior área superficial, maior porosidade e mais sítios de adsorção disponíveis. Ademais, de acordo com o adsorvato, os grupos funcionais do sólido podem contribuir ou não para o processo. Contudo, como o adsorvente representa custo, procura-se uma remoção efetiva associada a um mínimo de dosagem. Assim, o emprego de uma pequena dosagem de um material de baixo custo com grande capacidade de remoção, torna o processo acessível. Ainda, a situação ideal ocorre se o material for capaz de ser recuperado por processos simples e reutilizado (TIEN, 2019; WORCH, 2012).

A estrutura de poros de um material adsorvente é uma propriedade importante de modo que seu volume total e a distribuição de sua forma e tamanho indicam a capacidade de adsorção. A largura do poro, ou seja, a distância livre entre paredes opostas é especificada como tamanho de poro, os quais são divididos em microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm). Já o termo porosidade é definido como a razão entre o volume de poros (abertos e fechados) e o volume ocupado pelo sólido. Ainda, a rugosidade inclui toda irregularidade superficial que é mais larga que profunda (DO, 1998; ROQUE-MALHERBE, 2018; ROUQUEROL *et al.*, 2014).

A área superficial é um parâmetro de grande importância em adsorção, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície. A avaliação da extensão da superfície por um dado



método, seja esse, experimental ou teórico, sob condições estabelecidas, fornece a área superficial. Uma alta porosidade do material é um requisito para uma alta área superficial, pois proporciona uma grande superfície interna, formada pelas paredes dos poros. Em geral, quanto mais poros e mais finos os poros, maior será a área superficial interna. No entanto, uma certa parcela de poros maiores é capaz de permitir um transporte mais rápido de adsorvato para os sítios de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 2014; WORCH, 2012).

Em relação ao adsorvato, sua concentração inicial afeta diretamente a adsorção de modo que o aumento de sua concentração aumenta o número de colisões com o material adsorvente, logo, uma maior quantidade é adsorvida. Porém, este aumento na concentração de adsorvato é limitado pela dosagem, área superficial, porosidade e sítios do adsorvente, pois quando forem saturados, a remoção tende a diminuir. As características do adsorvato como solubilidade, tamanho da molécula, polaridade e acidez/basicidade também contribuem ou não para o processo, de acordo com o adsorvente empregado (NASCIMENTO *et al.*, 2014; TIEN, 2019).

Já quanto as condições de operação, o pH da solução influencia a adsorção de modo que afeta o grau de distribuição das espécies químicas. O ponto de carga zero (PZC, *Point of Zero Charge*) é o valor de pH no qual a carga líquida do adsorvente é zero. Para valores de pH abaixo do PZC, a carga é positiva e a adsorção de ânions é preferida e para valores de pH acima do PZC, a carga é negativa e a adsorção de cátions é preferida. Ainda, o pH determina o estado protonado ou deprotonado dos grupos funcionais do adsorvato. Assim, quando o valor de pH for igual ao pKa do soluto, tem-se metade das moléculas do adsorvato protonadas e metade desprotonadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SINHA; CHAKMA, 2019).

A temperatura é outra condição de operação que influencia a adsorção de modo que afeta principalmente a taxa de adsorção. O aumento da temperatura pode causar elevação da energia cinética, e assim, aumentar a flexibilidade das espécies de adsorvato e sua taxa de difusão para os poros do adsorvente, favorecendo a adsorção. A elevação da temperatura pode alterar a solubilidade do adsorvato, havendo também uma diminuição da viscosidade da solução (TIEN, 2019; WORCH, 2012).

Ademais, outro elemento dentre as condições de operação que afeta a adsorção é o tempo de permanência para alcançar a concentração desejada de adsorvato, ou seja, o tempo necessário para a transferência de massa do componente da fase fluida para o adsorvente. Ainda, a força iônica pode influenciar de modo que pode haver competição entre os íons e a molécula contaminante para os sítios de adsorção. Similarmente, a agitação do sistema pode

influenciar na adsorção, de modo que aumentando a agitação há uma diminuição na resistência da camada em volta da partícula adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

### 2.5.2 Planejamentos experimentais

Devido a variedade de fatores que apresentam influência em operações de adsorção, diferentes tipos de experimentos podem ser realizados. As variáveis que em princípio influenciam o processo são chamadas de fatores, os valores assumidos por elas são chamados de níveis e a propriedade de interesse é chamada de resposta. Assim, realizam-se experimentos multivariados com diferentes níveis dos fatores e verificam-se como esses influenciam na resposta. Em experimentos convencionais, a alteração dos fatores é realizada uma de cada vez. Em planejamentos experimentais, os fatores variam simultaneamente, sendo possível verificar a influência dos níveis de um fator nos níveis do outro, pois o valor ideal para um deles pode depender do valor do outro. Esse comportamento de interação entre os fatores ocorre com muita frequência. São raras as situações em que a atuação de dois fatores ocorre de forma realmente independente (NASCIMENTO *et al.*, 2014; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Assim, o uso de planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos permite extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, realizando um número mínimo de experimentos e assim minimizando o trabalho necessário, diminuindo custos e melhorando a qualidade do produto resultante. Um bom planejamento experimental compreende em projetar um experimento a fim de fornecer exatamente o tipo de informação que está sendo procurada (HAIR *et al.*, 2009; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Ao começar a planejar experimentos, o conhecimento talvez possa estar limitado a uma pequena experiência prática ou a alguma informação bibliográfica. Nessas situações, o ideal a ser feito é realizar uma triagem a fim de descartar as variáveis não significativas, não perdendo mais tempo e nem dinheiro com elas. Então, o uso de planejamentos fatoriais fracionados atende a este propósito, sendo extremamente econômicos e podem ser usados para estudar dezenas de fatores de uma só vez. Já os planejamentos fatoriais completos permitem uma maior avaliação das interações sem confundimento entre elas, sendo mais adequados quando o número de fatores é pequeno. Assim, é possível a observação dos fatores significativos e a avaliação do efeito sobre a resposta de interesse, assim como as possíveis interações dos fatores entre si (HAIR *et al.*, 2009; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Os

experimentos do tipo fatorial são planejamentos experimentais de primeira ordem (FERREIRA *et al.*, 2004).

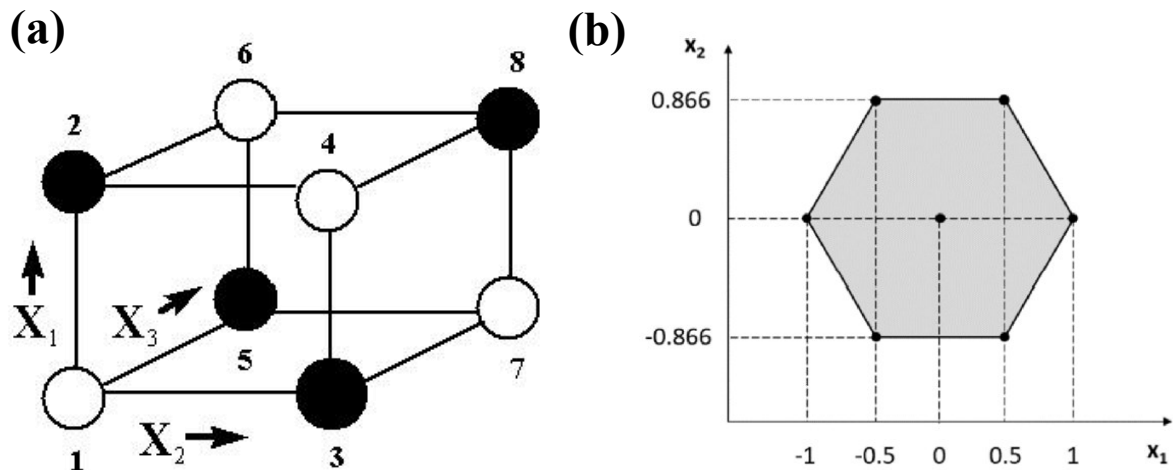
Posteriormente, a fim de obter uma descrição mais detalhada, ou seja, obter modelos mais sofisticados, pode-se utilizar a modelagem por mínimos quadrados. Assim, quando o objetivo principal é otimizar o sistema, ou seja, maximizar ou minimizar alguma resposta, uma técnica conveniente é a metodologia de superfície de resposta (*Response Surface Methodology*, RSM). Portanto, é possível realizar inferências sobre as variáveis por meio de um modelo de regressão e descobrir quais os níveis dos fatores estudados que produzem a maior ou menor resposta, de acordo com o que é desejado. Tais experimentos são planejamentos experimentais de segunda ordem. Por fim, deve-se realizar a avaliação do ajuste do modelo e verificar se ele é realmente adequado ao sistema que se está querendo descrever. Então, conclusões podem ser extraídas. Assim, os planejamentos experimentais são ferramentas poderosas, com as quais vários objetivos específicos podem ser alcançados (FERREIRA *et al.*, 2004; HAIR *et al.*, 2009; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

O planejamento experimental de primeira ordem mais popular é o fatorial completo (ou fracionário) de dois níveis, em que cada fator é estudado experimentalmente em somente dois níveis. Os fracionários são quase obrigatórios quando há muitos fatores e os completos são utilizados quando há menos fatores, ambos empregados para estudos preliminares (FERREIRA *et al.*, 2004). Nesse tipo de planejamento é possível incluir fatores qualitativos por meio da blocagem ou também utilizar esta estratégia para reduzir ou eliminar a contribuição de fatores incômodos. O conceito básico é criar blocos homogêneos nos quais os fatores incômodos são mantidos constantes e o fator de interesse pode variar. Dentro dos blocos, é possível avaliar o efeito de diferentes níveis do fator de interesse sem ter que se preocupar com variações devido a mudanças nos fatores do bloco, que são contabilizadas na análise (HAIR *et al.*, 2009; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Já dentre os planejamentos experimentais de segunda ordem, uma alternativa útil é o planejamento Doehlert, proposto em 1970. Ele é facilmente aplicado para otimizar variáveis e oferece vantagens em relação aos planejamentos Composto central e Box-Behnken pois precisam de menos experimentos, sendo assim mais eficientes. O planejamento Doehlert descreve um domínio experimental esférico e destaca a uniformidade no preenchimento do espaço. Para duas variáveis, o planejamento Doehlert consiste em um ponto central e seis pontos formando um hexágono regular. Além disso, neste planejamento, o número de níveis não é o mesmo para todas as variáveis. Para duas variáveis, por exemplo, uma variável é

estudada em cinco níveis, enquanto a outra é estudada em apenas três níveis (FERREIRA *et al.*, 2004). A Figura 12 mostra uma representação esquemática da matriz dos planejamentos fatorial completo em bloco e do planejamento Doehlert para duas variáveis.

Figura 12 - Representação esquemática da matriz dos planejamentos (a) Fatorial completo em bloco e (b) Doehlert para duas variáveis.



Fonte: (FERREIRA *et al.*, 2004; NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, [s. d.]).

A utilização de planejamentos experimentais pode necessitar a utilização de mais de uma resposta, como no caso de adsorção. Assim, um tratamento das respostas pode ser realizado pela aplicação da função desejabilidade a fim de obter uma única resposta compromisso para as diferentes respostas que se deseja combinar. Na desejabilidade, os valores medidos para cada resposta são transformados em uma escala de desejabilidade ( $D$ ) adimensional. Assim, é possível combinar resultados obtidos para respostas medidas em diferentes escalas. A escala da função desejabilidade varia entre 0 e 1, indo de resposta completamente indesejável até uma resposta totalmente desejada (JIMIDAR; BOURGUIGNON; MASSART, 1996).

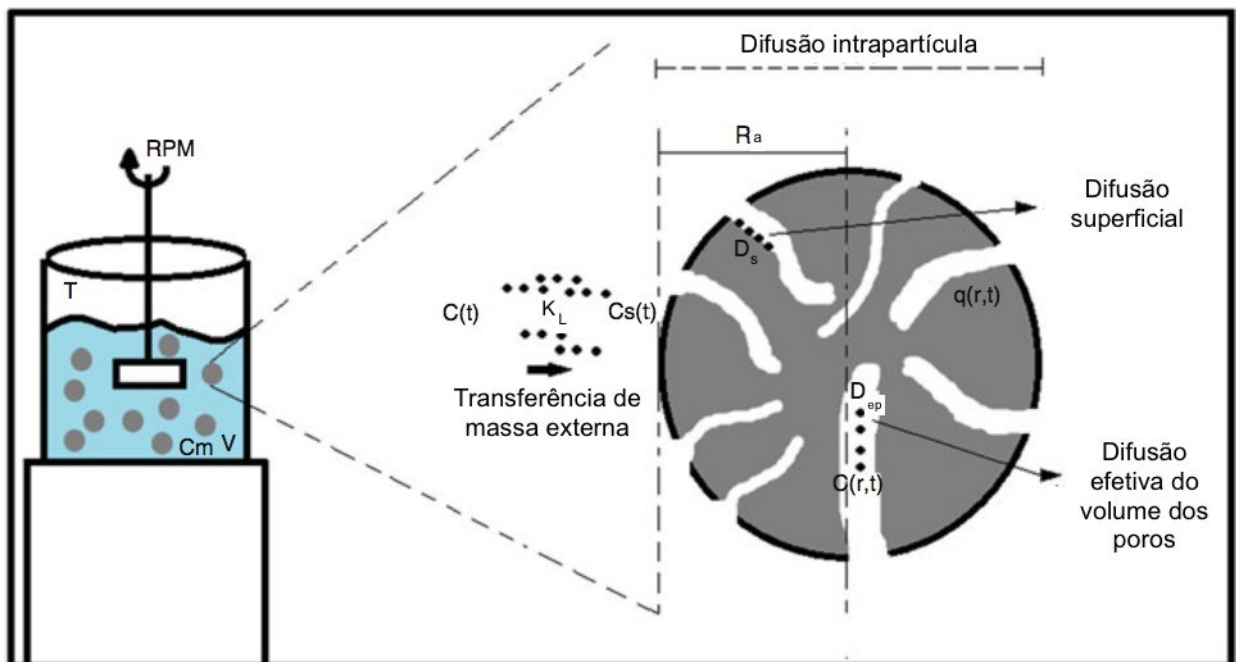
### 2.5.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é a transferência de massa das moléculas do fluido para a partícula adsorvente ao longo do tempo, ou seja, é a taxa de remoção do adsorvato pelo adsorvente no decorrer do tempo. O tempo de contato indica o comportamento cinético da adsorção de um adsorvente em determinada concentração inicial de adsorvato e por isso é um fator importante. No começo do processo, ou seja, nos tempos iniciais, a taxa de remoção

crece rapidamente, sendo afetada pela concentração de adsorvato e pela agitação. Assim, um aumento da concentração de adsorvato pode acelerar a difusão de suas moléculas da solução para a superfície do sólido. Já em tempos maiores, a taxa vai diminuindo até atingir o equilíbrio, sendo essa etapa geralmente considerada determinante da operação (RUTHVEN, 1984; WORCH, 2012).

A transferência do adsorvato para o adsorvente pode ocorrer mediante três processos: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície. O primeiro envolve a transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente, envolta pela fase fluida, partindo de uma concentração  $C(t)$  para uma concentração  $C_s(t)$ , dirigido pelo coeficiente de transferência de massa externa ( $K_L$ ). O segundo envolve a difusão de moléculas da fase fluida para o interior dos poros do material adsorvente, dirigido pelo coeficiente de difusão efetiva no volume de poros ( $D_{ep}$ ). O último envolve a difusão das moléculas da fase fluida ao longo da superfície dos poros do material adsorvente, dirigido pelo coeficiente de difusão superficial ( $D_s$ ). A etapa mais lenta determina a taxa geral de interações, logo, a cinética de adsorção. Tais mecanismos são apresentados na Figura 13 (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SINHA; CHAKMA, 2019; WORCH, 2012).

Figura 13 - Representação dos principais mecanismos de transferência de massa: transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície.



Fonte: Adaptada de (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Os dados cinéticos são representados por uma curva da variação da massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente ( $q_t$ ) *versus* o tempo ( $t$ ) ou da concentração de adsorvato na fase líquida ( $C_t$ ) *versus* o tempo ( $t$ ). Para isso, utiliza-se uma mesma massa de adsorvente para uma concentração de adsorvato, com diferentes tempos de contato. O perfil cinético fornece informações sobre a taxa de adsorção, o tempo de equilíbrio e eficiência do adsorvente. Modelos capazes de descrever o mecanismo, as características da operação e a aplicabilidade da adsorção são aplicados aos dados experimentais. Eles precisam ser simples para serem aplicados, mas também complexos o suficiente a fim de destacar as características do sólido e sua influência na difusão e na operação de adsorção. Esses modelos são classificados como modelos de adsorção baseados em reação e modelos de transferência de massa por difusão. Os modelos difusionais são construídos com base na transferência de massa externa, difusão intrapartícula e adsorção em sítios ativos. Já os modelos de adsorção baseados em reação têm origem na cinética de reação química e não levam em conta as etapas de difusão mencionadas (DO, 1998; NASCIMENTO *et al.*, 2014; WORCH, 2012).

Os modelos de adsorção baseados em reação são oriundos da cinética de reação química e consideram que a adsorção é totalmente controlada pela taxa de adsorção das moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente. Dentre esses, os modelos utilizados com maior frequência são os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich. O modelo de pseudo primeira ordem é normalmente utilizado quando a adsorção é rápida, com equilíbrio sendo atingido em cerca de 30 minutos, sendo baseado na capacidade de adsorção dos sólidos (LAGERGREN, 1898). Vários trabalhos científicos apresentam o modelo de pseudo primeira ordem como o mais adequado para representar a cinética de adsorção. O modelo de pseudo segunda ordem supõe que a adsorção segue um comportamento de segunda ordem e que a interação entre adsorvente e adsorvato é química. Ainda, a taxa de adsorção é dependente da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente no tempo  $t$  e no equilíbrio (HO; MCKAY, 1998). O modelo de Elovich é geralmente empregado para cinéticas de quimissorção em superfícies heterogêneas (MCLINTOCK, 1970; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A interpretação adequada dos significados físicos, bem como dos métodos de resolução padrão para os modelos são muito importantes para as aplicações desses modelos cinéticos de adsorção. As condições para aplicação do modelo PFO são alta concentração inicial de adsorvato, no estágio inicial de adsorção e para material adsorvente com poucos sítios ativos. Assim, a adsorção não é controlada pela adsorção em sítios ativos, mas o modelo PFO pode representar a adsorção sendo dominada por difusão externa/interna. Já as condições

para o modelo de PSO são baixa concentração inicial de adsorvato, no estágio final de adsorção e o material adsorvente apresenta abundância de sítios ativos. Assim, a cinética de adsorção é dominada pela adsorção em sítios ativos (WANG; GUO, 2020).

Quando o mecanismo de adsorção não pode ser obtido por esses modelos baseados em reação, modelos de difusão intrapartícula podem ser empregados como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris e o modelo cinético de Boyd. No entanto, o modelo de Weber e Morris não leva em conta parâmetros como porosidade e raio da partícula e não considera o comportamento cinético nos tempos iniciais. Esse modelo indica que se o primeiro segmento de reta tem coeficiente linear igual a zero, a adsorção é controlada pela difusão intraporo. Já o modelo de Boyd, se o gráfico fornecer uma reta que passa pela origem, a adsorção é controlada pela difusão intraporo, para a faixa de tempo especificada. Assim, o processo implica em vários segmentos de retas para esses modelos, em que cada etapa da adsorção envolve uma equação de reta (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

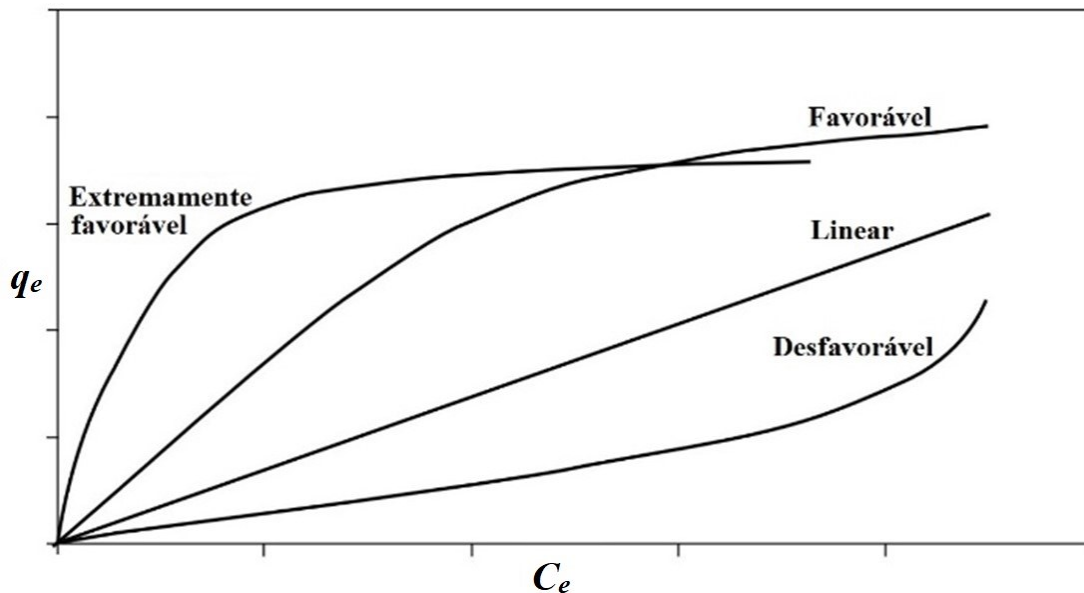
Os modelos de transferência de massa por difusão são construídos com base na transferência de massa externa, na difusão intrapartícula e na adsorção e dessorção em sítios ativos. Pode-se citar os modelos: modelo de transferência de massa externa (EMTM, *External Mass Transfer Model*), modelo de difusão superficial (SDM, *Surface Diffusion Model*), modelo de difusão superficial homogêneo (HSDM, *Homogeneous Surface Diffusion Model*), modelo de difusão no volume dos poros (PVDM, *Pore Volume Diffusion Model*) e modelo de difusão superficial e no volume dos poros (PVSDM, *Pore Volume and Surface Diffusion Model*) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; DO, 1998).

#### **2.5.4 Equilíbrio de adsorção**

Quando adsorvato e adsorvente entram em contato, a adsorção ocorre espontaneamente até que o equilíbrio seja atingido. Assim, moléculas ou íons do adsorvato fluem da fase líquida para a superfície do adsorvente até que a concentração do adsorvato no meio líquido permaneça constante. Nesse momento, a taxa de adsorção se iguala a taxa de dessorção e o equilíbrio é atingido. A capacidade máxima de adsorção do material adsorvente é então determinada, indicando a qualidade do adsorvente e o nível de afinidade entre adsorvato e adsorvente estabelece a distribuição do adsorvato entre as fases líquida e sólida (ROUQUEROL *et al.*, 2014; TIEN, 2019).

Os dados de equilíbrio são representados por uma curva da variação da concentração de equilíbrio no adsorvente ( $q_e$ ) versus a concentração de equilíbrio na fase líquida ( $C_e$ ), em temperatura constante e por isso são chamadas isotermas de adsorção. Para isso, utiliza-se uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato ou o contrário, podendo-se fazer em diferentes temperaturas constantes, assim avaliando a influência da temperatura na adsorção. A partir da forma da isoterma, pode-se obter informações sobre efeitos estéricos, energéticos e de afinidade, podendo também fornecer informações sobre o mecanismo de interação entre adsorvato e adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014). As formas básicas das isotermas são apresentadas na Figura 14 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 14 - Formas de isotermas de adsorção.



Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Muitas equações de isotermas foram desenvolvidas para ajustar os dados experimentais, sendo essas com um, dois ou mais parâmetros. Não há uma equação universal que retrata todas as curvas de isotermas experimentais de forma precisa, mas uma série de equações precisam ser testadas quanto à sua aplicação. É fundamental utilizar uma equação matemática adequada a fim de descrever os dados da isoterma da maneira mais assertiva possível. Existem equações disponíveis que foram derivadas a partir de modelos empíricos e de considerações teóricas. Dentre as equações mais utilizadas estão a de Langmuir e Freundlich, por apresentarem apenas dois parâmetros. No entanto, pode-se citar também as



equações de Henry, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich (NASCIMENTO *et al.*, 2014; WORCH, 2012).

O modelo de Henry pode ser aplicado para a adsorção em uma superfície uniforme e em concentrações baixas de adsorvato, nas quais todas as moléculas são isoladas de seus vizinhos mais próximos. A relação entre a concentração da fase fluida ( $C_e$ ) e a concentração de equilíbrio da fase adsorvida ( $q_e$ ) é linear, com uma constante de proporcionalidade, que é igual à constante de equilíbrio de adsorção, conhecida como constante de Henry ( $K_H$ ) (HENRY, 1803). O modelo de Freundlich é baseado em características empíricas e infere adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas, com diferentes energias. Esse modelo não impõe a exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, ou seja, à medida que  $C_e$  aumenta, o valor de  $q_e$  pode continuar aumentando, o que é fisicamente impossível. Assim, o modelo de Freundlich não é capaz de prever dados de equilíbrio com altas concentrações de adsorvato (FREUNDLICH, 1906). O modelo de Langmuir implica em uma cobertura molecular ou elementar da superfície, ou seja, em monocamada. Cada sítio de adsorção, os quais apresentam energias equivalentes, é capaz de adsorver apenas uma molécula, havendo um número definido de sítios. Além disso, a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um determinado local é independente da ocupação dos locais vizinhos (LANGMUIR, 1918). O modelo de Sips pode ser explicado como uma ampliação modificada do modelo de Freundlich, uma vez que a quantidade adsorvida apresenta um limite em alta concentração de soluto (SIPS, 1948). O modelo de Redlich-Peterson engloba características dos modelos de Langmuir e Freundlich, pode ser aplicado em amplas faixas de concentração e em sistemas homogêneos e heterogêneos. O modelo de Temkin resulta da distribuição uniforme de energias de ligação e desconsidera concentrações muito baixas ou altas. É pouco aplicado a sistemas em fase líquida por não levar em conta aspectos da complexidade dos equilíbrios neste meio (pH, solubilidade do soluto, equilíbrios iônicos e interações soluto-solvente). O modelo de Dubinin-Radushkevich também não é muito empregado em sistemas líquidos por não considerar as particularidades dos equilíbrios nessa fase e considera superfícies heterogêneas, sendo aplicado com sucesso em meios de concentrações média a alta de soluto. Outros modelos de isotermas de três e quatro parâmetros foram desenvolvidos empiricamente, mas a maior parte são modificações dos modelos de Langmuir e Freundlich, sem tanta relevância em estudos de adsorção (RUTHVEN, 1984; TIEN, 2019; WORCH, 2012).

Nos sistemas reais de águas residuais, como há a presença simultânea de muitos adsorvatos, há competição pelos sítios de adsorção. Assim, o estudo de modelos de equilíbrio de multicomponentes é fundamental para entender o sistema real para o projeto, otimização e operação de sistemas para purificação de águas residuais. No entanto, poucas equações foram desenvolvidas para representar o equilíbrio em sistemas em que há competição pelos sítios de adsorção. Dentre essas, algumas são empíricas e outras são baseadas em equações específicas, como a de Langmuir, que pode ser estendida para mais de dois solutos (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A variação da capacidade de adsorção com a temperatura é interessante para indicar se a adsorção é exotérmica ou endotérmica. Em operações exotérmicas, a capacidade de adsorção aumenta de acordo com a diminuição da temperatura e em operações endotérmicas, a capacidade de adsorção aumenta de acordo com o aumento da temperatura (WORCH, 2012). Além disso, a partir dos dados de isotermas, pode-se realizar uma estimativa dos parâmetros termodinâmicos de adsorção a fim de confirmar a espontaneidade do processo e a natureza da operação de adsorção (RUTHVEN, 1984).

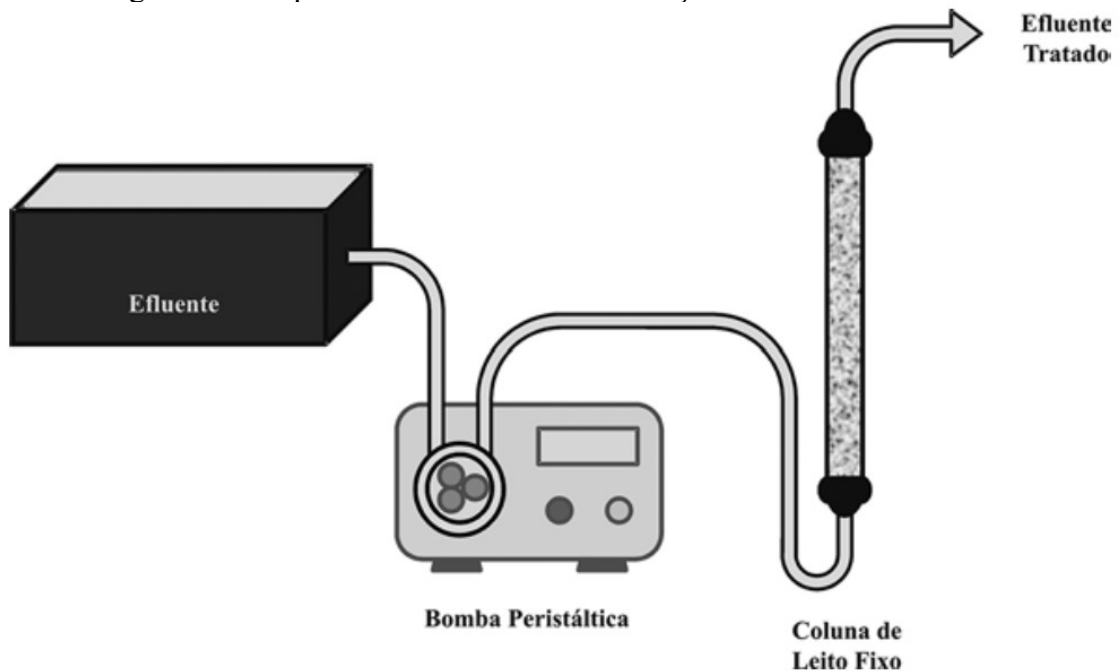
Para o estudo de isotermas de equilíbrio de sorção em hidrogéis, os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich são os mais aplicados. Para a maioria dos dados, o modelo de Langmuir ajustou-se melhor à remoção de contaminantes aniônicos usando hidrogéis, indicando uma cinética de adsorção em monocamada e em locais de adsorção iguais e estruturalmente homogêneos. Já para os sistemas que se ajustam ao modelo de Freundlich, há muitos tipos de locais de adsorção que atuam simultaneamente, com diferentes energias. Nesse sentido, a fim de aplicar materiais adsorventes em sistemas de tratamento de água, é necessário o entendimento detalhado dos processos envolvendo a adsorção para serem aplicados em larga escala com alta eficiência de desempenho (SINHA; CHAKMA, 2019).

### **2.5.5 Adsorção em modo contínuo: coluna de leito fixo**

Sistemas de adsorção com operação em modo contínuo como colunas de leito fixo são largamente empregados em diversas áreas como purificação de proteínas, descoloração de óleo vegetal e mineral e na remoção de poluentes de efluentes líquidos. A operação de leito fixo é frequentemente mais econômica quando comparada a experimentos em batelada, permite o tratamento de grandes volumes e ciclos de adsorção-dessorção, possibilitando um uso mais eficiente do material adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Um sistema de leito fixo comum é composto de uma coluna preenchida com partículas do material adsorvente e com o bombeamento com vazão ascendente ou descendente da solução a ser tratada, como mostrado na Figura 15. A concentração do adsorvato (CEC) nas fases sólida e líquida varia no espaço e no tempo. No início, a concentração da solução de adsorvato efluente à coluna é baixa devido a sua retenção no material adsorvente. Em seguida, a concentração da solução efluente à coluna aumenta conforme o adsorvente retém o adsorvato. A operação segue até o ponto de saturação, no qual a concentração efluente se iguala a concentração afluyente a coluna, ou seja,  $C/C_0 = 1$  (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; MAZUR *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 15 - Esquema de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

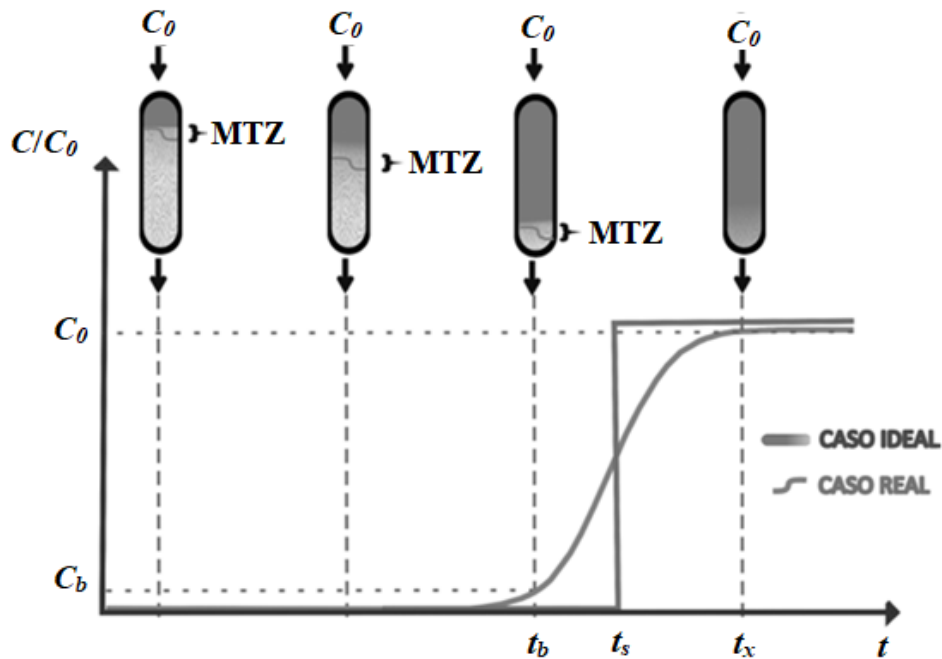
A eficiência de uma coluna de leito fixo é caracterizada pela curva de ruptura (*breakthrough*), uma curva da variação da concentração efluente/afluente ( $C/C_0$ ) versus o tempo ou volume de líquido tratado. A forma desta curva e o tempo de avanço são características importantes para determinar a dinâmica e o funcionamento de uma coluna de adsorção. O ponto de ruptura ( $C_b$ ) é geralmente definido como o ponto em que a concentração do adsorvato efluente a coluna é de 5% ou então pode ser definido como a concentração máxima permitida na legislação para um determinado poluente em determinado efluente.

Similarmente, o ponto de exaustão ( $C_x$ ) é geralmente definido como o ponto em que a concentração do adsorvato efluente a coluna é de 90%. A natureza da curva de ruptura entre os valores de tempo de ruptura ( $t_b$ ), correspondente a  $C_b$  e tempo de exaustão ( $t_x$ ), correspondente a  $C_x$  é importante para a concepção de um material adsorvente de leito fixo. Analogamente, os valores de volume de ruptura ( $V_b$ ) e volume de exaustão ( $V_x$ ) devem ser determinados para saber os volumes de líquidos tratados até o ponto de ruptura e de exaustão (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Geralmente o tempo de ruptura ( $t_b$ ) diminui com a diminuição da altura do leito, com o aumento da velocidade do fluido, com o aumento da concentração inicial de adsorvato e com o aumento do tamanho da partícula adsorvente (MAZUR *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Além disso, a eficiência de uma coluna também está relacionada com o comprimento e com a forma da Zona de Transferência de Massa (*Mass Transference Zone*, MTZ) que ocorre durante a adsorção. A MTZ é considerada a região da coluna em que a concentração do adsorvato varia entre 5% e 90% do seu valor inicial (alimentação da coluna), ocorrendo entre a fração da coluna que está saturada e a fração que ainda contém adsorvente não saturado. Desta forma, a MTZ geralmente é medida entre 0,05 e 0,95 da concentração de alimentação. É a região na qual ocorre a maior parte da transferência de massa (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Idealmente, a MTZ tem o perfil linear representado na Figura 16, no qual a remoção do adsorvato é completa no período inicial de operação, sendo a região de maior transferência de massa, em seguida, ocorre a imediata elevação na concentração efluente até o valor da concentração afluyente à coluna. No entanto, um sistema real apresenta a MTZ em forma de “S” devido à resistência à transferência de massa existente em razão do filme líquido situado nas vizinhanças da partícula e a vazão do líquido, dentre outros fatores. A zona de saturação parcial da coluna se move na direção do fluxo em certa velocidade, definida majoritariamente pela carga de adsorvato, capacidade do adsorvente e pela taxa de alimentação da coluna. Assim que a MTZ atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato efluente começa a aumentar gradativamente. A coluna é operacional até que a MTZ chega ao final da coluna e o efluente é quase que adsorvato livre (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 16 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo com fluxo descendente.



Fonte: Adaptada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A curva de ruptura reflete a forma da MTZ, que quanto mais fechada, menor é a resistência à transferência de massa, ou seja, quanto maior a resistência, mais longa é a MTZ. Quanto menor o Comprimento da MTZ ( $L_{MTZ}$ ), maior é o tempo de serviço da coluna, o que significa maior utilização do leito, correspondendo a um menor Comprimento do Leito Não Utilizado (*Length of the Unused Bed*,  $L_{UB}$ ). O  $L_{UB}$  representa o comprimento do leito que não está saturado no tempo de ruptura, ou seja, é uma medida da ineficiência dinâmica do material e pode ser também representado como  $f_{LUB}$ , a fração do comprimento do leito não utilizado. Assim,  $L_{MTZ}$  e  $L_{UB}$  são parâmetros frequentemente calculados para avaliar a altura efetiva da coluna. Além disso, considerando uma curva de ruptura simétrica em forma de S, o tempo em que a concentração do efluente atinge 50% da concentração do afluente, ou seja,  $C/C_0 = 0,5$ ; é chamado de tempo estequiométrico ( $t_s$ ) (MAZUR *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Existem diferentes parâmetros operacionais que podem influenciar o desempenho das colunas de adsorção, tais como: comprimento do leito de adsorvente ( $L$ ), vazão de alimentação da coluna ( $Q$ ), diâmetro da coluna ( $D_c$ ) e diâmetro da partícula ( $d_p$ ). O diâmetro e a forma das partículas afetam os fenômenos de transferência de massa dentro da partícula e a dispersão axial e radial dentro da coluna empacotada. A fim de evitar má distribuição de fluxo de aumento de escala e retenção de líquido, a razão entre o comprimento do leito e o diâmetro

da coluna ( $L/D_c$ ) deve ser  $\geq 5$ , a razão entre o comprimento do leito e o diâmetro da partícula ( $L/d_p$ ) deve ser  $\geq 50 - 150$  e a razão entre o diâmetro da coluna e o diâmetro da partícula ( $D/d_p$ ) deve ser  $\geq 12 - 30$  (INGLEZAKIS; ZORPAS, 2012).

Após o uso, a coluna pode passar pela dessorção por meio de lavagens com soluções eluentes e ser reutilizada para um novo ciclo de adsorção. O objetivo nesta etapa é remover o adsorvato retido com o menor volume de solução eluente, obtendo a máxima concentração possível, sem com isso, destruir a capacidade do adsorvente, permitindo a reutilização em vários ciclos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Existem dois modos principais para realizar o processo de eluição e regeneração: cofluxo e contrafluxo. O modo cofluxo é o método tradicional onde o fluido (eluente) está fluindo na mesma direção aplicada durante a exaustão. No modo de contrafluxo, o fluido está fluindo na direção inversa do ciclo anterior (MAZUR *et al.*, 2018).

Em estudos de colunas de adsorção alguns parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura e da zona de transferência de massa podem ser obtidos a partir dos dados experimentais. Alguns modelos empíricos podem ser empregados aos dados de experimentos em coluna de leito fixo. O modelo de Thomas é um dos mais empregados e assume um comportamento do leito em fluxo contínuo, usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de reação de segunda ordem reversível. É aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis e é empregado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos (NASCIMENTO *et al.*, 2014; THOMAS, 1944). O modelo de Yan supera a principal desvantagem do modelo de Thomas que é a dificuldade em prever o comportamento da concentração do efluente no tempo zero (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001).

Portanto, neste trabalho, dois novos materiais adsorventes foram produzidos pensando no reaproveitamento de resíduos com o uso da xilana (um subproduto agrícola), e adição de poli (ácido acrílico) e incorporação de carvão ativado. Esses materiais foram empregados para remover o contaminante de preocupação emergente melamina de meios aquosos por adsorção. Assim, pela primeira vez estudos completos de adsorção, incluindo adsorção em batelada (planejamentos experimentais, cinéticas, isotermas e reuso) e em modo contínuo (coluna de leito fixo) com o CEC MEL foram realizados.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar hidrogéis a base de xilana e poli (ácido acrílico) na ausência e na presença de carvão ativado e aplicar como materiais alternativos na adsorção do contaminante de preocupação emergente melamina em meio aquoso por meio de ensaios em modo batelada e contínuo.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o polímero base xilana (Xy) por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC, *Size Exclusion Chromatography*), açúcar redutor (RS, *Reducing Sugar*), Espectrometria de Massas (MS, *Mass Spectrometry*), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*) e Análise Elementar (CHNO, *Elementary Analyzer*);
- Produzir hidrogéis à base de xilana e poli (ácido acrílico) (HXy) e à base de xilana e poli (ácido acrílico) contendo carvão ativado (HXy-AC);
- Caracterizar os materiais por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), Difração de Raios X (XRD, *X-Ray Diffraction*), Análise Termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analysis*), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), Potencial Zeta (ZP, *Zeta Potential*), ponto de carga zero (PZC, *Point of Zero Charge by 11 point experiment*), isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  (BET, *Brunauer, Emmett, Teller*), picnometria de gás hélio (*Helium gas pycnometry*), método de Arquimedes (*Archimedes method*), análise de inchamento (SA, *Swelling Analysis*) e testes de estabilidade (ST, *Stability Tests*);
- Avaliar o potencial dos materiais adsorventes produzidos para remover o CEC MEL em meio aquoso por meio de ensaios em modo batelada;
- Avaliar o efeito do tamanho de partícula, da dosagem de material adsorvente, do pH inicial e da força iônica utilizando planejamento fatorial completo;
- Otimizar as condições de adsorção do planejamento fatorial completo com planejamento Doehlert e definir as condições ótimas de adsorção;

- Avaliar o perfil cinético e o comportamento de equilíbrio da adsorção de MEL pelos materiais adsorventes (HXy e HXy-AC) em batelada e ajustar os dados a modelos cinéticos e de isothermas;
- Realizar a dessorção do CEC MEL e a reutilização dos materiais adsorventes em ciclos de adsorção/dessorção;
- Realizar ensaios em modo contínuo (coluna de leito fixo) com os materiais HXy e HXy-AC para remoção de MEL e ajustar os dados a modelo de curva de ruptura.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Os reagentes a seguir foram utilizados como recebidos: xilana 95% (Xy) (Shaanxi Iknow Biotechnology Co., Ltd.) purificada de pó de sabugo de milho, ácido acrílico 99%, AA (Sigma-Aldrich), metileno-bis-acrilamida, MBA (Sigma-Aldrich), persulfato de sódio, SPS (Vetec), carvão ativado em pó, AC (Vetec), melamina 99%, MEL (1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina) (Sigma-Aldrich), cloreto de sódio, NaCl (Synth), hidróxido de sódio, NaOH (Synth), ácido clorídrico, HCl (Vetec), acetonitrila grau HPLC (MeCN) (Sigma-Aldrich), ácido fórmico (Sigma-Aldrich), hidróxido de amônio, NH<sub>4</sub>OH (Neon), ácido 3,5-dinitrosalicílico (Neon), fenol (Vetec), sulfito de sódio (Neon), tartarato de sódio e potássio (Synth), água deuterada, D<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), brometo de potássio de grau espectroscópico, KBr (Sigma-Aldrich). Água destilada e água ultrapura foram utilizadas, de acordo com o experimento realizado. Outros reagentes utilizados foram todos de grau analítico e usados sem purificação prévia.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA XILANA

#### 4.2.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A massa molar da Xy foi determinada por SEC em instrumento (Viscotek GPCmax VE2001, Malvern Panalytical) equipado com as colunas OHPak SB-806 HQ e OHPak SB-807 HQ e acoplado a um índice de refração (Viscotek Detector VE3580, Malvern Panalytical). Antes da análise, 10 mg da amostra Xy foram dissolvidos em 1,5 mL de NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> e filtrado através de filtro de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de 0,22 µm. As medidas de SEC foram realizadas com NaNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> como eluente e com uma vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup> a 35 °C. As distribuições de massa molar foram calculadas em relação a 10 padrões de óxido de polietileno (PEO) e de polietilenoglicol (PEG) (238, 599, 2100, 6690, 18600, 42700, 86200, 222000, 450000, 969000 g mol<sup>-1</sup>). A curva de calibração foi construída usando o gráfico de Log  $M_w$  versus o volume de retenção para os padrões. A análise foi realizada no Laboratório de Cromatografia por Exclusão de Tamanho (LASEC) da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

#### 4.2.2 Açúcar redutor (RS)

O método bem conhecido e amplamente utilizado de DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico) foi utilizado para estimar o teor de açúcar redutor da amostra Xy (MILLER, 1959). A análise foi realizada seguindo o que foi descrito por Bernfeld (1955), com a modificação no tempo de reação introduzida por Miller (1959) (BERNFELD, 1995; MILLER, 1959). A quantidade de açúcar redutor foi medida por espectrofotometria (1800, Nova Instruments) como o produto da reação entre o reagente DNS e o açúcar redutor, o qual apresenta sua absorvância máxima em 540 nm, sendo essa diretamente proporcional à quantidade de açúcar redutor. O reagente DNS, inicialmente amarelo-laranja, reage com o grupo carbonila livre presente no açúcar redutor em condições alcalinas, reduzindo para ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, uma solução amarela a marrom, dependendo da concentração de açúcar redutor do padrão ou da amostra.

O reagente DNS foi preparado pelas soluções: ácido 3,5-dinitrosalicílico 1%, fenol 0,2%, sulfito de sódio 0,5% e tartarato de sódio e potássio 40%, cada uma preparada em solução de NaOH 1,5% (BAŞKAN *et al.*, 2016). O reagente foi então produzido pela mistura de cada solução na proporção em volume de 1:1:1:1. O sulfito de sódio foi adicionado para evitar a degradação do reagente, o fenol para aumentar a coloração da solução final, o tartarato de sódio e potássio para estabilizar a cor desenvolvida e o hidróxido de sódio para auxiliar na redução do DNS (MILLER, 1959). A curva de calibração foi construída usando o gráfico de absorvância *versus* concentração de glicose. Para isso, 2 mL do reagente DNS foram misturados em tubo de ensaio com 2 - X mL de água destilada, onde X mL foi o volume de solução de glicose ou amostra, assim foi possível obter diferentes concentrações conhecidas. Os ensaios foram realizados em triplicata e brancos contendo 2 mL de DNS e 2 mL de água destilada foram feitos em paralelo. Esses tubos foram incubados em banho-maria fervente por 5 minutos, em seguida foram resfriados em banho de gelo e a absorvância obtida em espectrofotômetro UV-VIS (Nova 1800UV) em 540 nm.

#### 4.2.3 Espectrometria de Massas (MS)

O polímero Xy foi submetido a análise em espectrômetro de massas (MALDI-TOF Autoflex smartbeam III, Bruker Daltonics) no modo positivo linear com 1500 disparos do laser. Assim, a análise ocorreu por ionização/dessorção a laser assistida por matriz (MALDI, *matrix-assisted laser desorption/ionization*) e analisador de massas por tempo de voo (TOF,

*time-of-flight*). O espectro de massas MALDI-TOF foi realizado com a amostra Xy sem e com purificação e concentração prévia usando pontas de pipeta ZipTip®. A amostra foi previamente diluída em água ultrapura e adicionada a matriz super-DHB (ácido 2,5-dihidroxibenzoico e ácido 2-hidroxi-5-metoxibenzóico) 9:1 (m/m) - 10 mg mL<sup>-1</sup> em metanol : água 70:30 e ácido trifluoroacético 0,1%) em proporção 1:1 e depositadas na placa de análises. O equipamento foi previamente calibrado com padrões de peptídeos (757-3149 g mol<sup>-1</sup>). A análise foi realizada no Laboratório de Biologia Molecular e Estrutural (LABIME) da UFSC.

#### 4.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR)

O polímero Xy foi analisado em espectrômetro de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H (NMR AS 400, Varian) e de <sup>13</sup>C (NMR AC 200, Bruker). Para a análise de <sup>1</sup>H-NMR, cerca de 10 mg de amostra foram pesados em um tubo de NMR, 1 mL de D<sub>2</sub>O foi rapidamente adicionado e o tubo fechado. A análise foi realizada em 27 °C, com frequência de 400 MHz, número de varreduras igual a 8 e os deslocamentos químicos foram referenciados ao padrão tetrametilsilano (TMS). Para a análise de <sup>13</sup>C-NMR, a diferença foi que cerca de 40 mg de amostra foram utilizados em equipamento com uma frequência de 200 MHz, com acúmulo de sinal durante a noite. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

#### 4.2.5 Análise Elementar (CHNO)

O polímero Xy foi também submetido a um analisador elementar (EA 1110 CHNS-O, CE Instruments). Antes da análise, a amostra sólida foi seca em estufa a vácuo para eliminação de água absorvida. Cerca de 5 mg foram queimados em atmosfera de O<sub>2</sub> com aumento da temperatura até cerca de 1000 °C, sob fluxo contínuo de gás He. O conteúdo de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinado pelo instrumento e o teor de oxigênio foi determinado com base no balanço de massa. A análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

### 4.3 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS

O primeiro hidrogel à base de xilana (Xy) e ácido acrílico (AA) foi sintetizado pelo método de polimerização por radicais livres adaptado da metodologia de Sun et al., 2015, com a adição de uma maior proporção de xilana. A razão molar utilizada foi xilose : ácido acrílico de 1:2, definida por meio de testes de inchamento das razões molares 1:1; 1:2 e 1:3. Os resultados do inchamento são mostrados no Apêndice A (Figura 37), na qual a razão escolhida foi um baixo inchamento com maior quantidade do polímero natural Xy. Para isso, 2,20 g de Xy foram dissolvidos em 10 mL de água ultrapura sob agitação mecânica a 100 rpm e 60°C. Em seguida, 2 mL de ácido acrílico (AA), 0,02 g de metileno-bis-acrilamida (MBA) e 0,01 g de persulfato de sódio (SPS) foram adicionados sequencialmente. A reação foi continuada por 1 h a 100 rpm e 60°C. Em seguida, o hidrogel formado foi cortado em pequenos pedaços e imerso em água destilada por 24 h com troca regular para remoção de materiais não reagidos. O hidrogel foi seco em estufa de circulação de ar (TE-394/I, Tecnal) a 60 °C por 24 horas ou para as caracterizações em liofilizador (Edwards) com as amostras congeladas em N<sub>2</sub>, sendo recongeladas sempre que necessário até a secagem total que durou cerca de 24 horas. Na sequência, o material foi triturado em moinho de bolas (Marconi, MA 048), peneirado em duas frações: 10 - 20 Tyler (1,68 - 0,84 mm) e 20 - 48 Tyler (0,84 - 0,297 mm), e assim pós brancos foram obtidos e nomeados como HXy. O segundo hidrogel, contendo AC, foi sintetizado com a adição de 0,10 g de AC, junto a Xy na etapa inicial. Os demais procedimentos foram os mesmos, exceto que mais MBA foi necessário (0,08 g) para formar o hidrogel e diminuir a capacidade de inchamento. Assim, após secagem e peneiramento em duas frações (10 - 20 Tyler e 20 - 48 Tyler), foram obtidos pós pretos e denominados HXy-AC.

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais de todos os materiais (Xy, HXy, AC e HXy-AC) foram observados em espectrômetro (IR-Prestige 21, Shimadzu), no modo absorbância, na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 50 aquisições e resolução espectral de 2 cm<sup>-1</sup>. As amostras previamente secas foram maceradas em gral de ágata com KBr de grau espectroscópico. A razão mássica foi de aproximadamente 1% da amostra por pastilha. Imediatamente após a produção da

pastilha prensada sob lâmpada incandescente, os espectros foram adquiridos. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) da UFSC.

#### **4.4.2 Difração de Raios X (XRD)**

A estrutura cristalina e/ou amorfa de todos os materiais (Xy, HXy, AC e HXy-AC) foi observada por difração de raios X em difratômetro (D2, Bruker) com radiação Cu-K $\alpha$   $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  e os dados registrados na faixa de  $2\theta$  de 5-60°. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

#### **4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Para adquirir a curva termogravimétrica e a curva termogravimétrica diferencial de todos os materiais (Xy, HXy, AC e HXy-AC) um analisador termogravimétrico (TG-50, Shimadzu) equipado com termobalança foi utilizado. Para isso, aproximadamente 10 mg de cada amostra foi depositada em um suporte de platina e aquecida a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, usando fluxo dinâmico de nitrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>). Os resultados termoanalíticos permitiram conhecer a perda de massa de cada um dos materiais ao longo do aquecimento, a temperatura do início da decomposição, bem como a perda de umidade das amostras. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

#### **4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Para avaliar qualquer possível alteração e/ou surgimento de eventos térmicos relacionados a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) de cada material (Xy, HXy, AC e HXy-AC) um calorímetro exploratório diferencial (DSC-50, Shimadzu) foi utilizado. Entre 5 e 10 mg de cada amostra foram colocados em uma panela de alumínio e expostos a duas corridas. A primeira partiu da temperatura ambiente até cerca de 115 °C, ou seja, antes da temperatura de degradação de cada material a fim de limpar a história térmica, e após, cada material foi rapidamente resfriado. Em seguida, a segunda corrida partiu de -10 °C até a temperatura inicial de degradação de cada material, observada na análise de TGA. Ambas corridas foram realizadas

com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ). Uma panela de alumínio vazia foi usada como referência e a segunda corrida foi considerada a fim de se obter uma curva sem tanta interferência de água absorvida pelos materiais. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

#### 4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As características morfológicas de todos os materiais (Xy, HXy, AC e HXy-AC) assim como os materiais HXy e HXy-AC após os 5 ciclos de adsorção e dessorção foram estudadas por meio de imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (JSM-6390LV, Jeol) com detector de elétrons secundários, em diferentes magnificações, com tensão de aceleração de 10 kV. Para isso, as amostras secas por liofilização foram colocadas em *stub* coberto com fita de carbono e revestidas com ouro. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

#### 4.4.6 Potencial Zeta (ZP)

O potencial zeta dos materiais adsorventes (HXy e HXy-AC) em função do pH (3-12) foi analisado em equipamento de análise de características de carga (Stabino®, Microtract) no modo titulação (valor pH ajustado com NaOH e HCl no próprio equipamento por meio de titulador automático) com suspensão aquosa a 0,5% pré-dispersadas em ultrassom. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) da UFSC.

#### 4.4.7 Ponto de carga zero (PZC)

O ponto de carga zero (PZC) dos materiais adsorventes (HXy e HXy-AC), ou seja, o pH em que a superfície dos materiais é neutra, foi determinado pelo experimento de 11 pontos (pH 2-12). A importância do ponto de carga zero reside no fato de que as cargas do adsorvente e adsorvato devem ser opostas para que haja maior interação eletrostática e favorecimento da adsorção. Para isso, 10 mg de cada amostra foram peneiradas (250 Tyler,  $< 0,063\text{ mm}$ ) colocados em 10 mL de NaCl  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ , em 11 valores de pH (2-12), incubados por 24 h a 125 cpm e 298 K, e o pH final foi medido. Em seguida, foram construídos gráficos de pH inicial *versus* pH final, sendo que o PCZ foi obtido na faixa onde o pH não variou,

independentemente do pH inicial, por meio de média aritmética dos valores de pH final. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) da UFSC.

#### **4.4.8 Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (BET)**

A fim de estimar a área superficial específica e a estrutura de poros dos materiais adsorventes (HXy e HXy-AC), isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram realizadas em um Analisador de Área Superficial e Tamanho de Poro (Autosorb-1, Quantachrome Instruments) usando o método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Antes da análise, as amostras foram liofilizadas na tentativa de manter a estrutura de poros do estado gel e mantidas em dessecador até a análise. Cerca de 25 mg de cada amostra foi previamente degaseificada sob vácuo antes da análise. As isotermas foram então obtidas em -196 °C. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

#### **4.4.9 Picnometria de gás hélio e método de Arquimedes**

A análise de picnometria de gás hélio também foi realizada para ambos os adsorventes (HXy e HXy-AC) para determinar a densidade real ( $\rho_s$ , g cm<sup>-3</sup>) em um picnômetro de gás (AccuPyc II 1340, Micromeritics). As análises foram realizadas no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) da UFSC.

A densidade aparente ( $\rho_{sa}$ , g cm<sup>-3</sup>) foi estimada pelo método de Arquimedes. Para isso, 0,50 g de amostra foi pesado e transferido para um cilindro graduado parcialmente cheio com água destilada, causando um deslocamento de volume. A densidade aparente foi determinada pelo quociente entre a massa do adsorvente e o volume de água deslocado, em triplicata.

#### **4.4.10 Análise de inchamento**

Os hidrogéis foram submetidos à análise de inchamento com variação de pH (3-11) por 24 h a 25 °C. Para isso, as amostras foram pesadas no estado seco antes da análise e no estado inchado após serem colocadas em água destilada em diferentes valores de pH (ajustados com HCl e NaOH). Além disso, foi realizada uma cinética de inchamento em pH 7

por 7 dias para verificar quando os materiais atingiram o equilíbrio de inchamento. A massa utilizada dos materiais foi de 0,025 g e um volume de água de 10 mL. As capacidades de inchamento ( $SC$ , %) foram calculadas de acordo com a Equação 1 (LIM; ULAGANATHAN; YAN, 2015).

$$SC = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

onde  $W_s$  (g) é a massa da amostra inchada e  $W_d$  (g) é a massa da amostra seca.

Ainda, o fator de inchamento (*Swelling factor*,  $SF$ ) foi estimado por meio da Equação 2 (MAZUR *et al.*, 2018). Para isso, 1 g de cada hidrogel (em triplicata) foi colocado em proveta com água em pH 7 e o volume de hidrogel inchado foi medido após 7 dias. O volume seco foi estimado a partir do valor da densidade real de cada sólido.

$$SF = \frac{V_s}{V_d} \quad (2)$$

onde  $V_s$  (mL) é o volume da amostra inchada e  $V_d$  (mL) é o volume da amostra seca. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) da UFSC.

#### 4.4.11 Teste de estabilidade

Os materiais adsorventes (HXy e HXy-AC) também foram submetidos à teste de estabilidade para verificar se os materiais se dissolveram com variação de pH (3-11) por 24 h a 25 °C. Para isso, as amostras foram pesadas na forma seca antes e depois de serem colocadas em água destilada em diferentes valores de pH (ajustados com HCl e NaOH), sendo secas em estufa de circulação de ar (TE-394/I, Tecnal) a 60 °C por 24 horas. A massa utilizada dos materiais foi de 0,025 g em um volume de água de 10 mL. Ainda, um teste de estabilidade foi realizado para verificar a dissolução dos materiais após certo período. Para isso, 1 g de cada hidrogel foi colocado em contato com água em pH 7 e seco após 30 dias.

A taxa de recuperação ( $RR$ , %) para os testes de estabilidade foram calculadas de acordo com a Equação 3 (GULREZ; SAPHWAN; PHILLIPS, 2011).

$$RR = \frac{W_{df}}{W_d} \times 100 \quad (3)$$



onde  $W_{df}$  (g) é a massa da amostra seca após passar pelo processo e ser seca. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) da UFSC.

#### 4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção testaram a aplicação dos materiais desenvolvidos (HXy e HXy-AC) para a remoção do CEC MEL. Os ensaios foram inicialmente realizados em modo descontínuo com a utilização de banho (Q226 Dubnoff, Quimis) para controle da agitação e temperatura e posteriormente em modo contínuo com a utilização de coluna de leito fixo (Kimble Chase). Os experimentos de adsorção em modo descontínuo foram todos realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (POLIMAT) da UFSC e os experimentos de adsorção em modo contínuo foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa (LabMASSA) da UFSC com o auxílio do Professor Dr. Adriano da Silva e da pós-doutoranda Dra. Luciana Prazeres Mazur. A quantificação de MEL foi realizada no Laboratório de Cromatografia da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Soluções estoque de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de MEL foram preparadas durante os estudos e utilizadas para realizar diluições adequadas a fim de obter concentrações menores. Após cada ensaio de adsorção, um pequeno volume das soluções foi filtrado com filtro de acetato de celulose de  $0,22 \mu\text{m}$  (Filtrilo) e armazenado em frascos analíticos (HPLC vials) (Filtrilo).

A concentração residual de MEL na fase líquida foi quantificada usando um cromatógrafo (HPLC-DAD 2020, Shimadzu Japan) equipado com um detector de arranjo de diodos, com detecção em  $\lambda = 203 \text{ nm}$ . Foi utilizada uma coluna Ascentis® Express 90 Å HILIC (10 cm, diâmetro interno de 2,1 mm, partícula de  $2,7 \mu\text{m}$ ), com vazão de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção de  $2 \mu\text{L}$  e temperatura de 298 K. A fase móvel foi composta por tampão formiato de amônio pH 4 (A) e acetonitrila (B) com eluição isocrática de 85% de B por 5 min com tempo de retenção de 2,8 min. A metodologia foi adaptada de Deng et al., 2010. Curvas de calibração foram construídas usando o gráfico de absorvância *versus* concentração de MEL para cada dia de análise. As figuras com os cromatogramas e uma tabela com as curvas em diferentes dias de análises com suas faixas de calibração são apresentadas no Apêndice A (Figura 38 (a) e (b) e Tabela 18). Os limites de detecção ( $DL$ ) e limites de quantificação ( $QL$ ) foram calculados de acordo com Equações 4 e 5 (SHRIVASTAVA; GUPTA, 2011). Para

garantir a confiabilidade, precisão e reprodutibilidade dos dados experimentais, os ensaios foram realizados em duplicata com brancos em paralelo.

$$DL = \frac{3S_b}{a} \quad (4)$$

$$QL = \frac{10S_b}{a} \quad (5)$$

onde considerando as curvas como  $y = ax + b$ ,  $S_b$  é o desvio padrão das intercepções y das linhas de regressão e  $a$  é a inclinação da curva de calibração com sete pontos.

A capacidade de adsorção ( $q$ , mg g<sup>-1</sup>) e o percentual de remoção ( $R$ , %) foram calculados para cada teste de adsorção, de acordo com as Equações 6 e 7, respectivamente.

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (6)$$

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

onde  $C_0$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial de MEL na fase líquida,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração em equilíbrio de MEL na fase líquida,  $V$  (L) é o volume da solução e  $m$  (g) é a massa de adsorvente.

A possível retenção de MEL nos filtros de acetato de celulose foi analisada por meio da quantificação de uma mesma amostra em espectrofotômetro UV-VIS (Nova 1800UV) em 203 nm, cuja separação de fases ocorreu por decantação e por HPLC-DAD com a utilização do filtro. A replicação da quantificação pelas diferentes técnicas com obtenção de resultados similares confirma que a MEL não está sendo adsorvida pelo filtro. Além disso, no início dos estudos, a quantificação estava sendo realizada por HPLC-MS, conforme pode ser observado no Apêndice A (Figura 39). No entanto, apesar de mais sensível e robusto, a quantificação de MEL com detecção por MS não pôde continuar em razão do escasso fornecimento de N<sub>2</sub> e do vencimento da solução de calibração do detector (*Tuning*).

Os resíduos gerados ao longo de todas as sínteses, caracterizações e ensaios de adsorção foram concentrados por meio de evaporação, corretamente identificados e encaminhados para descarte correto pelo setor de resíduos da UFSC.

#### 4.5.1 Adsorção em batelada: Planejamentos experimentais, Cinéticas, Isotermas e Reuso

Inicialmente, foi realizado um estudo de otimização dos ensaios em batelada com o material adsorvente HXY por meio de planejamento fatorial completo  $2^k$ , sendo  $k$  o número de fatores, utilizando o *software* Statistica (versão 13.5), disponível na UFSC. Os fatores avaliados foram dosagem de adsorvente (AD,  $\text{g L}^{-1}$ ), pH, força iônica (IS,  $\text{mol L}^{-1}$ ) e tamanho de partícula (mm). O planejamento  $2^3$  com triplicata do ponto central por bloco encontra-se na Tabela 4, totalizando 14 experimentos ( $2^3 = 8$  experimentos + 3 ponto central bloco 1 + 3 ponto central bloco 2 = 14 experimentos). Os fatores analisados foram definidos a partir de fatores usualmente avaliados em estudos de adsorção presentes na literatura, sendo que os fatores tempo de contato (min) e temperatura (K) não foram avaliados nos planejamentos iniciais, pois estão incluídos nos testes cinéticos e isotérmicos. Já os níveis testados para cada fator foram definidos por estudos preliminares. O tamanho das partículas foi analisado em blocos: o bloco 1 tinha tamanho de partícula entre 0,297 e 0,84 mm e o bloco 2 tinha tamanho de partícula entre 0,84 e 1,68 mm. Foram utilizadas as faixas de tamanho de partícula em razão da impossibilidade de gerar um ponto central para este fator. O planejamento fatorial completo foi realizado com concentração de adsorvato de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , volume de solução de 25 mL, velocidade de agitação de 125 cpm em 298 K e por 24 h. Os ensaios foram realizados de forma aleatória a fim de impedir que fatores indesejáveis contaminem os efeitos que foram investigados. O gráfico de Pareto foi utilizado para verificar quais fatores foram significativos, utilizando como respostas a capacidade de adsorção ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) e o percentual de remoção ( $R$ , %).

Tabela 4 - Planejamento fatorial completo para adsorção de MEL em HXY ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h) com valores codificados entre parênteses.

Experimento	Bloco (tamanho de partícula, mm)	AD ( $\text{g L}^{-1}$ )	pH	IS ( $\text{mol L}^{-1}$ )
1	0,297 - 0,84 (1)	0,2 (-1)	5 (-1)	0 (-1)
2	0,84 - 1,68 (2)	2,0 (+1)	5 (-1)	0 (-1)
3	0,84 - 1,68 (2)	0,2 (-1)	9 (+1)	0 (-1)
4	0,297 - 0,84 (1)	2,0 (+1)	9 (+1)	0 (-1)
5	0,84 - 1,68 (2)	0,2 (-1)	5 (-1)	0,001 (+1)
6	0,297 - 0,84 (1)	2,0 (+1)	5 (-1)	0,001 (+1)
7	0,297 - 0,84 (1)	0,2 (-1)	9 (+1)	0,001 (+1)
8	0,84 - 1,68 (2)	2,0 (+1)	9 (+1)	0,001 (+1)
9 (C)	0,297 - 0,84 (1)	1,1 (0)	7 (0)	0,0005 (0)
10 (C)	0,297 - 0,84 (1)	1,1 (0)	7 (0)	0,0005 (0)
11 (C)	0,297 - 0,84 (1)	1,1 (0)	7 (0)	0,0005 (0)
12 (C)	0,84 - 1,68 (2)	1,1 (0)	7 (0)	0,0005 (0)
13 (C)	0,84 - 1,68 (2)	1,1 (0)	7 (0)	0,0005 (0)
14 (C)	0,84 - 1,68 (2)	1,1 (0)	7 (0)	0,0005 (0)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base nos resultados obtidos pelos experimentos de planejamento fatorial completo, a otimização foi realizada usando uma metodologia de superfície de resposta. Um planejamento Doehlert foi realizado para HXY e HXY-AC usando o *software* Statistica (versão 13.5) para obter um modelo matemático, a partir do qual valores críticos podem ser calculados. Assim, os fatores avaliados foram a dosagem de material adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ ) e pH, conforme pode ser visto na seção 5.4.1. O fator força iônica foi significativo e negativo, podendo desta forma manter a força iônica em zero, o que implica em nenhuma adição de sal ao experimento. Ainda, foi utilizado o menor tamanho de partícula (0,84 - 0,297 mm - diâmetro da partícula,  $d_p = 0,57 \text{ nm}$ ). O planejamento executado encontra-se na Tabela 5, com nove experimentos no total. O planejamento experimental Doehlert também foi realizado com concentração de MEL de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , volume de solução de 25 mL, velocidade de agitação de 125 cpm em 298 K e por 24 h. As respostas consideradas para o planejamento experimental Doehlert também foram capacidade de adsorção ( $q$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) e percentual de remoção ( $R$ , %). Além disso, foi calculada uma função desejabilidade ( $D$ ), considerando a combinação da máxima resposta cada uma das respostas ( $q$  e  $R$ ) e utilizada para observar uma máxima convergência das respostas, conforme as Equações 8 e 9. As respostas foram ajustadas a um modelo quadrático. A qualidade do ajuste do modelo foi avaliada por análise de variância

(ANOVA) e pelo gráfico dos valores observados *versus* previstos. Gráficos de superfície de resposta e curvas de nível foram usados para definir as condições ideais com a ajuda da função desejabilidade.

Tabela 5 - Planejamento experimental Doehlert para adsorção de MEL nos adsorventes HXY e HXY-AC ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h) com valores codificados entre parênteses.

Experimento	pH	Dosagem de adsorvente ( $\text{g L}^{-1}$ )
1	8 (+1)	0,6 (0)
2	7,5 (+0,5)	0,2 (-0,866)
3	6,5 (-0,5)	0,2 (-0,866)
4	6 (-1)	0,6 (0)
5	6,5 (-0,5)	1,0 (+0,866)
6	7,5 (+0,5)	1,0 (+0,866)
7 (C)	7 (0)	0,6 (0)
8 (C)	7 (0)	0,6 (0)
9 (C)	7 (0)	0,6 (0)

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

$$D = \sqrt[n]{d_1 d_2 \dots d_n} \quad (8)$$

$$d = \left( \frac{V_i - V_-}{V_+ - V_-} \right) \quad (9)$$

onde  $D$  é a desejabilidade global (considerando todas as respostas),  $d$  é a desejabilidade individual para cada resposta de cada experimento (1, 2, ...  $n$ ),  $V_i$  é o valor da resposta para o experimento  $i$ ,  $V_-$  é o valor inferior da resposta (menor valor) e  $V_+$  é o valor superior da resposta (maior valor).

As condições para os ensaios de cinética com os materiais HXY e HXY-AC foram definidas de acordo com a resposta do planejamento experimental Doehlert, ou seja, no valor otimizado de dosagem de adsorvente e pH. As curvas cinéticas foram realizadas com concentrações iniciais de MEL de 5, 10, 20 e 50  $\text{mg L}^{-1}$ , com tempo de contato de 0 a 1440 min, volume de solução de 25 mL, velocidade de agitação de 125 cpm e em 298 K.

As curvas de equilíbrio com os materiais HXY e HXY-AC foram realizadas com concentração inicial de MEL variando de 0 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ , nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, durante 180 min, volume de solução de 25 mL e velocidade de agitação de 125 cpm.

Os ciclos de adsorção e dessorção com os materiais HXY e HXY-AC foram realizados com as melhores condições experimentais dos estudos anteriores de adsorção com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de MEL e a dessorção foi realizada em  $\text{NaCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$  por cinco ciclos. Assim, após cada ensaio de adsorção, a quantificação foi realizada, seguida por um ensaio de dessorção e quantificação novamente. Para reutilização, o material foi lavado até pH neutro, seco por 24 h a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e usado novamente em outro ciclo de adsorção/dessorção. O percentual de dessorção ( $Des, \%$ ) foi calculado de acordo com a Equação 10.

$$Des = \frac{C_d}{C_a} \times 100 \quad (10)$$

onde  $C_d$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração dessorvida e  $C_a$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração adsorvida.

#### 4.5.2 Adsorção em modo contínuo: Coluna de leito fixo

A adsorção em coluna de leito fixo com HXY-AC foi realizada em coluna de vidro borossilicato (Kimble Chase) de 2,4 cm de diâmetro ( $D_c$ ) interno e 25 cm de comprimento máximo. A coluna foi equipada com filtros na parte superior e inferior para evitar o deslocamento de partículas de hidrogel durante o experimento e pérolas de vidro foram adicionadas na entrada do fluxo para permitir um fluxo disperso. O material HXY-AC foi previamente hidratado por 48 h para atingir o equilíbrio de inchamento e colocado sob vácuo por 2 h para retirada do ar. A coluna foi empacotada com 2,0 g (Experimento 1) e 4,0 g (Experimento 2) (massa seca) de partículas de HXY-AC, em cada experimento em coluna, resultando em um comprimento de leito de 7 e 14 cm, respectivamente. Uma solução de MEL ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) em pH 7 foi bombeada através da coluna usando uma bomba peristáltica (Gilson, Minipuls 2). A vazão de alimentação foi fixada em  $4 \text{ mL min}^{-1}$ , que foi frequentemente medida durante os experimentos e a bomba peristáltica foi ajustada quando necessário para manter a vazão constante. As amostras foram coletadas regularmente por um coletor de frações programável (Gilson, FC 203B) na saída da coluna e analisadas por HPLC-DAD. Experimentos em coluna de leito fixo com o material HXY não puderam ser realizados devido a sua maior capacidade de inchamento e menor resistência mecânica, inclusive saindo da coluna durante a operação.

Alguns parâmetros dos experimentos em coluna de leito fixo como a velocidade superficial do fluido ( $u$ ) ( $\text{cm s}^{-1}$ ) e a porosidade do leito ( $\varepsilon$ ) foram determinados pelas Equações 11-14.

$$u = \frac{Q}{A_c} \quad (11)$$

$$A_c = \frac{\pi d^2}{4} \quad (12)$$

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{m}{\rho_{sa} V_c} \right) \quad (13)$$

$$V_c = A_c L \quad (14)$$

onde  $Q$  ( $\text{mL min}^{-1}$ ) é a taxa de fluxo de alimentação,  $A_c$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área da seção transversal da coluna,  $d$  é o diâmetro interno da coluna ( $\text{cm}$ ),  $\rho_{sa}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) é a densidade aparente,  $V_c$  ( $\text{cm}^3$ ) é o volume da coluna e  $L$  ( $\text{cm}$ ) é o comprimento do leito.

Além desses, o coeficiente de dispersão axial,  $D_{ax}$  ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) foi também determinado pelas Equações 15-17.

$$D_{ax} = \frac{u_i L}{P_e} \quad (15)$$

$$u_i = \frac{u}{\varepsilon} \quad (16)$$

$$P_e = \frac{2L}{d_p} \quad (17)$$

onde  $u_i$  é a velocidade intersticial do fluido ( $\text{cm s}^{-1}$ ) e  $P_e$  é número Peclet axial.

A capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) do leito de uma coluna de leito fixo está relacionada com a área acima da curva de ruptura, sendo calculada pela Equação 18. Outros parâmetros relacionados a eficiência da coluna como o comprimento da Zona de Transferência de Massa ( $L_{MTZ}$ ) e a fração do Comprimento do Leito não Utilizado ( $f_{LUB}$ )

também foram calculados pelas Equações 19-21 e o volume tratado até o ponto de ruptura ( $V_b$ ) (L) foi também determinado.

$$q_{max} = \frac{QC_0 \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt}{m} \quad (18)$$

$$L_{MTZ} = 2L_{UB} \quad (19)$$

$$L_{UB} = \left(1 - \frac{t_b}{t_s}\right) L \quad (20)$$

$$f_{LUB} = \frac{L_{UB}}{L} \quad (21)$$

onde  $C_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a concentração em determinado tempo,  $t_b$  (min ou h) é tempo no ponto de ruptura e  $t_s$  (min ou h) é o tempo estequiométrico.

#### 4.5.3 Modelagem, estimação de parâmetros e avaliação estatística

O comportamento cinético da adsorção de MEL por HXY e HXY-AC foi verificado pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PFO) (Equação (22)) (LAGERGREN, 1898), pseudo segunda ordem (PSO) (Equação (23)) (HO; MCKAY, 1998) e Elovich (Equação (24)) (MCLINTOCK, 1970). Apesar destes modelos não levarem em conta os passos de transferência de massa e considerarem a adsorção como uma reação química, eles são matematicamente mais simples e permitem a comparação das capacidades de adsorção.

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (22)$$

$$q_t = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (23)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (24)$$

onde  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de MEL adsorvida por quantidade de adsorvente utilizado,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) são as constantes de taxa dos modelos PFO e PSO,  $q_1$  e  $q_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )



são os valores teóricos para a capacidade de adsorção,  $\beta$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante de dessorção,  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a taxa de adsorção inicial e  $t$  (min) é o tempo.

Para representar as isotermas de adsorção de MEL por HXY e HXY-AC, os modelos de Henry (Equação (25)) (HENRY, 1803), Freundlich (Equação (26)) (FREUNDLICH, 1906) e Langmuir (Equação (27)) (LANGMUIR, 1918) foram utilizados. Os modelos fornecem uma relação matemática entre a quantidade de MEL na fase sólida ( $q_e$ ) e a quantidade de MEL na fase líquida ( $C_e$ ) no equilíbrio.

$$q_e = k_H C_e \quad (25)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (26)$$

$$q_e = \frac{q_{mL} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (27)$$

onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de MEL em equilíbrio na fase líquida,  $k_H$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) é a constante de Henry,  $k_F$  ( $\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$ ) é a constante de Freundlich,  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade,  $q_{mL}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Langmuir e  $k_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir.

Para prever o comportamento de ruptura da MEL na coluna de leito fixo empacotada com HXY-AC, o modelo de Yan (YAN; VIRARAGHAVAN; CHEN, 2001) foi aplicado, representado pela Equação 28.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_0 Q t}{q_{max} m} \right)^a} \quad (28)$$

onde  $C$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de MEL afluyente,  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção,  $t$  (h) é o tempo e  $a$  é um parâmetro empírico do modelo de Yan.

Os parâmetros dos modelos cinéticos e de isotermas foram estimados por regressão não linear usando a forma original dos modelos por meio do *software* Statistica usando o método dos mínimos quadrados. A qualidade do ajuste dos modelos foi avaliada pelo

coeficiente de determinação ( $R^2$ ), coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), soma dos erros quadrados ( $SSE$ , *sum of squared erros*), critério de informação de Akaike ( $AIC$ , *Akaike information criterion*) e erro médio relativo ( $ARE$ , *average relative error*), representadas pelas Equações 29-33 (ALLEN *et al.*, 2003; DOTTO; COSTA; PINTO, 2013; HO; PORTER; MCKAY, 2002).

$$R^2 = \left( \frac{\sum_n^i (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_n^i (q_{i,exp} - q_{i,mod})^2}{\sum_n^i (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (29)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \left( \frac{n-1}{n-p} \right) \quad (30)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{i,mod} - q_{i,exp})^2 \quad (31)$$

$$AIC = n \ln \left( \frac{SSE}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1} \quad (32)$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{i,mod} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (33)$$

onde  $q_{i,mod}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é cada valor de  $q$  previsto pelo modelo ajustado,  $q_{i,exp}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é cada valor de  $q$  medido experimentalmente,  $\bar{q}_{i,exp}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a média de  $q$  medido experimentalmente,  $n$  é o número de experimentos e  $p$  é o número de parâmetros do modelo ajustado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

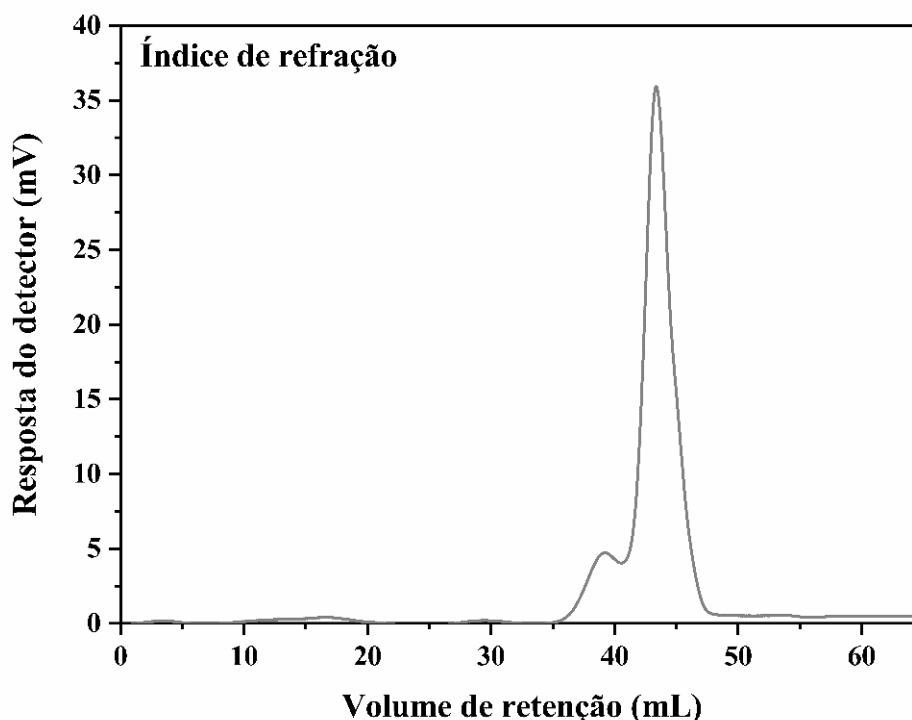
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA XILANA

#### 5.1.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A Figura 17 mostra a curva cromatográfica da análise de SEC para Xy. Percebe-se que Xy consiste em duas populações que diferem em suas massas molares. Um componente de alta massa molar que elui primeiro e é menos abundante e um componente de baixa massa molar que elui depois e é mais abundante, conforme os valores apresentados na Tabela 6. O valor de  $M_n$  corresponde a massa molar numérica média e  $M_w$  a massa molar ponderada média. A largura da distribuição é a polidispersidade, que é determinada a partir da razão  $M_w/M_n$  (MORI; BARTH, 1999). O primeiro componente eluído apresentou  $M_n=9967 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w=23192 \text{ g mol}^{-1}$  e polidispersidade de 2,33. O segundo componente, que elui posteriormente apresentou  $M_n=271 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w=493 \text{ g mol}^{-1}$  e polidispersidade de 1,82. Por outro lado, um único valor para cada parâmetro pode ser reportado como a média dos valores dos dois picos de acordo com a abundância, sendo assim  $M_n=307 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w=3265 \text{ g mol}^{-1}$  e polidispersidade de 10,62.

Liu *et al.*, (2021) relataram a extração de frações xilanas com  $M_w$  de cerca de 70.000  $\text{g mol}^{-1}$  e  $M_n$  de cerca de 30.000  $\text{g mol}^{-1}$  (LIU *et al.*, 2021). Neste trabalho uma amostra de xilana que foi branqueada foi utilizada, ou seja, uma xilana comercial que levou a uma amostra com baixa massa molar e alto teor de açúcar redutor (BAI; HU; XU, 2012; KHAIRE *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021).

Figura 17 - Curva SEC para Xy em  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  e temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 6 - Massas molares médias ( $M_n$  e  $M_w$ ) e polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) para Xy em  $\text{NaNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , vazão de  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$  e temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pico	Abundância (%)	$M_n$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$M_w$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$M_w/M_n$
39,192	13,30	9967	23192	2,33
43,367	86,70	271	493	1,82

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.1.2 Açúcar redutor (RS)

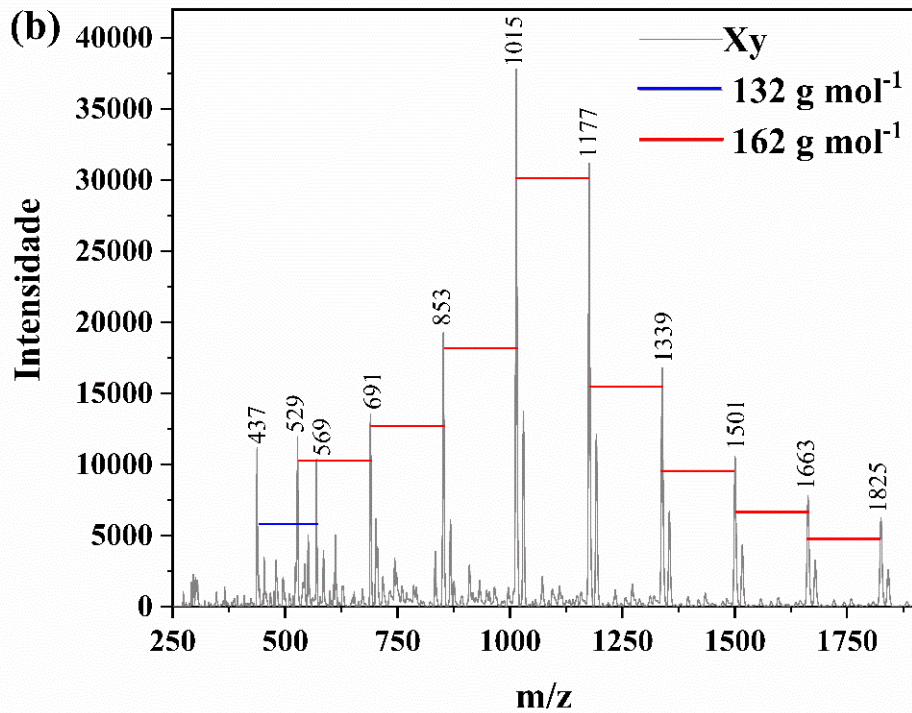
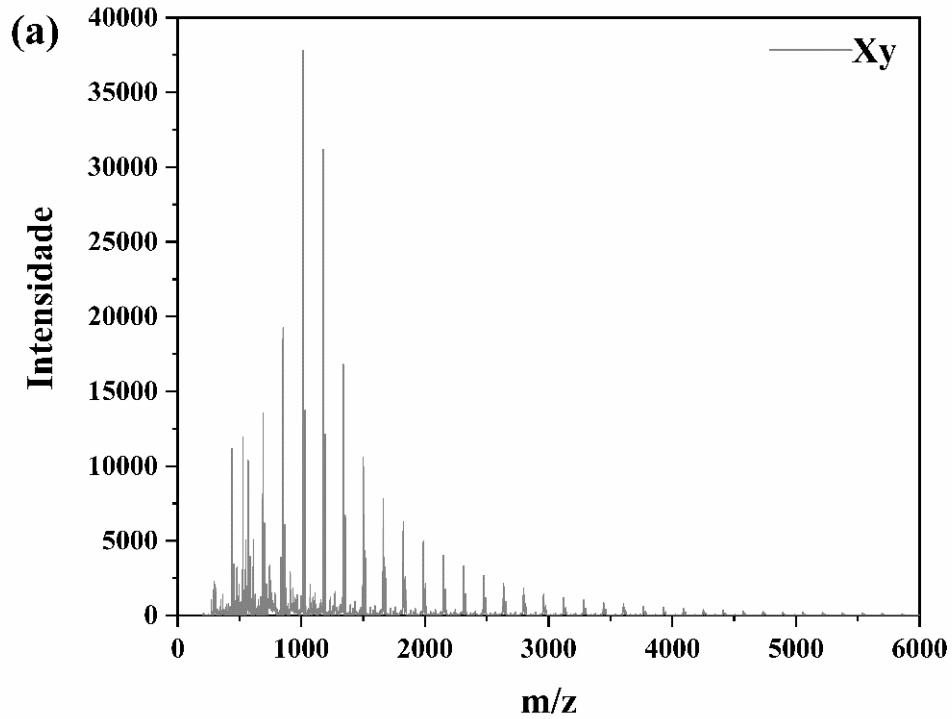
O teor de RS da amostra Xy determinado pelo método DNS foi de  $0,614 \pm 0,019 \text{ g g}^{-1}$ . O reagente DNS, inicialmente amarelo-alaranjado, reagiu com os grupos carbonila livre presentes no açúcar redutor em condições alcalinas, produzindo ácido 3-amino-5-nitrosalicílico, uma solução amarelo-marrom, dependendo da concentração de açúcar redutor no padrão ou na amostra de Xy (BERNFELD, 1995). A equação da regressão linear da curva de calibração obtida foi  $y = 6,605x + 0,0055$ ; com  $R^2 = 0,9982$ , cuja curva é mostrada no Apêndice A (Figura 40). Como esperado pelos baixos valores de massa molar, Xy apresenta uma grande quantidade de açúcar redutor.

### 5.1.3 Espectrometria de Massas (MS)

O espectro de massas MALDI-TOF da Xy purificada é apresentado na Figura 18. Foi considerado que a amostra está na forma de espécies cationizadas de sódio, uma vez que oligossacarídeos fornecem espécies cationizadas de metais alcalinos, como  $[M + Na]^+$ , onde o sódio foi derivado do trifluoroacetato de sódio (NAKAHARA; YAMAUCHI; SAKA, 2014; YUAN *et al.*, 2013). Pode-se perceber que o espectro apresentou um padrão polimérico com baixo ruído, ou seja, com boa resolução. Além disso, observa-se uma diferença de massa pico-pico de cerca de  $132 \text{ g mol}^{-1}$ , correspondente as unidades de xilose ligadas em  $\beta$ -1,4. Uma diferença de massa pico-pico mais comum de cerca de  $162 \text{ g mol}^{-1}$  também foi detectada, a qual não pode ser atribuída a um substituinte em específico, mas a uma diferença entre a presença de variadas quantidades de xilose, ácido glucurônico, ácido metil-glucurônico, arabinose e acetila.

A Tabela 7 mostra uma lista dos possíveis oligômeros correspondentes a cada razão  $m/z$ . Os fragmentos com  $m/z$  529 e 853 foram atribuídos, mas a massa calculada não foi exata. Assim, pode ser que para essas razões  $m/z$ , não sejam os oligômeros mencionados, podendo haver outras combinações de massas não identificadas ou até mesmo interferência da própria matriz. Percebe-se assim que a xilana apresenta em suas cadeias de xilose substituintes de ácido glucurônico, ácido metil-glucurônico, arabinose e acetila, como também reportado por outros autores para xilanas de diferentes fontes (DAUS *et al.*, 2011; LAINE, 1989; NAKAHARA; YAMAUCHI; SAKA, 2014; YUAN *et al.*, 2013). Laine (1989) e Yuan *et al.* (2013) observaram xilanas com diferença de massa pico-pico também em torno de  $160 \text{ g mol}^{-1}$  e como íons ligados a sódio (LAINE, 1989; YUAN *et al.*, 2013).

Figura 18 - (a) Espectro de massas MALDI-TOF da Xy no modo positivo em matriz super-DHB e (b) Espectro de massas MALDI-TOF da Xy com zoom.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 7 - Razão massa/carga da Xy determinada em MALDI-TOF e seus respectivos oligômeros.

m/z	Oligossacarídeo	m/z	Oligossacarídeo
437	X <sub>3</sub>	1177	X <sub>6</sub> (GA)(Ac) <sub>4</sub>
529	X <sub>2</sub> (GA)(Ac)	1339	X <sub>6</sub> (MGA) <sub>2</sub> (Ac) <sub>3</sub>
569	X <sub>4</sub>	1501	X <sub>8</sub> (MGA)(Ara)(Ac) <sub>2</sub>
691	X <sub>2</sub> (GA)(Ac) <sub>5</sub>	1663	X <sub>10</sub> (GA) <sub>2</sub> (Ac) <sub>3</sub>
853	X <sub>3</sub> (MGA)(AG)(Ac)	1825	X <sub>10</sub> (MGA) <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub>
1015	X <sub>4</sub> (MGA)(Ara)(Ac) <sub>3</sub>		

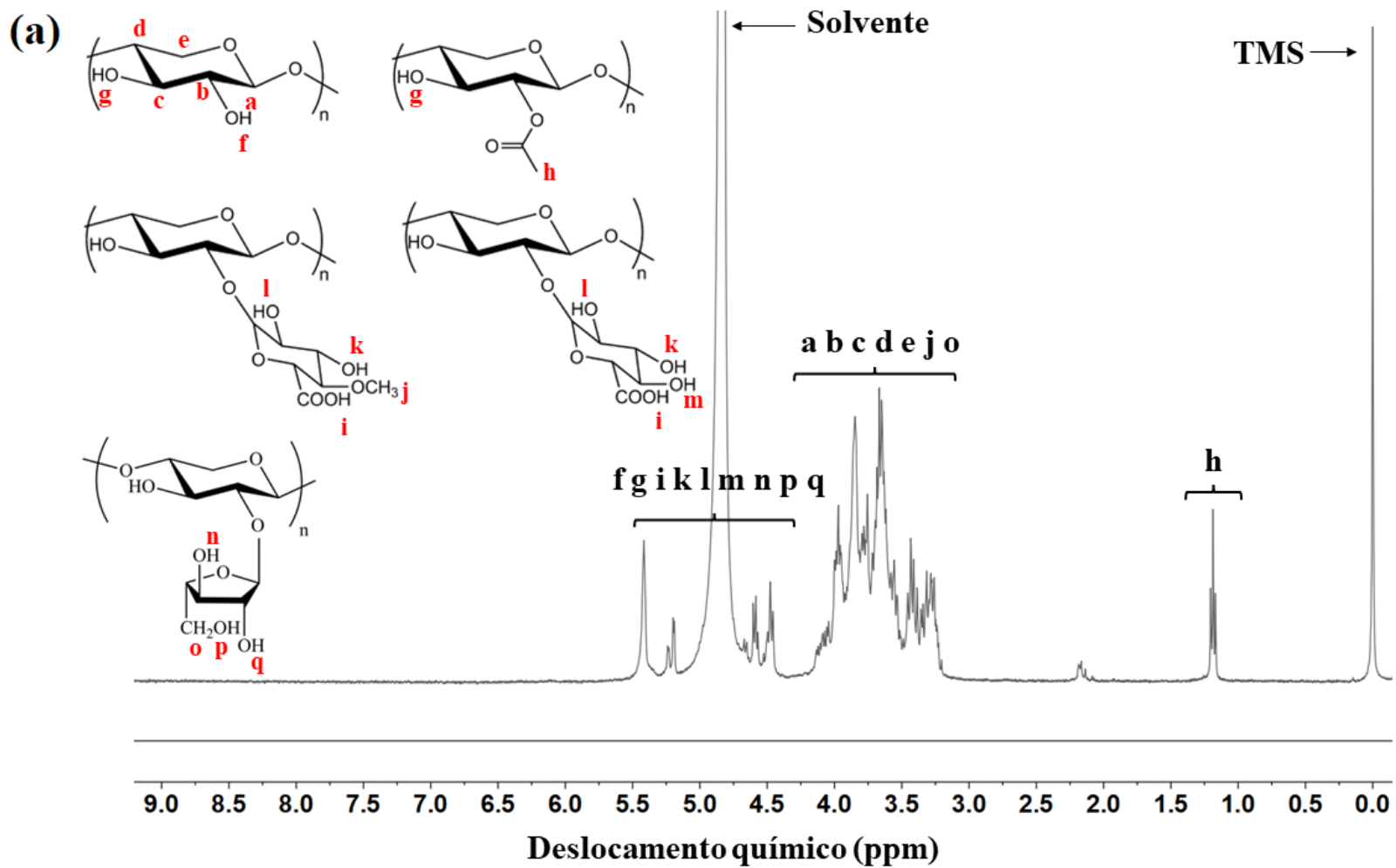
X=Xilose, Ac=Acetila, GA=Ácido glucurônico, MGA=Ácido metil glucurônico, Ara=Arabinose

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

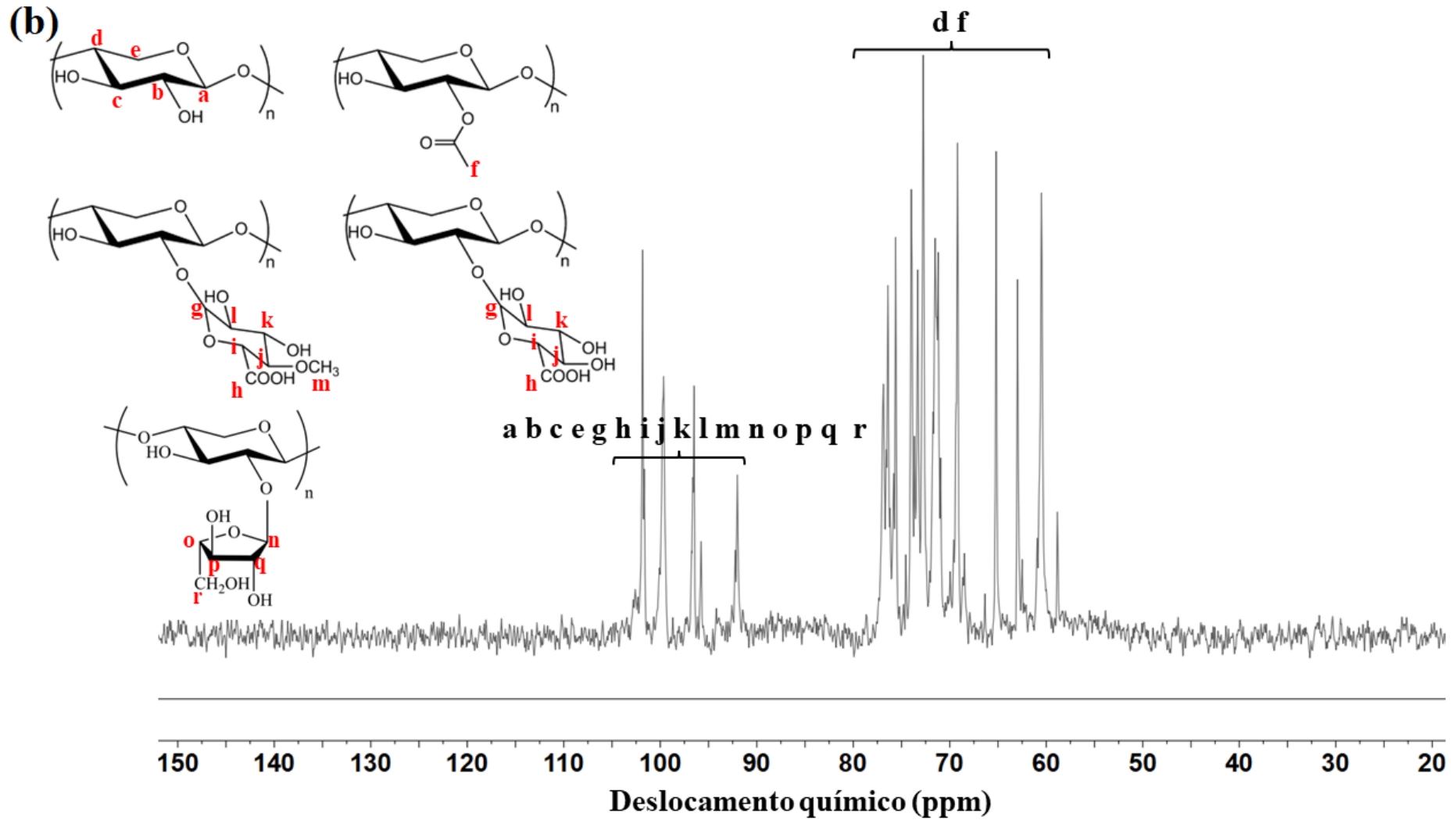
### 5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR)

O espectro de <sup>1</sup>H-NMR da Xy é mostrado na Figura 19 (a) e as letras indicadas nas estruturas estão relacionadas aos sinais observados. Pode-se perceber que a maioria dos sinais aparecem entre 3,0 e 5,5 ppm, fornecendo um padrão típico de hemicelulose (LI *et al.*, 2016; ZHONG; CUI; YE, 2018). O sinal em 4,79 ppm está relacionado à água, o que pode ser devido ao solvente, que neste caso foi óxido de deutério (D<sub>2</sub>O) e possivelmente devido à água residual presente na amostra. Já os sinais em deslocamentos químicos entre 3,0 e 4,0 ppm podem corresponder aos prótons do anel de xilose, que são mais blindados e, portanto, estão em menores deslocamentos químicos, e aos prótons do grupo OCH<sub>3</sub> do ácido metil glucurônico. Os sinais em deslocamentos mais altos entre 4,4 e 5,4 ppm podem corresponder a prótons de grupos terminais (principalmente OH e COOH de ácido glucurônico e ácido metil glucurônico), que são menos blindados e por isso aparecem em deslocamentos mais altos (LI *et al.*, 2016; LIU, Z. *et al.*, 2018b; SHARMA *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2015). Ainda, percebe-se que o sinal em cerca de 2,1 ppm pode ser devido aos prótons dos grupos acetil (COCH<sub>3</sub>), que estão mais distantes do oxigênio e não sofrem um efeito de desblindagem tão pronunciado (LEE *et al.*, 2011; ZHONG; CUI; YE, 2018). O espectro de <sup>13</sup>C-NMR da Xy é mostrado na Figura 19 (b) e as letras indicadas nas estruturas estão relacionadas aos sinais observados. Pode-se perceber sinais em deslocamentos químicos mais altos, de 92 a 102 ppm, os quais correspondem aos carbonos que são menos blindados e, portanto, em deslocamentos mais altos. Os sinais nos deslocamentos químicos mais baixos, de 58 a 76 ppm, correspondem aos carbonos que estão mais blindados e, portanto, em deslocamentos mais baixos (FUNDADOR *et al.*, 2012; LIU, X. *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2017).

Figura 19 - (a) Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  da Xy em  $\text{D}_2\text{O}$  a  $27^\circ\text{C}$ , com frequência de 400 MHz e (b) Espectro de  $^{13}\text{C-NMR}$  da Xy em  $\text{D}_2\text{O}$  a  $27^\circ\text{C}$ , com frequência de 200 MHz.







Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.1.5 Análise Elementar (CHNO)

A composição elementar da Xy determinada em analisador elementar apresentou a presença de um percentual em massa de  $42,83 \pm 0,53$  de carbono,  $7,58 \pm 0,05$  de hidrogênio e  $49,59 \pm 0,50$  de oxigênio. Tais resultados corroboram com os resultados obtidos por MS e NMR, confirmando a presença de unidades poliméricas e ramificações compostas por carbono, hidrogênio e oxigênio.

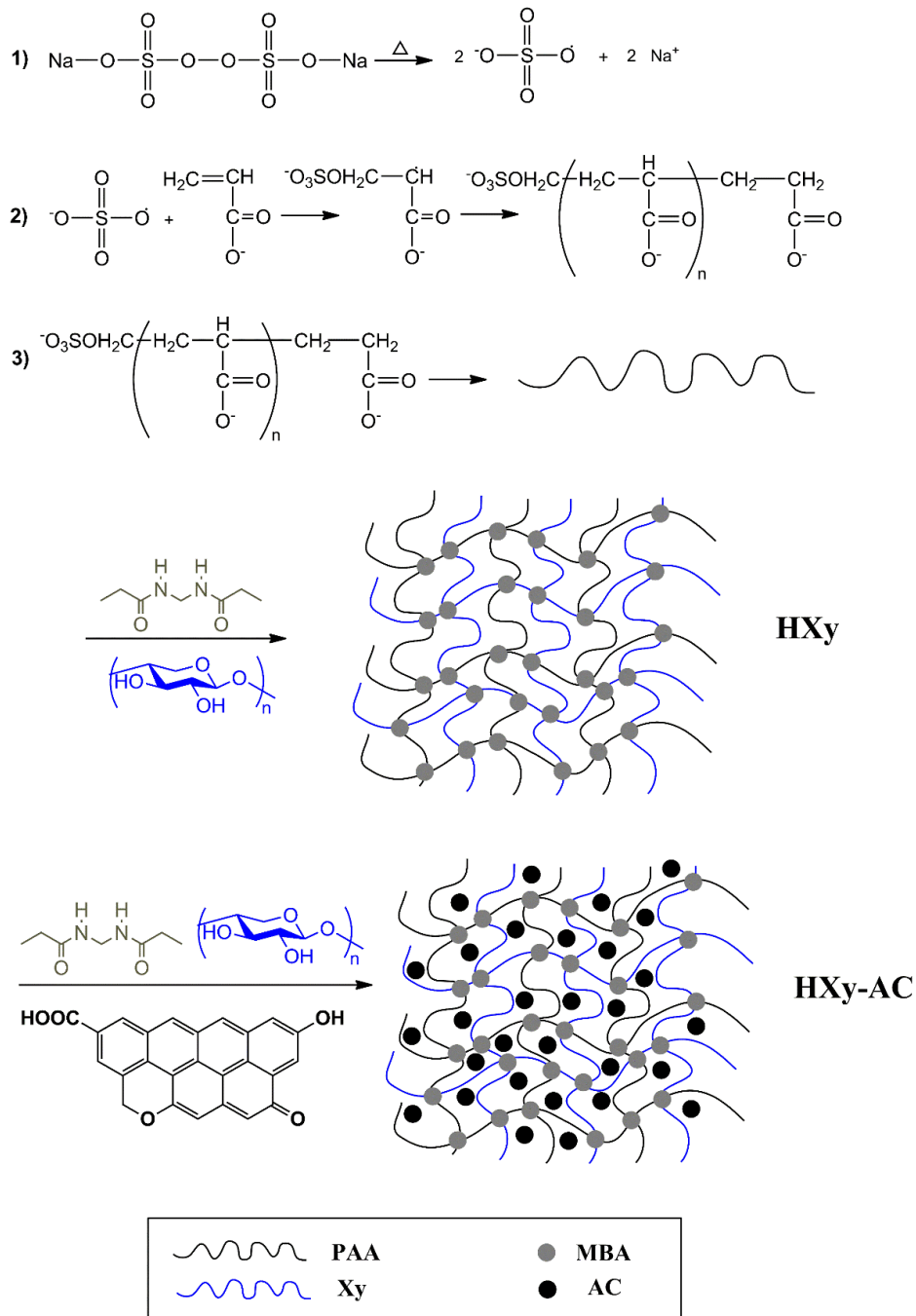
### 5.2 SÍNTESE DOS HIDROGÉIS

A proposta inicial deste trabalho foi a produção de materiais adsorventes poliméricos de baixo custo com o uso de xilana (subproduto da atividade agrícola) por meio de funcionalização, reticulação e polimerização, produzindo materiais adsorventes com características iônicas. Inicialmente, realizou-se a funcionalização do polissacarídeo natural xilana produzindo um derivado quaternizado (positivo) e um sulfatado (negativo) para posterior reticulação. Em seguida, em razão da baixa massa molar do polímero base (xilana), a reticulação dos derivados não resultou em materiais insolúveis. Então, realizou-se a incorporação destes derivados em matrizes de hidrogéis com poli(ácido acrílico) a fim de formar materiais insolúveis. No entanto, a incorporação dos derivados precisou ocorrer em menor proporção comparado ao ácido acrílico para a efetiva formação de um hidrogel. Portanto, em razão da menor proporção dos derivados de xilana nos hidrogéis, a característica de cargas majoritariamente positivas buscadas no caso do derivado quaternizado não ocorreu, e no caso do derivado negativo não era necessária sua utilização, não fazendo sentido continuar com emprego dos derivados de xilana produzidos para a produção dos hidrogéis. Assim, o trabalho seguiu com o polímero não modificado, a xilana para produção de hidrogéis como materiais adsorventes. Já a síntese dos derivados e caracterização físico-química da xilana e de seus derivados (quaternizado e sulfatado) com avaliação de suas propriedades microbiológicas e antioxidantes rendeu uma publicação na revista *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* (FRÖHLICH *et al.*, 2022).

Na síntese dos hidrogéis HXy e HXy-AC pelo método de polimerização por radicais livres, o SPS atuou como iniciador de polimerização do AA, pois gera radicais livres na fase de iniciação (etapa 1) formando poli (ácido acrílico) (PAA) na fase de propagação (etapa 2). A terminação envolve uma combinação do polímero para formar a rede de reticulação pela ação do reticulante MBA, sendo terminada por reações de combinação, desproporção ou

transferência (etapa 3) (DAVE; GOR, 2018; SINHA; CHAKMA, 2019). Para HXy-AC, a incorporação de AC ocorreu por meio de pontes de hidrogênio, com o objetivo de reduzir o inchamento do material final, mas mantendo a capacidade de adsorção (LIU, X. *et al.*, 2018). Um esquema de síntese da formação de ambos os hidrogéis é mostrado na Figura 20, com diferenças na etapa 3.

Figura 20 - Esquema de síntese dos hidrogéis HXy e HXy-AC por polimerização por radicais livres.

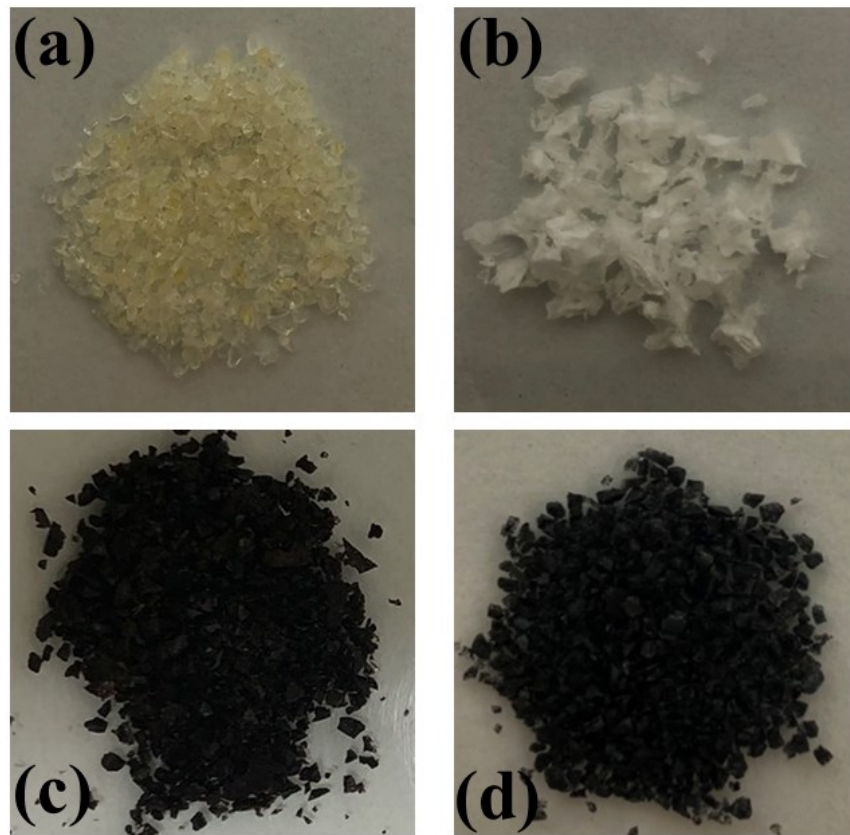


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A incorporação de aditivo ao hidrogel HXy foi estudada com adsorventes disponíveis no Laboratório POLIMAT, os quais sozinhos já deveriam ser bons adsorventes para a MEL (melamina), a fim de não diminuir a capacidade de adsorção em razão da incorporação do aditivo, mas apenas diminuir sua capacidade de inchamento. Os materiais testados como aditivos são mostrados na Tabela 19 (Apêndice A). O aditivo sozinho com maior capacidade de adsorção foi AC, sendo testada a adição de 0,1 e 0,2 g. A quantidade de 0,1 g foi escolhida por apresentar menor capacidade de inchamento em testes visuais. A quantidade do reticulante MBA também foi testada, a fim de verificar sua influência na capacidade de adsorção e de inchamento. As quantidades de MBA testadas são mostradas na Tabela 20 (Apêndice A). A quantidade de 0,08 g foi escolhida por também apresentar menor capacidade de inchamento em testes visuais, mas não haver perda da capacidade de adsorção.

A Figura 21 apresenta o aspecto visual dos hidrogéis produzidos e secos em estufa e liofilizados. Na Figura, a imagem (a) corresponde ao material HXy seco em estufa, (b) ao HXy liofilizado, (c) ao HXy-AC seco em estufa e (d) ao HXy-AC liofilizado. É possível perceber por análise de aspectos físicos dos materiais que os materiais secos em estufa têm características mais rígidas, com maior resistência mecânica quando comparados aos materiais liofilizados, que são menos rígidos e menos resistentes. Tal diferença pode ser explicada porque possivelmente a estrutura de poros alcançada com o inchamento é perdida com a secagem em estufa e é mantida, ao menos em algum grau com a secagem por liofilização. Nas imagens da Figura 21, esta observação de aspectos visuais pode ser atestada pela diferença de tamanho de partícula entre o material seco em estufa e o liofilizado, nas quais, o material liofilizado, por manter certa estrutura de poros da forma gel, quando seco, apresenta maior tamanho.

Figura 21 - Aspecto visual dos hidrogéis produzidos (a) HXY seco em estufa, (b) HXY liofilizado (c) HXY-AC seco em estufa e (d) HXY-AC liofilizado.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

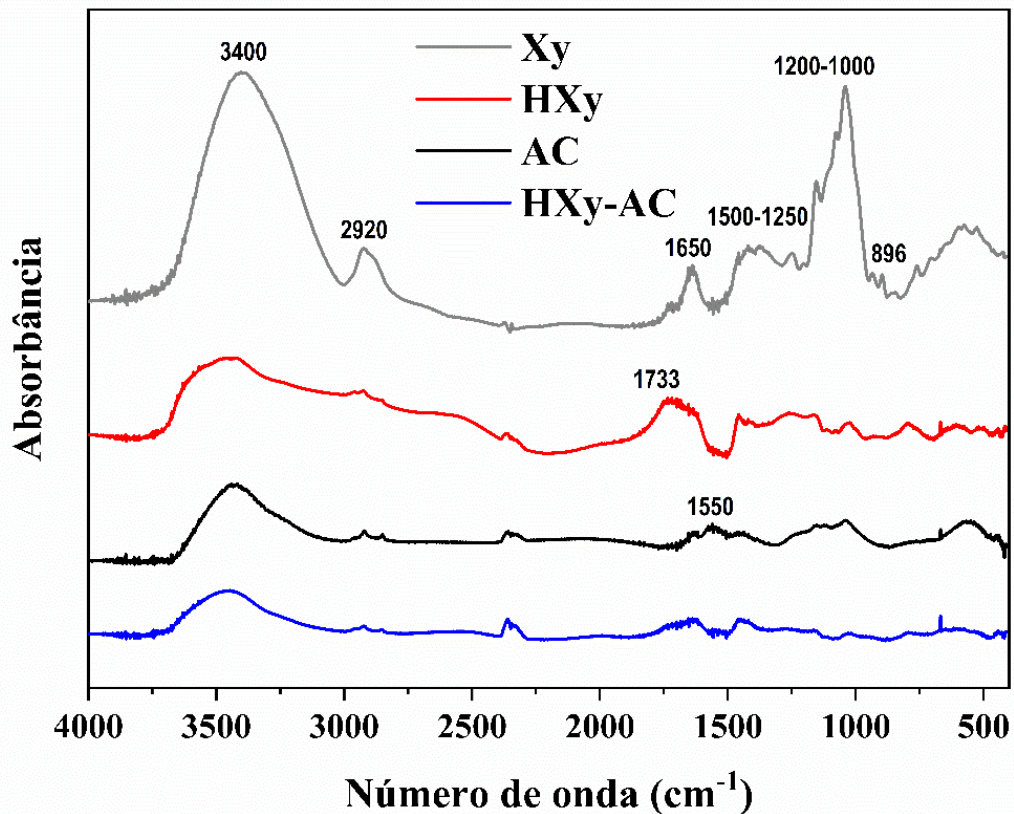
#### 5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR da Xy, HXY, AC e HXY-AC são mostrados na Figura 22. Para todas as amostras a banda larga em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (O-H), a banda em  $2920\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de estiramento C-H dos grupos metil ( $-\text{CH}_3$ ) e metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), a banda em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de flexão de H-O-H de água livre e absorvida, a região de banda larga entre  $1500$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibração de estiramento assimétrica de C-H, a região de banda larga entre  $1200$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido à vibração de estiramento da ligação C-O de grupos álcool, éter e ácido carboxílico e abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  devido a à

vibração de flexão da ligação =C-H (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). A amostra Xy apresenta bandas de absorção mais discretas e a banda da ligação  $\beta$ -glicosídica entre as unidades de açúcar em  $896\text{ cm}^{-1}$ , confirmando que Xy está ligada através da ligação  $\beta$ -(1-4) (GAO *et al.*, 2016; LIU, Z. *et al.*, 2018a; TRAN *et al.*, 2019). Para a amostra HXy, a banda em  $1733\text{ cm}^{-1}$  pode ter surgido devido à vibração de estiramento da ligação C=O dos grupos carbonila do poli (ácido acrílico) (SUN *et al.*, 2015). Para a amostra AC, a banda em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido a vibração de estiramento da ligação C=C. Por fim, a amostra HXy-AC apresenta as bandas já mencionadas.

Assim, uma variedade de grupos funcionais está presente nos materiais em razão da matriz complexa deles. GAO *et al.*, 2016, LIU *et al.*, 2018 e TRAN *et al.*, 2019 também relataram bandas de absorção semelhantes para xilanas (GAO *et al.*, 2016; LIU, Z. *et al.*, 2018b; TRAN *et al.*, 2019). A Tabela 8 apresenta um resumo das atribuições dos sinais observados por FTIR para todas as amostras.

Figura 22 - Espectro de FTIR da Xy, HXy, AC e HXy-AC em KBr, 50 aquisições e resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 8 - Atribuições dos sinais de FTIR verificados para Xy, HXy, AC e HXy-AC.

Atribuição	Xy	HXy	AC	HXy-AC
Deformação axial da ligação O-H	~3400	~3400	~3400	~3400
Deformação axial da ligação C-H de grupos metil (-CH <sub>3</sub> ) e metileno (-CH <sub>2</sub> -)	~2920	~2920	~2920	~2920
Deformação angular de H-O-H	~1650	~1650	~1650	~1650
Deformação axial da ligação C-H	1500 - 1250	1500 - 1250	1500 - 1250	1500 - 1250
Deformação axial da ligação C-O de álcool, éter e ácido carboxílico	1200 - 1000	1200 - 1000	1200 - 1000	1200 - 1000
Deformação angular de =C-H	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000
Deformação axial da ligação glicosídica entre unidades de açúcar em $\beta$ -(1,4)	896	-	-	-
Deformação axial da ligação C=O de ácido carboxílico	-	1733	-	-
Deformação axial da ligação C=C	-	-	1550	-

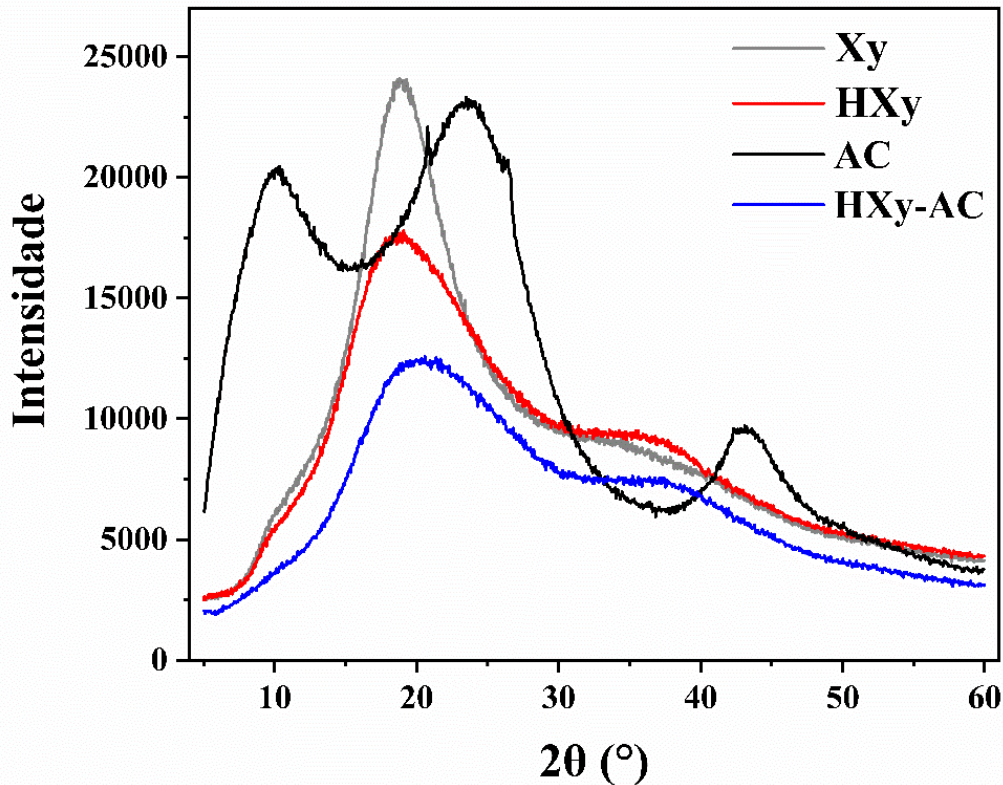
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3.2 Difração de Raios X (XRD)

A Figura 23 mostra os difratogramas de XRD da Xy, HXy, AC e HXy-AC. Todas as amostras apresentam picos amplos, que indicam uma estrutura amorfa, sem pico cristalino agudo observado na região analisada (PALANIAPPAN *et al.*, 2017). O AC apresentou regiões amorfas distintas, que em ângulos mais baixos podem estar relacionados a uma estrutura de carbono desorganizada, enquanto em ângulos mais altos eles podem estar relacionados a uma estrutura de carbono um pouco mais organizada (BELTRAME *et al.*, 2018). Além disso, o material HXy-AC apresenta suas regiões amorfas muito mais parecidas com o HXy, o qual não contém AC, em comparação ao difratograma do AC. Tal resultado pode ser explicado pela baixa quantidade de AC adicionado (0,1 g) ao hidrogel, HXy-AC, sendo assim tendo baixa influência nas regiões amorfas observadas.



Figura 23 - Difratoograma de raios X da Xy, HXy, AC e HXy-AC, Cu-K $\alpha$   $\lambda$  =1,54 Å e faixa 2 $\theta$  de 5-60°.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

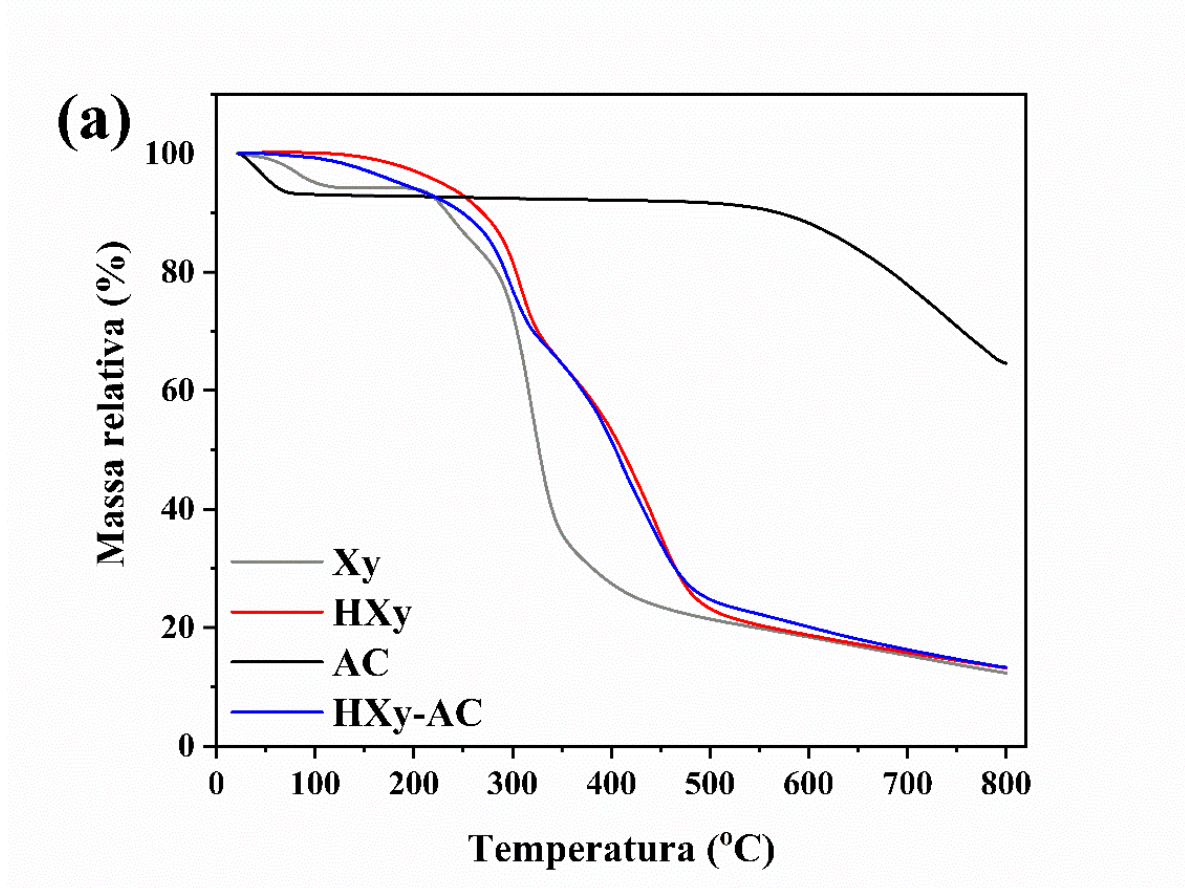
A análise termogravimétrica (TGA) e a análise termogravimétrica diferencial (DTG) são apresentadas na Figura 24 (a) e (b), respectivamente. A Tabela 9 resume os eventos térmicos por estágios de degradação, indicando a temperatura de máxima velocidade de degradação de cada estágio, o resíduo ao final de cada estágio e a massa residual em 800 °C, ou seja, ao final do aquecimento. A primeira perda de massa (estágio 1) em torno de 100 °C é devido à evaporação de água, de modo que as amostras Xy, HXy, AC e HXy-AC continham 5,8, 2,3, 10,2 e 5,3% de água absorvida e livre em sua estrutura. As perdas de massa em temperaturas mais altas são devidas à decomposição térmica das amostras, o que pode ser melhor observado pelos picos de DTG. A temperatura inicial de degradação foi em torno de 200, 220, 600 e 220 para Xy, HXy, AC e HXy-AC, respectivamente. Os eventos de degradação observados no estágio 2 são devido à desidroxilação, descarbonilação e descarboxilação, seguidas pelo estágio 3 com a quebra de ligações C-C em temperaturas mais

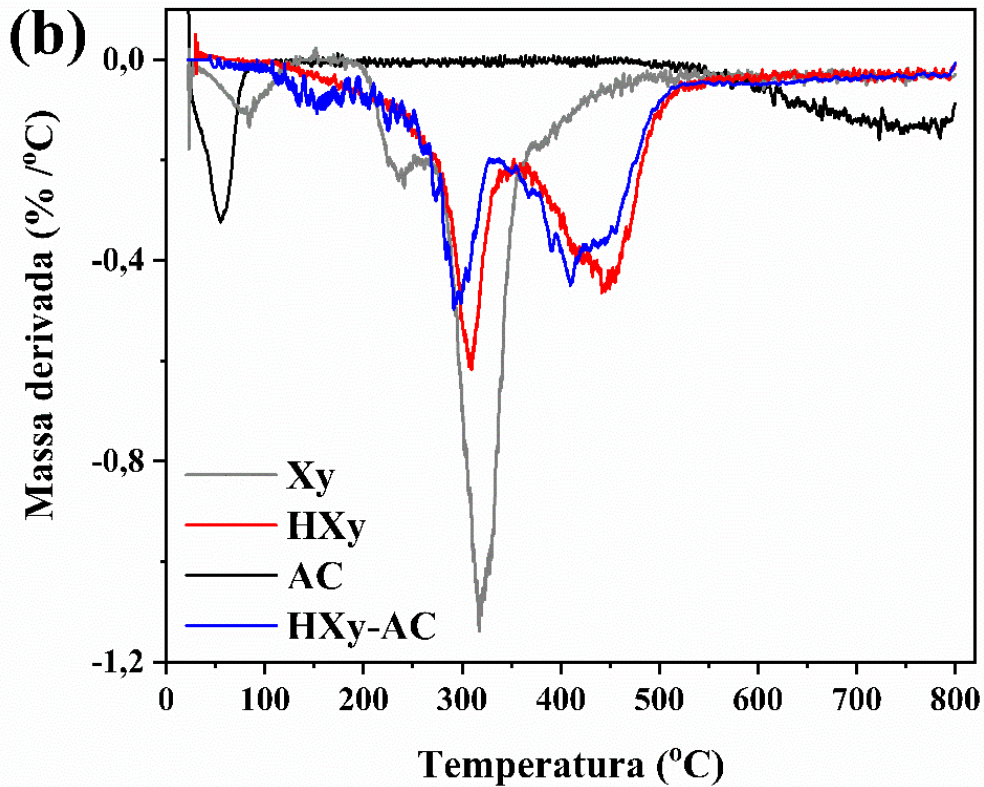


altas. A massa residual em 800 °C foi de 12,33, 13,21, 65,66 e 13,30% para Xy, HXy, AC e HXy-AC, respectivamente (ŠIMKOVIC *et al.*, 2011).

Sun *et al.*, (2015) também relataram estabilidade térmica análoga com estágios de degradação semelhantes para amostras de xilana e de hidrogel, similares as amostras Xy e HXy (SUN *et al.*, 2015). Uma maior massa residual é observada ao final do aquecimento para o hidrogel contendo AC (HXy-AC) quando comparada ao hidrogel sem AC (HXy) em razão da presença de AC que apresenta maior estabilidade térmica. Além disso, a comparação da amostra Xy com os hidrogéis HXy e HXy-AC, permite observar uma maior estabilidade térmica para os hidrogéis. Tal estabilidade pode ser explicada uma vez que Xy apresenta ligações C-O (energia de ligação de 360 kJ mol<sup>-1</sup>) e os hidrogéis além de ligações C-O também apresentam ligações C=O (energia de ligação de 743 kJ mol<sup>-1</sup>) (ATKINS; JONES, 2012).

Figura 24 - (a) TGA e (b) DTG da Xy, HXy, AC e HXy-AC, 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>.





Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 9 - Dados termogravimétricos obtidos a partir da análise termogravimétrica diferencial para as amostras Xy, HXy, AC e HXy-AC.

Amostra	Estágio 1		Estágio 2		Estágio 3		Massa residual (%) <sup>c</sup>
	T <sub>1</sub> <sup>a</sup>	R <sub>1</sub> <sup>b</sup>	T <sub>2</sub> <sup>a</sup>	R <sub>2</sub> <sup>b</sup>	T <sub>3</sub> <sup>a</sup>	R <sub>3</sub> <sup>b</sup>	
Xy	84	94,2	242	84,7	318	23,5	12,33
HXy	-	97,7	308	64,5	445	21,8	13,21
AC	56	89,8	-	-	-	65,6	65,66
HXy-AC	-	94,7	292	68,2	410	23,6	13,30

<sup>a</sup> Temperatura de máxima velocidade de degradação (°C)

<sup>b</sup> Resíduo ao final de cada estágio de degradação (%)

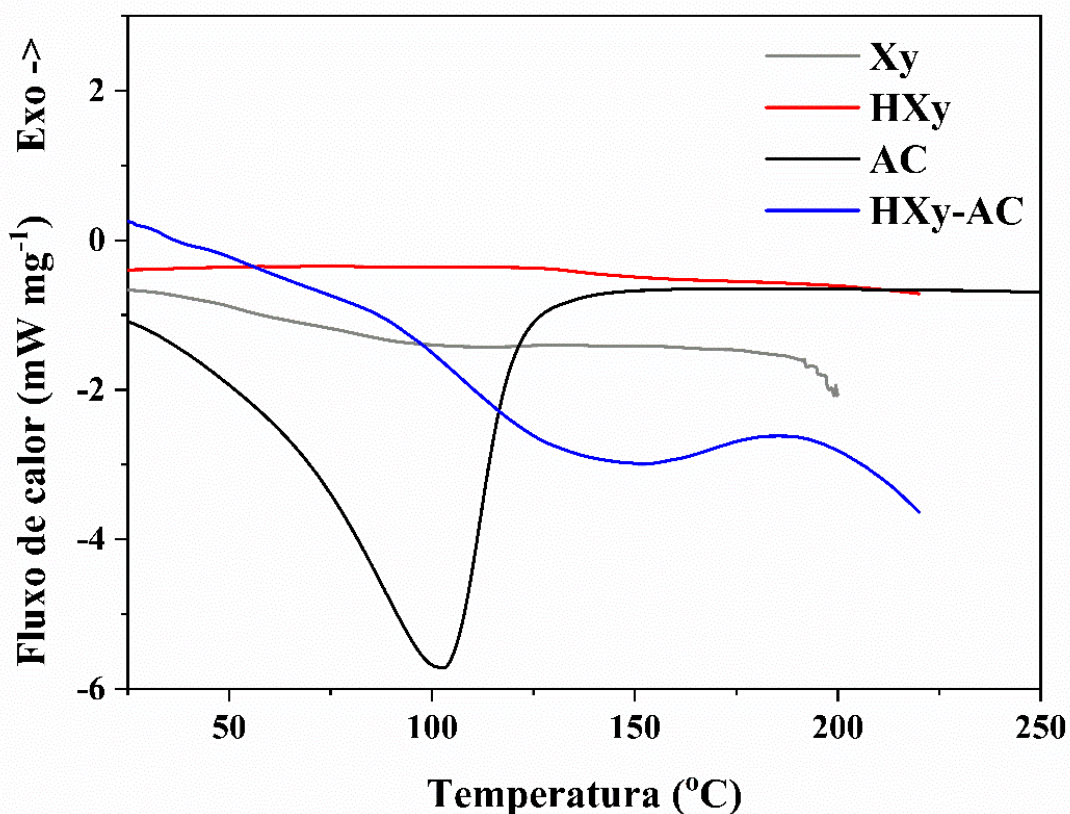
<sup>c</sup> Massa residual em 800°C

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) da Xy, HXy, AC e HXy-AC são mostrados na Figura 25. A descontinuidade no gráfico sugere um valor de temperatura de transição vítrea (transição do estado vítreo para o emborrachado,  $T_g$ ) de 85 °C para Xy e 140 °C para HXy (JAIN; SJÖSTEDT; GLASSER, 2001; MALIK; AHMAD; MINHAS, 2017). Para AC, observa-se um pico endotérmico, possivelmente relacionado à evaporação de água (CÔRTEZ *et al.*, 2019). Para HXy-AC, apenas o pico endotérmico pode ser observado, não sendo observado  $T_g$ , pois o evento endotérmico ocorre na região da  $T_g$  observada para o hidrogel sem carvão (HXy). Não foram observados valores de  $T_m$  e nem  $T_c$  para todas as amostras analisadas. Assim, a partir dos resultados de DSC é possível observar que uma temperatura maior é necessária para que ocorra uma transição para os hidrogéis quando comparados a Xy, indicando que a rede polimérica dos hidrogéis tem menor mobilidade.

Figura 25 - DSC da da Xy, HXy, AC e HXy-AC, 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera de N<sub>2</sub>.



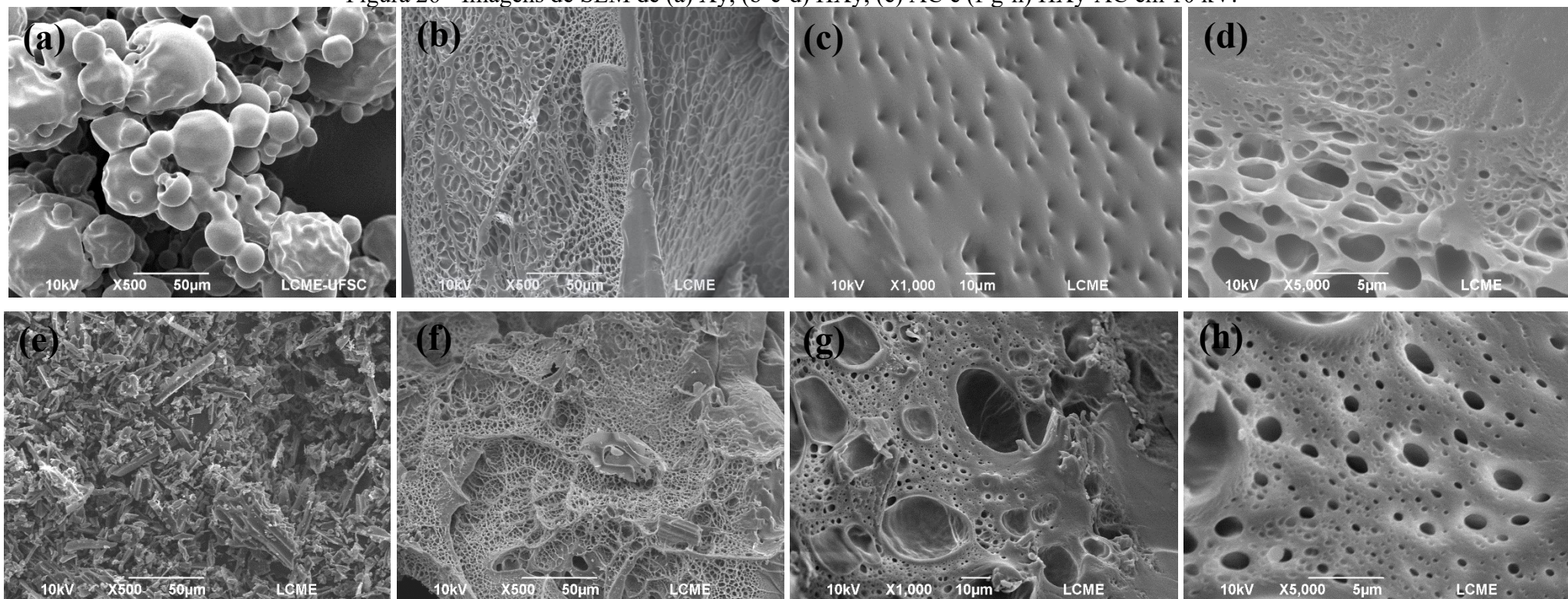
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Figura 26 mostra as imagens SEM de Xy (a), HXy (b-c-d), AC (e) e HXy-AC (f-g-h), com diferentes ampliações, conforme indicado nas imagens. Xy apresenta uma superfície irregular e majoritariamente lisa. HXy apresenta uma superfície porosa e bastante irregular, uma vez que apresenta características distintas em diferentes regiões, como pode ser observado nas três imagens diferentes. AC apresenta uma superfície porosa e um perfil característico de pó. HXy-AC também apresenta uma superfície irregular, como também atestado pelas três imagens, cada uma com características distintas, bem como a presença de AC e poros aparentemente maiores que HXy. Assim, HXy e HXy-AC apresentam características texturais e morfológicas desejáveis para um material adsorvente.



Figura 26 - Imagens de SEM de (a) Xy, (b-c-d) HXy, (e) AC e (f-g-h) HXy-AC em 10 kV.

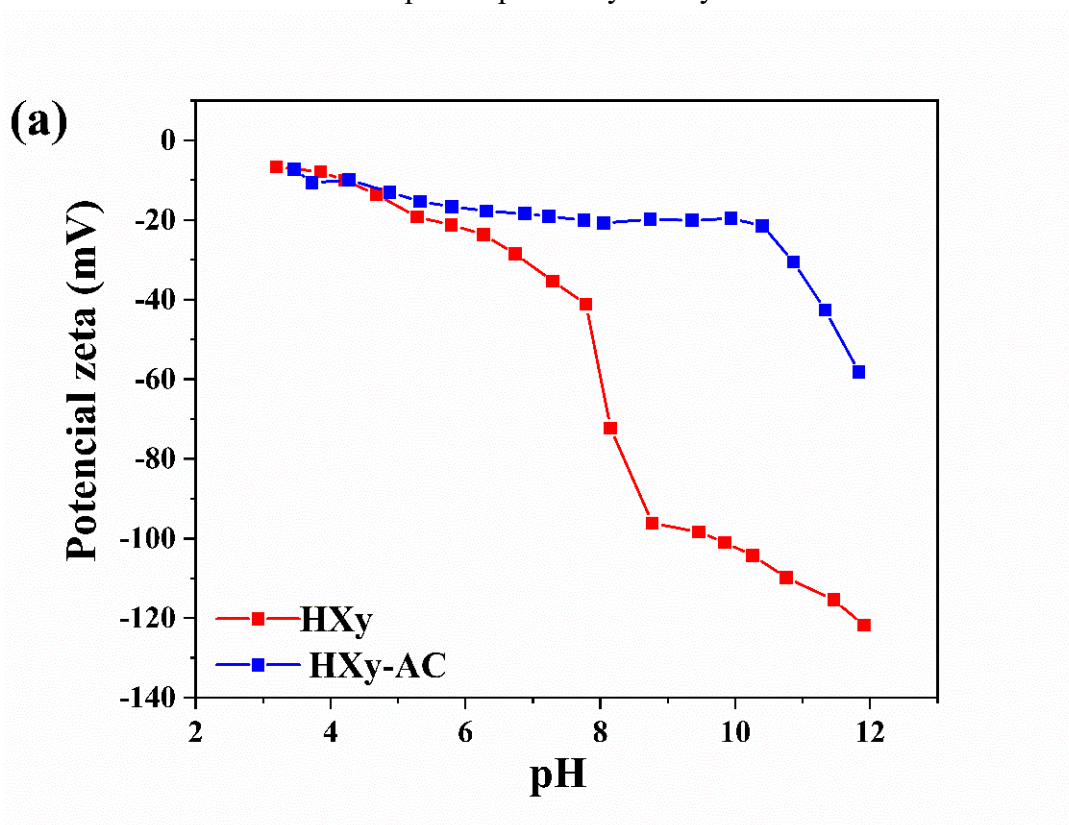


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

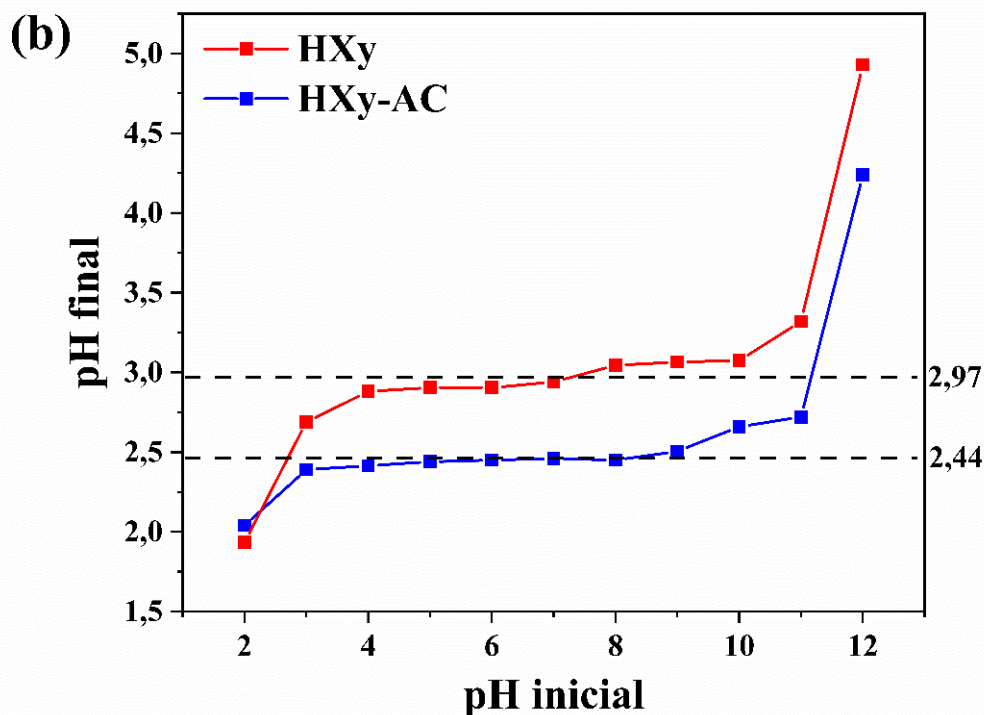
### 5.3.6 Potencial Zeta (ZP) e Ponto de carga zero (PZC)

Os resultados do potencial zeta (ZP) e do ponto de carga zero (PZC) para os materiais adsorventes HXy e HXy-AC são mostrados na Figura 27 (a) e (b), respectivamente. Os materiais adsorventes apresentaram valores de potencial zeta negativo em toda a faixa de pH analisada (3-12), tornando-se mais negativos com o aumento do pH, o que pode ser explicado pela adição de íons  $\text{OH}^-$ . O ponto de carga zero para HXy foi 2,97 e para HXy-AC foi 2,44, o que indica que no valor de pH do PZC, os materiais não apresentam carga superficial, ou seja, ocorre um equilíbrio de cargas positivas e negativas. Abaixo do pH do PZC, os materiais adsorventes estão carregados positivamente e acima do pH do PZC, eles estão carregados negativamente. Assim, para a adsorção próximo ao pH neutro, os materiais HXy e HXy-AC estão carregados negativamente, sendo assim bons adsorventes para contaminantes com características básicas, como a MEL. O PZC para o hidrogel contendo xilana quaternizada (HQXy) é apresentado no Apêndice A (Figura 42), não sendo possível observar diferença significativa em seu valor, comparado ao HXy, não justificando assim o uso de xilana quaternizada para produção do hidrogel.

Figura 27 - (a) Potencial zeta em função do pH e as (b) Ponto de carga zero pelo experimento dos 11 pontos para HXy e HXy-AC.







Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3.7 Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (BET), Picnometria de gás hélio e método de Arquimedes

As características dos materiais adsorventes HXy e HXy-AC estimadas por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (BET) e picnometria de gás hélio são apresentadas na Tabela 10. O material HXy apresentou maior área superficial e maior volume de poros quando comparado ao material HXy-AC. Este resultado pode ser explicado em razão de uma maior rede de reticulação do material HXy-AC pela necessidade de maior adição do reticulante MBA para a formação de hidrogel, que aproximou as cadeias poliméricas, reduzindo os poros e a área superficial. No entanto, HXy apresentou menor diâmetro médio de poros quando comparado ao material HXy-AC, corroborando com as imagens obtidas por SEM, sendo possível a observação de poros maiores. Esse resultado pode ser explicado devido à presença de AC, que pode ter afastado as cadeias poliméricas nesses locais, formando poros maiores.

Além disso, os valores de área superficial obtidos são baixos em comparação com materiais adsorventes clássicos, como carvão ativado, mas apresentam um valor aceitável

quando se considera materiais poliméricos. Os valores de densidade real e aparente obtidos por picnometria de gás hélio e pelo método de Arquimedes para HXy e HXy-AC não apresentaram diferença significativa.

Tabela 10 - Características dos materiais adsorventes HXy e HXy-AC estimadas por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (BET), picnometria de gás hélio e método de Arquimedes.

<b>Característica</b>	<b>HXy</b>	<b>HXy-AC</b>
<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	11,17	2,53
<b>Diâmetro médio de poros (nm)</b>	1,70	2,74
<b>Volume de poros, <math>V_p</math> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	4,76E-03	1,74E-03
<b>Densidade real, <math>\rho_s</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,43	1,44
<b>Densidade aparente, <math>\rho_{sa}</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,3	1,3

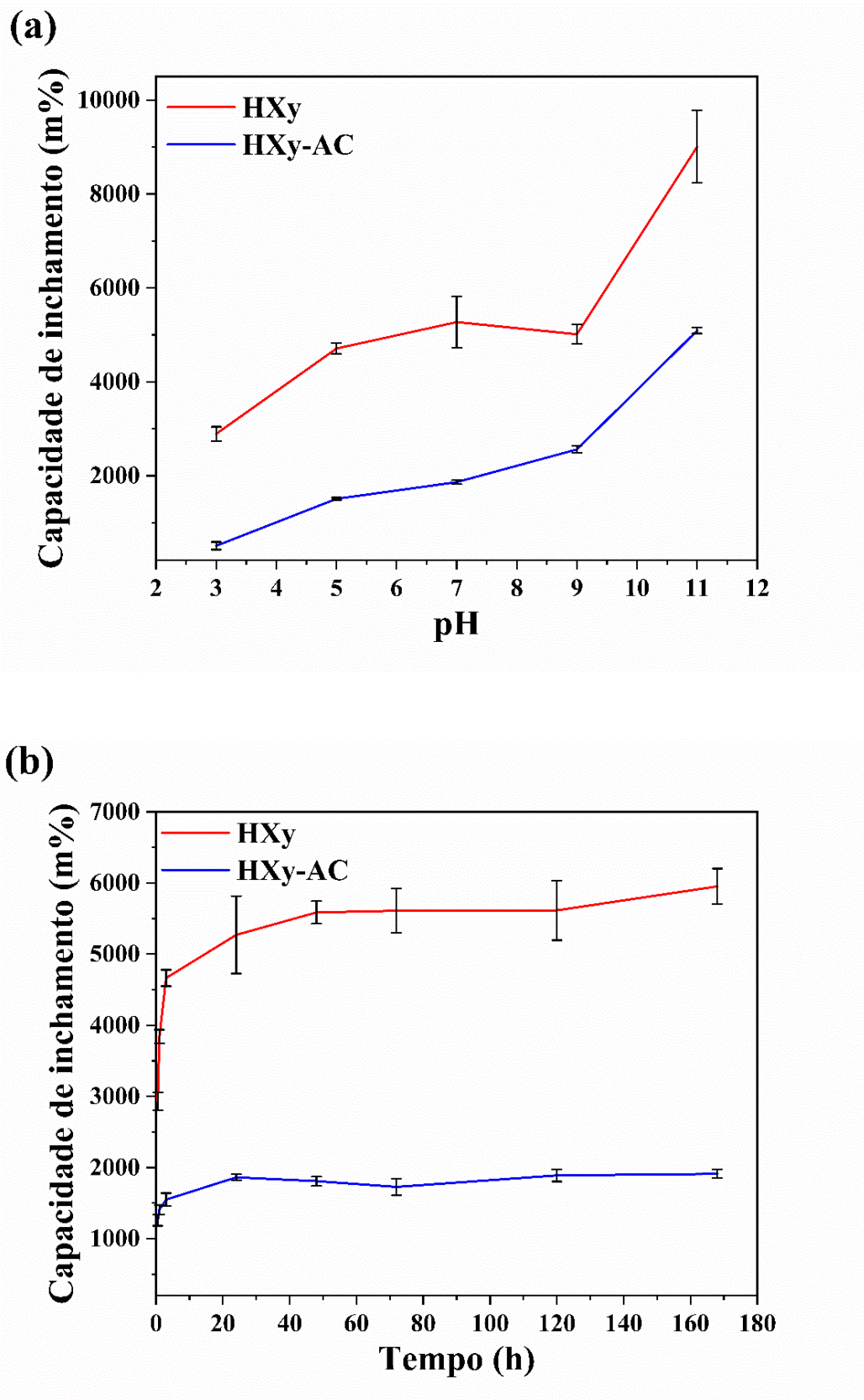
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3.8 Análise de inchamento

A capacidade de inchamento ( $SC$ , %) em função do pH e os resultados da cinética de inchamento em pH 7 para HXy e HXy-AC são apresentados na Figura 28 (a) e (b), respectivamente. A amostra HXy apresentou maiores valores de  $SC$  para todos os valores de pH quando comparada à amostra HXy-AC. Esse resultado comprova que a adição de AC possibilitou uma diminuição do inchamento, como pretendido. Além disso, para ambos os materiais, o valor de  $SC$  aumenta com o aumento do pH, pois em um meio ácido, os grupos funcionais são totalmente protonados e, à medida que o pH aumenta para um meio básico, os grupos são desprotonados, adquirindo uma carga negativa e, assim, sendo capazes de absorver mais água (JABBARI; NOZARI, 2000). Além disso, a cinética de inchamento sugere que HXy pode não ter atingido o equilíbrio de inchamento no intervalo de tempo testado e HXy-AC apresenta um inchamento com menor desvio padrão. Os valores de  $SF$  encontrados para HXy e HXy-AC foram de  $56,8 \pm 0,3$  e  $20,3 \pm 0,4$  respectivamente.



Figura 28 - (a) Análise de inchamento com variação do pH em 24 h e (b) Cinética de inchamento em pH 7 para HXy e HXy-AC em 25 °C.

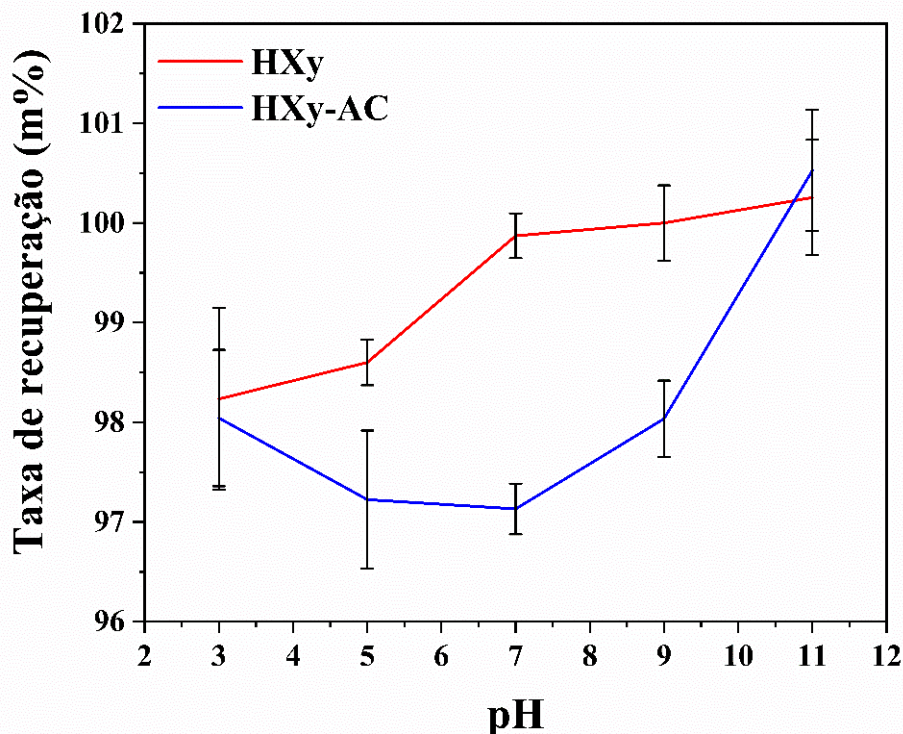


Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.3.9 Teste de estabilidade

A taxa de recuperação ( $RR$ , %) em função do pH estimada pelo teste de estabilidade é apresentada na Figura 29. O valor de  $RR$  variou bastante com os valores de pH, mas foi superior a 97% em todos os casos, o que sugere que os hidrogéis não se dissolvem no intervalo de pH testado (3-11) e essa pequena perda de massa pode estar associada a perdas nas etapas de remoção do líquido, secagem e pesagem. Além disso, o valor de  $RR$  do teste de estabilidade em 30 dias foi de 92,0% e 95,2% para HXy e HXy-AC, respectivamente. Os percentuais de recuperação menores após um maior período podem estar associados a uma possível dissolução, mas também estão relacionados a massa perdida durante as etapas de remoção do líquido, secagem e até pesagem do material seco. Assim, HXy-AC pode ser utilizado no estado inchado por 30 dias, com menor percentual de dissolução quando comparado a HXy.

Figura 29 - Teste de estabilidade com variação do pH em 24 h para HXy e HXy-AC em 25 °C.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

## 5.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 5.4.1 Adsorção em batelada: Planejamentos experimentais

A Figura 30 (a) e (b) apresenta o gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo da adsorção de MEL em HXY utilizando como respostas capacidade de adsorção ( $q$ ) e percentual de remoção ( $R$ ), respectivamente, e a Tabela 11 apresenta os valores das respostas ( $q$  e  $R$ ) para cada experimento. Na Figura 30 (a) e (b), para as respostas  $q$  e  $R$ , respectivamente, observa-se que quase todos os fatores e interações entre fatores são estatisticamente significativos. Além disso, um valor positivo do efeito indica que um aumento no valor do fator causa um aumento da resposta, e um valor negativo do efeito indica que uma diminuição no valor do fator causa um aumento da resposta.

Deste modo, para resposta  $q$  na Figura 30 (a), os fatores AD, IS, curvatura e o tamanho de partícula representado pelo bloco 1 (0,297 a 0,84 mm) foram negativos, e todas as interações entre os fatores foram positivas. O fator AD negativo indica que sua diminuição aumenta a resposta  $q$ , sendo explicado pela Equação 6, na qual, a massa de adsorvente ( $m$ ) é inversamente proporcional a  $q$ . O fator IS negativo também indica que sua diminuição aumenta a resposta  $q$ , sendo explicado possivelmente pela competição entre íons presentes ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ) e a molécula sendo adsorvida (MEL) pelos sítios de adsorção. Já o bloco 1 (tamanho de partícula de 0,297 a 0,84 mm) indica que um menor tamanho de partícula aumenta a resposta  $q$ , uma vez que este material apresenta maior área superficial, ou seja, maior área de contato da molécula sendo adsorvida com sítios de adsorção.

Para a resposta  $R$ , na Figura 30 (b), os fatores IS, curvatura, interação AD e IS e bloco 1 foram negativos, enquanto o fator AD e as interações de pH e IS, e AD e pH, foram positivos. O fator IS negativo indica que sua diminuição aumenta a resposta  $R$ , sendo explicado possivelmente pela competição entre íons presentes e a MEL pelos sítios de adsorção, fazendo com que menos MEL seja removida. O fator AD positivo indica que seu aumento aumenta a resposta  $R$ , sendo explicado porque quanto mais massa de material adsorvente for adicionado, maior será o percentual de remoção de MEL. Já o bloco 1 (tamanho de partícula de 0,297 a 0,84 mm) indica que um menor tamanho de partícula aumenta a resposta  $R$ , uma vez que este material apresenta maior área superficial.

Além disso, a significância estatística do parâmetro curvatura indica que não há relação linear entre os níveis mínimo e máximo selecionados para as variáveis experimentais

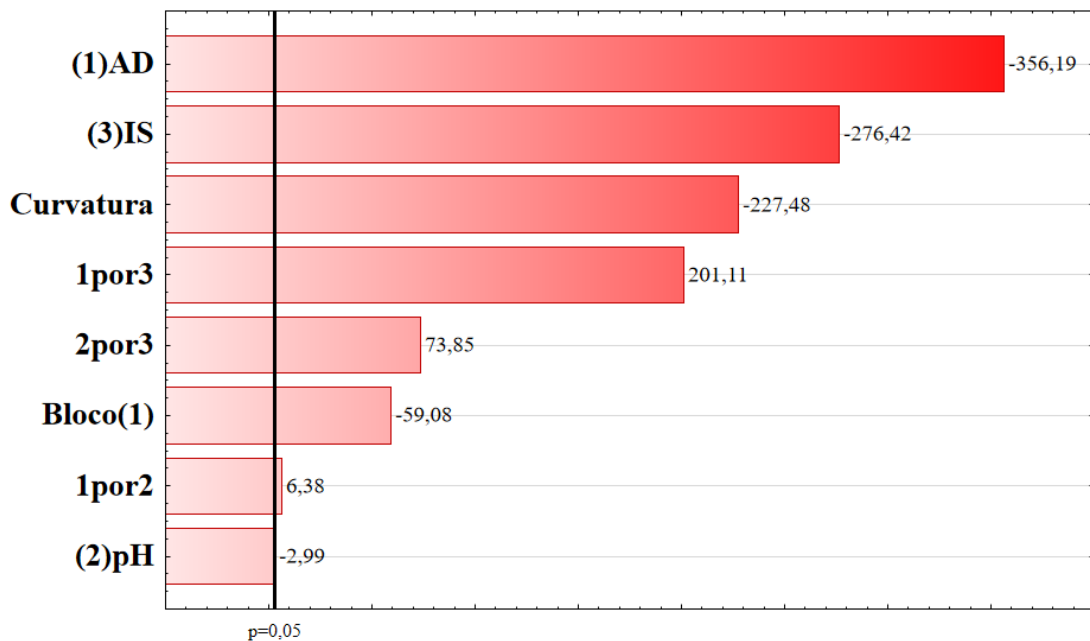
avaliadas. Ainda, a curvatura sendo negativa indica que os níveis dos fatores analisados devem ser diminuídos a fim de aumentar ambas as respostas ( $q$  e  $R$ ). A significância estatística do efeito da interação entre os fatores indica que uma avaliação individual dos parâmetros (otimização univariada) não seria adequada. Portanto, com base nos resultados obtidos pelos experimentos do planejamento fatorial completo, a otimização com o planejamento Doehlert foi realizada com o menor tamanho de partícula (0,84 - 0,297 mm), uma vez que sua diminuição causa um aumento das respostas  $q$  e  $R$  em razão de apresentar maior área superficial e o fator IS foi mantido em zero, por representar uma possível competição por sítios de adsorção e assim diminuir as respostas  $q$  e  $R$ .

Figura 30 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo para adsorção de MEL em HXY usando (a) capacidade de adsorção ( $q$ ) e (b) percentual de remoção ( $R$ ), ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).

**(a)**

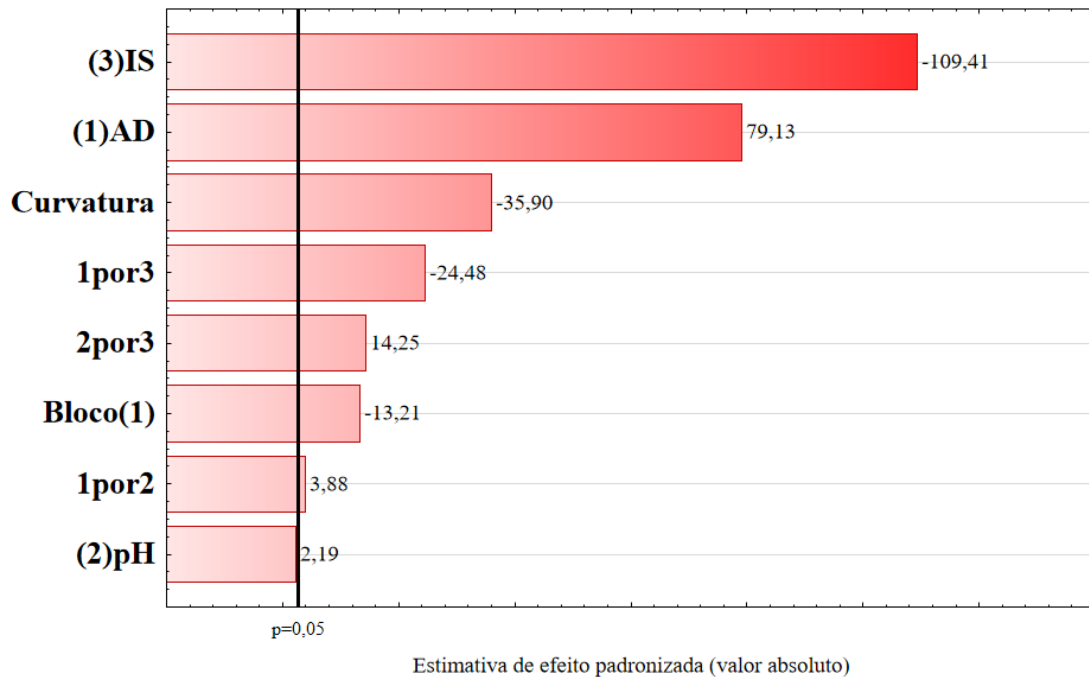
**Gráfico de Pareto de efeitos padronizados**

**Variável:  $q$**



(b)

## Gráfico de Pareto de efeitos padronizados

Variável: *R*

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 11 - Valores das respostas (*q* e *R*) para cada experimento do planejamento fatorial completo de adsorção de MEL em HXy ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).

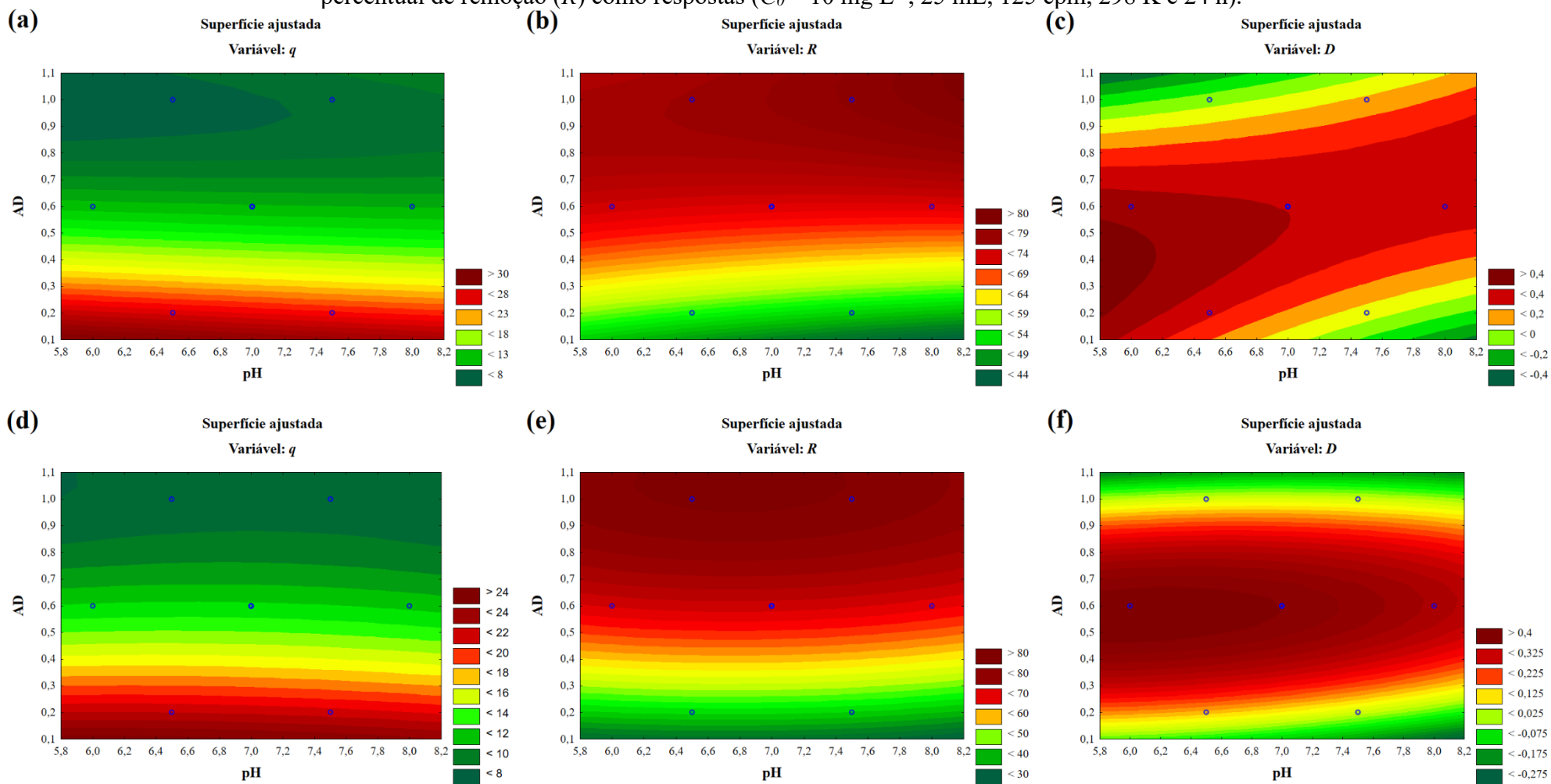
Experimento	<i>q</i> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>R</i> (%)
1	24,78	49,56
2	4,09	81,76
3	19,72	39,44
4	4,15	83,05
5	4,49	8,99
6	1,59	31,85
7	8,94	17,87
8	1,75	35,00
9 (C)	3,21	35,34
10 (C)	3,13	34,44
11 (C)	3,15	34,66
12 (C)	2,96	32,54
13 (C)	2,86	31,42
14 (C)	2,91	32,05

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A Figura 31 (a-f) mostra as curvas de nível para as respostas  $q$ ,  $R$  e  $D$  e a Figura 32 (a) e (b) mostra a superfície de resposta para a resposta  $D$  do planejamento Doehlert da adsorção de MEL em HXy e HXy-AC, geradas pelo ajuste de um modelo quadrático. A Tabela 12 apresenta os valores das respostas de cada experimento. Como pode ser observado, as respostas  $q$  e  $R$  apresentam efeitos antagônicos para ambos os materiais, onde é observado uma região de máximo (vermelho) para uma resposta, observa-se uma região de mínimo (verde) para a outra resposta. Tal resultado já era de certa forma esperado, uma vez que as Equações 6 e 7 já mostram tais efeitos. Na equação 6, a massa de adsorvente ( $m$ ) é inversamente proporcional a  $q$ , assim quanto menor a massa de adsorvente, maior será  $q$  e quanto maior a massa de adsorvente, mais MEL será removida, maior será seu percentual de remoção. Assim, a função desejabilidade ( $D$ ) foi utilizada para observar uma máxima convergência das respostas. O perfil da  $D$  foi semelhante para ambos os materiais, permitindo a observação de uma região de máximo. Além disso, para ambos os materiais, conforme pode ser observado na Figura 31 (c) e (f), a região de ótimo encontra-se em pH mais ácido, uma vez que em baixos valores de pH as moléculas de melamina estão começando a ser protonadas (formas  $1^+$  e  $2^+$  da Figura 5) em função de seu pKa em torno de 5 e os adsorventes HXy e HXy-AC estão com cargas majoritariamente negativas como mostrado pelas análises de ZP e PZC (Figura 27 (a) e (b)), favorecendo a adsorção por interações eletrostáticas. Já em relação a AD, como pode ser observado nas mesmas figuras, a região de ótimo está em valores de AC centrais, pois baixos valores favorecem a resposta  $q$  e altos valores favorecem a resposta  $R$ , sendo que a desejabilidade é uma tentativa de realizar uma convergência de máxima das respostas. Assim pela análise da Figura 31 (c) e (f) para ambos os materiais e considerando a aplicação dos materiais no tratamento de efluentes, os valores definidos para os estudos seguintes foram AD de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  e pH 7. Essas condições correspondem à região da resposta máxima da superfície de resposta da função desejabilidade para ambos os materiais e representam condições amenas considerando a aplicação desses materiais em condições reais. Assim, mesmo que a desejabilidade não tenha chegado próximo a 1, o intervalo analisado é adequado, pois considera a possibilidade de uma aplicação mais próxima do real e, portanto, mais viável.

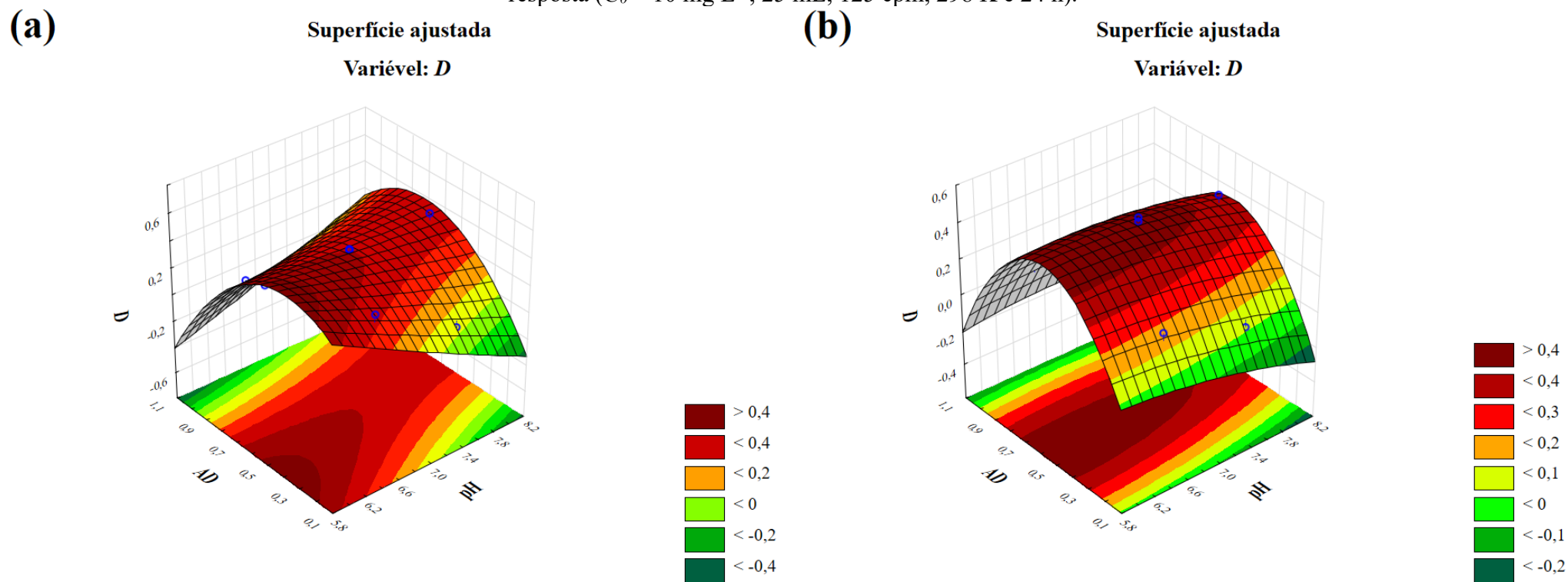


Figura 31 - Curvas de nível do planejamento Doehlert para adsorção de MEL em (a-b-c) HXy e (d-e-f) HXy-AC usando capacidade de adsorção ( $q$ ) e percentual de remoção ( $R$ ) como respostas ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 32 - Superfície de resposta para o planejamento Doehlert para adsorção de MEL em (a) HXY e (b) HXY-AC usando o perfil desejabilidade ( $D$ ) como resposta ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).



Tabela 12 - Valores das respostas ( $q$ ,  $R$  e  $D$ ) para cada experimento do planejamento Doehlert de adsorção de MEL em HXY e HXY-AC ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).

<b>HXY</b>			
<b>Experimento</b>	<b><math>q</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R</math> (%)</b>	<b><math>D</math></b>
1	12,20	73,18	0,41
2	26,01	52,01	0,00
3	27,94	55,88	0,37
4	12,19	73,12	0,40
5	7,86	78,65	0,00
6	7,97	79,73	0,07
7 (C)	12,08	72,48	0,39
8 (C)	12,12	72,74	0,40
9 (C)	12,16	72,97	0,40
<b>HXY-AC</b>			
<b>Experimento</b>	<b><math>q</math> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R</math> (%)</b>	<b><math>D</math></b>
1	11,84	69,04	0,41
2	21,39	41,58	0,00
3	22,09	42,93	0,18
4	12,02	70,07	0,43
5	8,50	82,60	0,09
6	8,38	81,48	0,00
7 (C)	12,37	72,13	0,47
8 (C)	12,23	71,29	0,45
9 (C)	11,99	69,92	0,43

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

As Tabelas 13 e 14 apresentam os dados de ANOVA para o planejamento Doehlert para adsorção de MEL em HXY e HXY-AC, respectivamente, para as respostas  $q$ ,  $R$  e  $D$ . Valores significativos são apresentados em vermelho, pois apresentam  $p < 0,05$ . A falta de ajuste foi significativa para as respostas  $q$ ,  $R$  e  $D$  para HXY e para a resposta  $D$  para HXY-AC. No entanto, o erro puro não foi significativo em todos os casos, de modo que o modelo é capaz de explicar pelo menos 94,27% dos resultados. A falta de ajuste pode ser explicada pela necessidade de avaliar outros níveis dos fatores estudados. No entanto, experimentalmente pode não fazer sentido. Para a função desejabilidade ( $D$ ), que é uma tentativa de modelar uma relação de compromisso, é aceitável que haja falta de ajuste considerando o antagonismo das interações. Além disso, para a resposta  $D$ , para HXY, o pH(Q) não foi significativo, e para HXY-AC, pH(Q), AD(L) e a interação do pH(L) com AD(L) não foram significativos, como pode ser visto na Tabela. Ainda, a Figura 33 apresenta os valores preditos *versus* observados

para a resposta  $D$ , para  $H_{xy}$  e  $H_{Xy-AC}$ , respectivamente, indicando que o grau de ajuste do modelo aos dados foi adequado.

Tabela 13 - Dados da ANOVA para o planejamento Doehlert da adsorção de MEL em  $H_{Xy}$  com as respostas  $q$  ( $R^2=0.99869$ ),  $R$  ( $R^2=0.99928$ ) e  $D$  ( $R^2=0.94266$ ) ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).

<b><math>q</math></b>					
<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
pH (L)	0,2700	1	0,2700	168,7	0,005874
pH (Q)	0,0068	1	0,0068	4,2	0,176354
AD (L)	363,2836	1	363,2836	227052,2	0,000004
AD (Q)	60,0668	1	60,0668	37541,7	0,000027
pH (L) com AD (L)	1,0404	1	1,0404	650,2	0,001534
Falta de ajuste	0,5581	1	0,5581	348,8	0,002854
Erro puro	0,0032	2	0,0016		
<b>Soma quadrática total</b>	<b>427,4666</b>	<b>8</b>			
<b><math>R</math></b>					
<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
pH (L)	0,5941	1	0,5941	9,88	0,088015
pH (Q)	0,2117	1	0,2117	3,52	0,201363
AD (L)	637,3100	1	637,3100	10604,16	0,000094
AD (Q)	83,8007	1	83,8007	1394,35	0,000716
pH (L) com AD (L)	6,1256	1	6,1256	101,92	0,009669
Falta de ajuste	1,3537	1	1,3537	22,52	0,041642
Erro puro	0,1202	2	0,0601		
<b>Soma quadrática total</b>	<b>734,7714</b>	<b>8</b>			
<b><math>D</math></b>					
<b>Fator</b>	<b>SS</b>	<b>df</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
pH (L)	0,006533	1	0,006533	196,000	0,005063
pH (Q)	0,000083	1	0,000083	2,500	0,254644
AD (L)	0,022500	1	0,022500	675,000	0,001478
AD (Q)	0,177870	1	0,177870	5336,100	0,000187
pH (L) com AD (L)	0,048400	1	0,048400	1452,000	0,000688
Falta de ajuste	0,016017	1	0,016017	480,500	0,002075
Erro puro	0,000067	2	0,000033		
<b>Soma quadrática total</b>	<b>0,280489</b>	<b>8</b>			

L=linear; Q=quadrático; SS=soma quadrática; df=grau de liberdade;  
MS=média quadrática

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

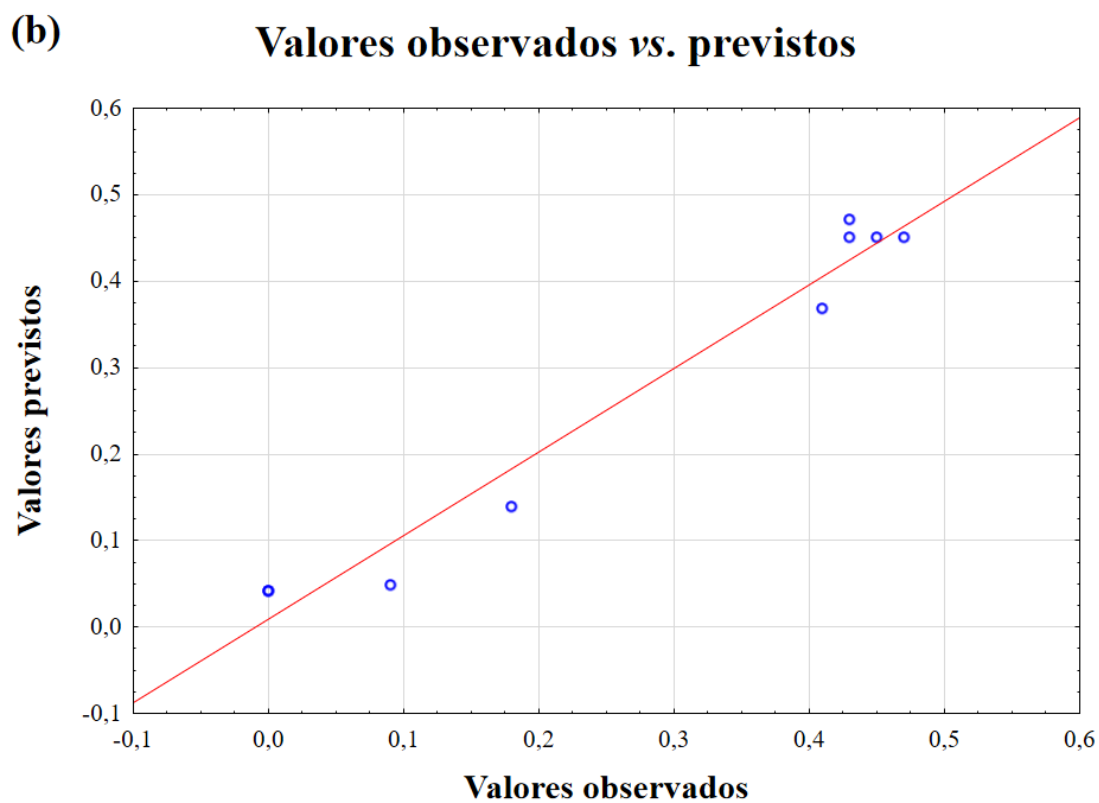
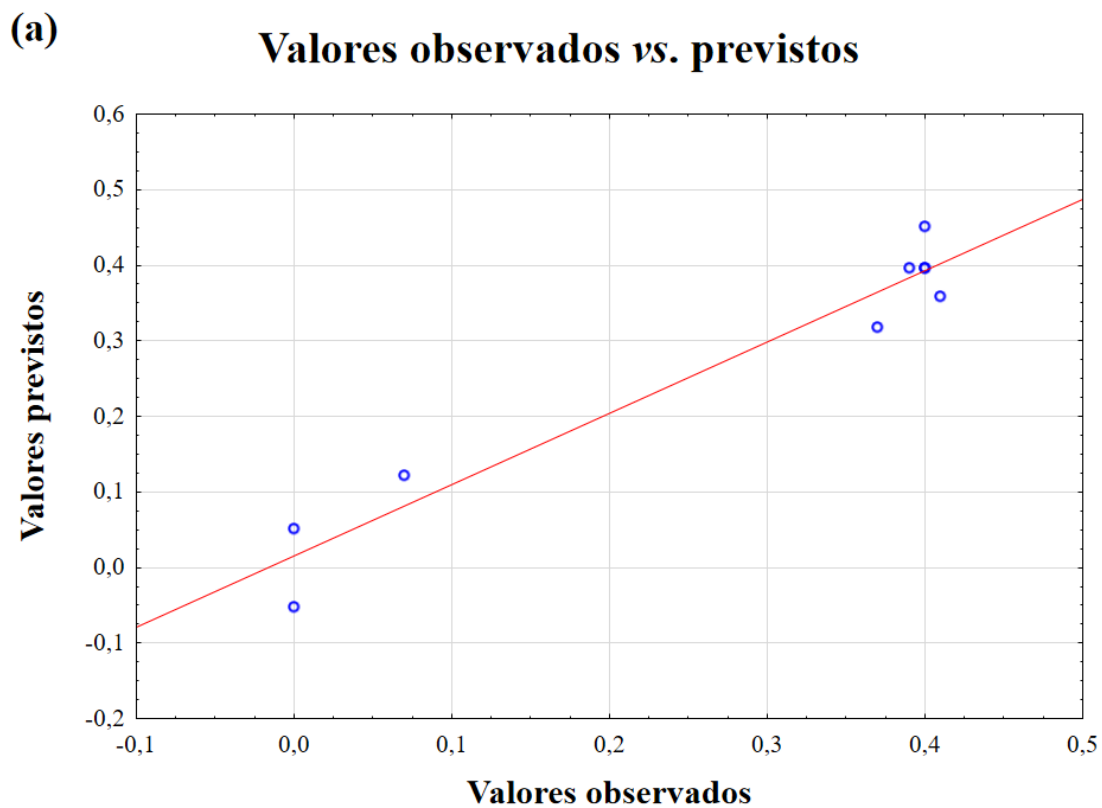
Tabela 14 - Dados da ANOVA para o planejamento Doehlert da adsorção de MEL em HXy com as respostas  $q$  ( $R^2=0.99799$ ),  $R$  ( $R^2=0.99838$ ) e  $D$  ( $R^2=0.96595$ ) ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 298 K e 24 h).

<i>q</i>					
Fator	SS	df	MS	F	p
pH (L)	0,1160	1	0,1160	3,142	0,218320
pH (Q)	0,0853	1	0,0853	2,310	0,267871
AD (L)	176,8900	1	176,8900	4789,440	0,000209
AD (Q)	18,6914	1	18,6914	506,085	0,001970
pH (L) com AD (L)	0,0841	1	0,0841	2,277	0,270349
Falta de ajuste	0,0683	1	0,0683	1,848	0,306963
Erro puro	0,0739	2	0,0369		
<b>Soma quadrática total</b>	197,3176	8			
<i>R</i>					
Fator	SS	df	MS	F	p
pH (L)	1,710	1	1,710	1,374	0,361828
pH (Q)	2,914	1	2,914	2,342	0,265595
AD (L)	1582,846	1	1582,846	1271,941	0,000785
AD (Q)	156,911	1	156,911	126,090	0,007838
pH (L) com AD (L)	0,013	1	0,013	0,011	0,927298
Falta de ajuste	0,346	1	0,346	0,278	0,650819
Erro puro	2,489	2	1,244		
<b>Soma quadrática total</b>	1744,979	8			
<i>D</i>					
Fator	SS	df	MS	F	p
pH (L)	0,008008	1	0,008008	20,0208	0,046492
pH (Q)	0,001080	1	0,001080	2,7000	0,242063
AD (L)	0,002025	1	0,002025	5,0625	0,153351
AD (Q)	0,300000	1	0,300000	750,0000	0,001331
pH (L) com AD (L)	0,002025	1	0,002025	5,0625	0,153351
Falta de ajuste	0,010417	1	0,010417	26,0417	0,036321
Erro puro	0,000800	2	0,000400		
<b>Soma quadrática total</b>	0,329400	8			

L=linear; Q=quadrático; SS=soma quadrática; df=grau de liberdade;  
MS=média quadrática

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

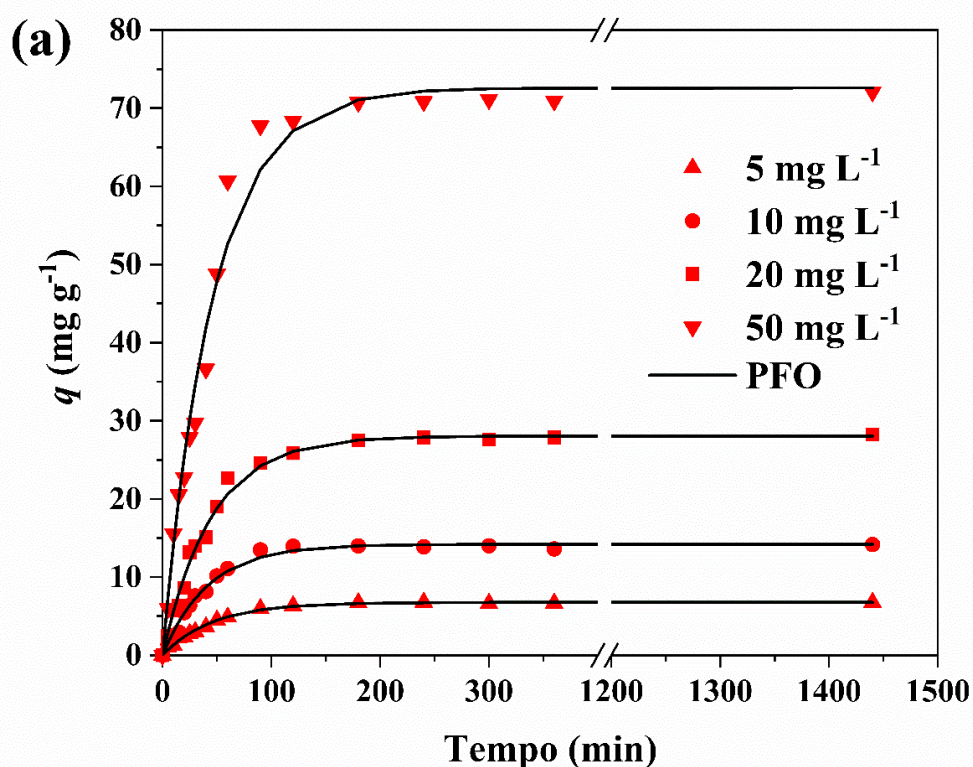
Figura 33 - Gráfico dos valores observados vs. previstos pelo modelo de ajuste quadrático para a resposta D, para (a) Hxy e (b) HXY-AC.

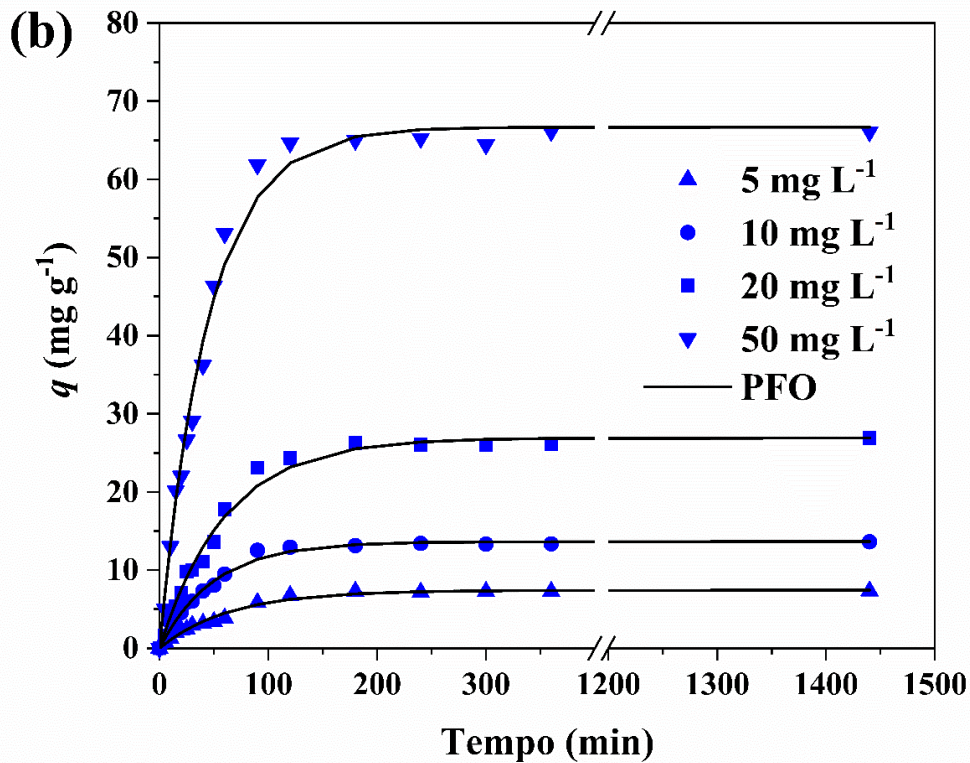


### 5.4.2 Adsorção em batelada: Cinéticas

A Figura 34 (a) e (b) mostra os resultados das curvas cinéticas para a adsorção MEL em HXy e HXy-AC, respectivamente. As curvas cinéticas do tempo *versus* a capacidade de adsorção ( $q$ ) apresentaram um comportamento típico de adsorção, no qual  $q$  aumenta com o tempo até tender a um valor comum. Uma etapa inicial relativamente mais rápida é observada (em baixos valores de tempo), então a taxa de adsorção é reduzida e o equilíbrio foi atingido em cerca de 180 min. Além disso, pouca diferença foi observada nos valores de  $q$  para Hxy em comparação com Hxy-AC. Tal resultado pode ser explicado pelas características semelhantes dos materiais HXy e HXy-AC como mostrado pela maioria das caracterizações realizadas, com exceção das características obtidas por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (BET), SEM e análise de inchamento, nas quais o material HXy apresentou características levemente superiores. Assim, a adição de AC produziu um material que diminuiu o inchamento, mas manteve a capacidade de adsorção elevada.

Figura 34 - Curvas cinéticas da adsorção MEL em (a) HXy e (b) HXy-AC (pH 7, AD de 0,5 g L<sup>-1</sup>, 25 mL, 125 cpm, 298 K).





Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A Tabela 15 apresenta os parâmetros cinéticos para a adsorção MEL nos materiais HXY e HXY-AC estimados pelos modelos de PFO, PSO e Elovich. O modelo PFO foi o mais apropriado para expressar os dados cinéticos devido aos maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e menores valores de erro médio relativo ( $ARE$ ). Os parâmetros coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) e critério de informação de Akaike ( $AIC$ ) não foram calculados, pois os modelos testados apresentam o mesmo número de parâmetros ( $p$ ). O melhor ajuste ao modelo de PFO indica que a operação não é controlada pela adsorção em sítios ativos, mas pode ser dominada por difusão externa/interna (WANG; GUO, 2020). Além disso, o parâmetro  $q_1$  aumentou à medida que a concentração inicial de MEL aumentou, confirmando que uma maior concentração inicial de MEL favorece o aumento da capacidade de adsorção. Outros modelos cinéticos, como os modelos de Avrami e de Ordem Geral foram testados, mas a estimativa não foi capaz de calcular erros padrão.

Portanto, embora os estudos cinéticos tenham mostrado que o HXY apresenta capacidades de adsorção um pouco mais altas quando comparadas ao HXY-AC, este último pode ser um adsorvente mais apropriado para a adsorção MEL, pois apresenta menor capacidade de inchamento e a possibilidade de operação em modo contínuo.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos da adsorção MEL em HXY e HXY-AC.

Modelos cinéticos	HXY				HXY-AC			
	Concentração de melamina (mg L <sup>-1</sup> )							
	5	10	20	50	5	10	20	50
<b>Pseudo primeira ordem (PFO)</b>								
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	6,769	14,201	28,057	72,590	7,422	13,643	26,925	66,686
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0217	0,0239	0,0222	0,0216	0,0155	0,0200	0,0165	0,0223
$R^2$	0,9974	0,9948	0,9968	0,9920	0,9921	0,9959	0,9946	0,9954
ARE (%)	4,52	6,86	5,78	6,99	8,97	8,06	7,83	6,67
<b>Pseudo segunda ordem (PSO)</b>								
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,606	15,948	31,666	81,638	8,495	15,494	30,933	74,851
$k_2$ (g mg min <sup>-1</sup> )	0,0036	0,0018	0,0009	0,0003	0,0022	0,0015	0,0006	0,0004
$R^2$	0,9893	0,9797	0,9856	0,9775	0,9833	0,9838	0,9824	0,9813
ARE (%)	7,61	14,24	12,26	13,48	8,26	15,26	15,27	14,10
<b>Elovich</b>								
$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,5347	1,1896	2,0665	5,1498	0,3321	0,8241	1,1657	5,0231
$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,7368	0,3508	0,1731	0,0668	0,6074	0,3429	0,1630	0,0735
$R^2$	0,9454	0,9258	0,9380	0,9277	0,9464	0,9369	0,9402	0,9303
ARE (%)	17,26	27,19	24,89	26,12	17,36	29,50	29,03	27,33

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

### 5.4.3 Adsorção em batelada: Isotermas

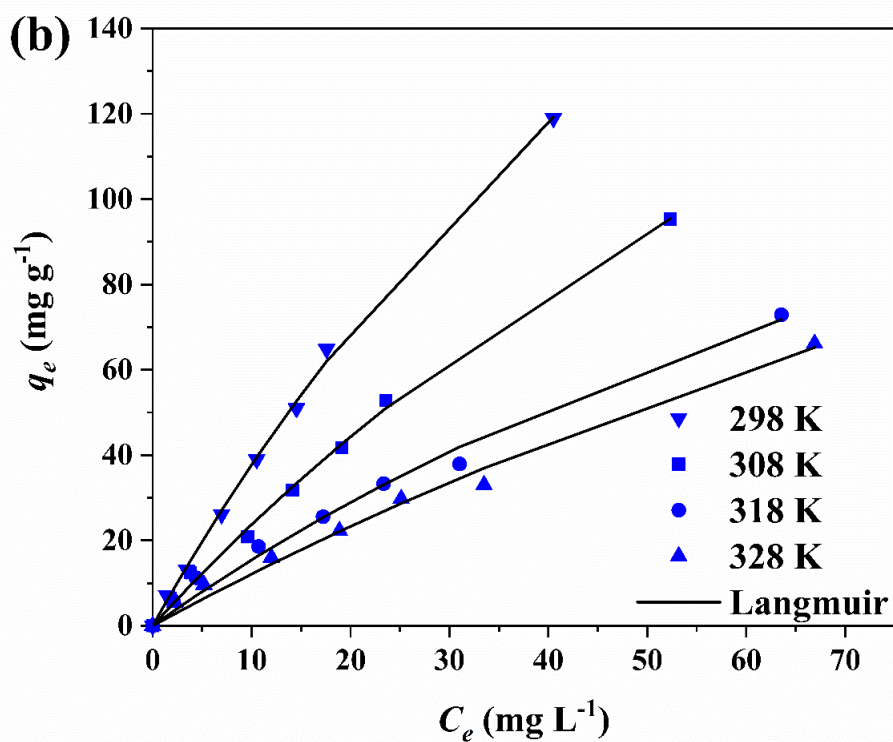
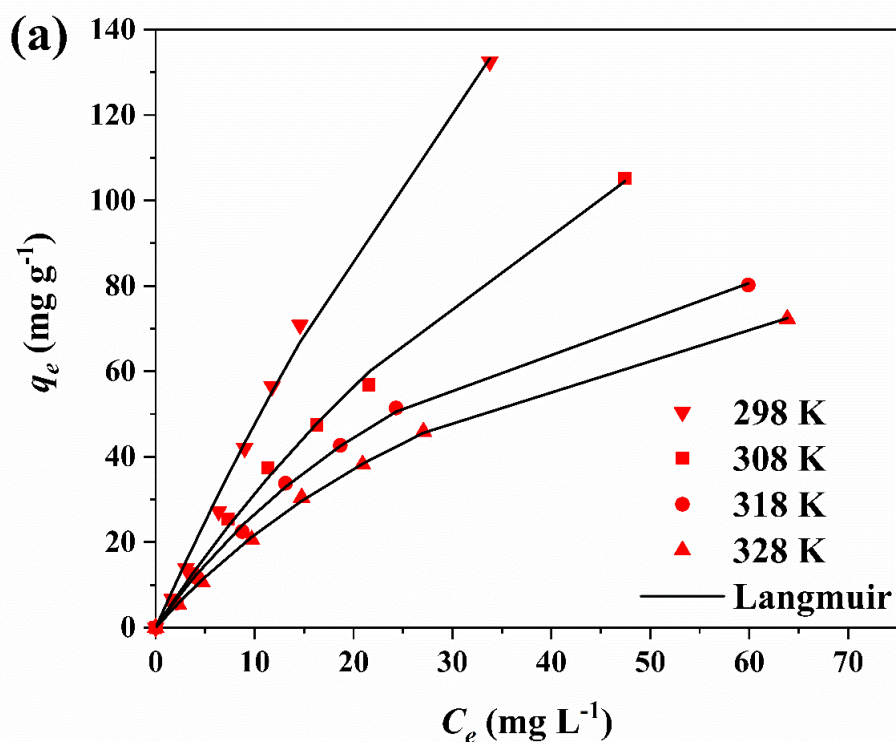
A Figura 35 (a) e (b) mostra as curvas isotérmicas de equilíbrio para adsorção MEL em HXy e HXy-AC, respectivamente, em diferentes temperaturas. O primeiro ponto a ser observado é que, à medida que a concentração de soluto aumenta, há um aumento na capacidade de adsorção ( $q$ ). As curvas apresentaram um formato “L1” (“tipo Langmuir”), de acordo com a classificação de Giles (GILES *et al.*, 1960). Uma parte inclinada é observada em baixas concentrações de equilíbrio, indicando uma forte afinidade entre MEL e os materiais HXy e HXy-AC, ou seja, uma adsorção favorável. No entanto, as curvas não apresentaram um platô na faixa de concentração utilizada, indicando que mais sítios de adsorção podem estar disponíveis.

O segundo ponto a ser analisado é que a capacidade de adsorção ( $q$ ) diminuiu com o aumento da temperatura e os valores mais altos foram encontrados em 298 K, para ambos os materiais. Tal resultado indica um caráter exotérmico da operação de adsorção, uma vez que o aumento da temperatura muda o equilíbrio para a região desfavorável para a adsorção. Além disso, a melhor eficiência dos adsorventes HXy e HXy-AC à temperatura ambiente é favorável à aplicação, considerando condições reais.

A Tabela 16 mostra os parâmetros das isotermas de equilíbrio dos modelos testados para a adsorção de MEL em HXy e HXy-AC. Os modelos de isotermas de equilíbrio foram testados para estabelecer uma correlação adequada com as curvas. Devido aos maiores valores de  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  e menores valores de  $AIC$  e  $ARE$ , o modelo de Langmuir representou satisfatoriamente as isotermas de equilíbrio de adsorção de MEL em ambos os materiais. O modelo de Langmuir pressupõe adsorção em monocamada, sítios com energias equivalentes, cada sítio podendo adsorver apenas uma molécula, um número definido de sítios e a capacidade de uma molécula ser adsorvida em cada sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (LANGMUIR, 1918). Outros modelos isotérmicos como os modelos de Sips, Redlich-Peterson e Dubinin-Radushkevich foram testados, mas a estimativa não foi capaz de computar erros padrão. Além disso, a capacidade máxima de adsorção experimental foi de 132,46 e 118,96 mg g<sup>-1</sup> para HXy e HXy-AC, respectivamente.



Figura 35 - Curvas de isotermas de equilíbrio da adsorção MEL em (a) HXy e (b) HXy-AC, ( $C_0 = 0-100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7, AD de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , 25 mL, 125 cpm, 180 min).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Poucos estudos relataram o uso de MEL como molécula de adsorvato; portanto, há uma falta de dados na literatura para permitir uma comparação adequada da eficiência do material sintetizado neste trabalho. A maioria dos estudos mostra que a melamina está sendo usada na incorporação de materiais adsorventes. No entanto, embora a melamina seja pouco explorada como um adsorvato, alguns estudos foram encontrados.

Hynes *et al.* (2020) usaram três materiais de carbono diferentes como adsorventes para adsorção de melamina, dois comerciais: Darco KB-G (AC) e Vulcan XC-72R (VC) e um sintetizado: um material mesoporoso (MC) (HYNES *et al.*, 2020). A capacidade máxima de adsorção obtida para MEL para cada material de carbono foi de 208,7, 56,4 e 135,0 mg g<sup>-1</sup> para AC, VC e MC, respectivamente, a 30 °C em meio alcalino (0,01 mol L<sup>-1</sup> NaOH, pH ~12), 4 dias, 100 mL de solução, concentração inicial de MEL de ~880 mg L<sup>-1</sup> e dosagem adsorvente de 0,4 g L<sup>-1</sup>. Além disso, é importante destacar que a área superficial BET dos adsorventes de carbono foi de 1315, 222 e 592 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, para AC, VC e MC, respectivamente (HYNES *et al.*, 2020). Os valores da área superficial BET dos materiais foram muito superiores aos materiais sintetizados neste trabalho, mas com capacidade de adsorção máxima não muito diferente.

Arfaoui *et al.* (2017) relataram a síntese de dois materiais: sílica molecularmente impressa (MIP@SiO<sub>2</sub>) e sílica molecularmente não impressa (NIP@SiO<sub>2</sub>) para adsorção de melamina (ARFAOUI *et al.*, 2017). A capacidade máxima de adsorção de MEL em MIP@SiO<sub>2</sub> e NIP@SiO<sub>2</sub> foi de 0,912 e 0,338 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, a 25 °C, 1 h, 2 mL de solução, concentração inicial de MEL de 20 mg L<sup>-1</sup> e dosagem de adsorvente de 5 g L<sup>-1</sup>. As áreas superficiais BET não foram relatadas, mas o volume total de poros foi de 0,43 e 0,41 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e diâmetros de poros de 5,1 e 4,7 nm para MIP@SiO<sub>2</sub> e NIP@SiO<sub>2</sub>, respectivamente (ARFAOUI *et al.*, 2017).

Liu *et al.* (2011) relataram a síntese um novo adsorvente criogel de poli(n-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) para adsorção de MEL (LIU *et al.*, 2011). A capacidade máxima de adsorção de MEL no material foi de ~30 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, a 25 °C, 4 h, 20 mL de solução, concentração inicial de MEL de 107,7 mg L<sup>-1</sup> e dosagem de adsorvente de 2,5 g de L<sup>-1</sup>. As áreas superficiais BET não foram relatadas (LIU *et al.*, 2011).

Tabela 16 - Parâmetros isotérmicos da adsorção MEL em HXy e HXy-AC.

Modelos de isotermas de equilíbrio	HXy				HXy-AC			
	Temperatura (K)							
	298	308	318	328	298	308	318	328
<b>Henry</b>								
$k_H$ (L g <sup>-1</sup> )	4,1687	2,4089	1,5744	1,3194	3,1470	1,9494	1,2185	1,0284
$R^2$	0,9907	0,9782	0,9135	0,9275	0,9878	0,9875	0,9808	0,9878
$R^2_{adj}$	0,9907	0,9782	0,9135	0,9275	0,9878	0,9875	0,9808	0,9878
$AIC$	30,07	32,97	39,81	36,73	30,43	27,00	25,70	20,53
$ARE$ (%)	7,28	19,31	29,95	28,34	14,97	17,50	22,35	19,97
<b>Freundlich</b>								
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nf</sup>	6,3226	5,4339	6,3465	5,0779	5,6073	3,6997	2,8403	1,9666
$1/n_F$	0,8688	0,7688	0,6278	0,6457	0,8280	0,8226	0,7775	0,8320
$R^2$	0,9969	0,9989	0,9925	0,9947	0,9984	0,9984	0,9976	0,9965
$R^2_{adj}$	0,9963	0,9987	0,9913	0,9938	0,9982	0,9981	0,9972	0,9959
$AIC$	24,70	12,31	23,49	19,06	17,33	14,11	12,08	13,70
$ARE$ (%)	12,20	7,59	17,12	14,16	4,75	5,14	6,26	8,52
<b>Langmuir</b>								
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	545,904	275,566	135,521	127,822	407,486	333,056	223,831	279,559
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0096	0,0129	0,0245	0,0205	0,0102	0,0077	0,0074	0,0045
$R^2$	0,9984	0,9989	0,9995	0,9998	0,9993	0,9984	0,9940	0,9939
$R^2_{adj}$	0,9981	0,9987	0,9995	0,9998	0,9992	0,9981	0,9929	0,9929
$AIC$	19,72	13,00	2,13	-6,86	11,30	14,31	20,26	18,72
$ARE$ (%)	8,22	3,13	3,95	2,16	4,63	9,00	13,07	13,62

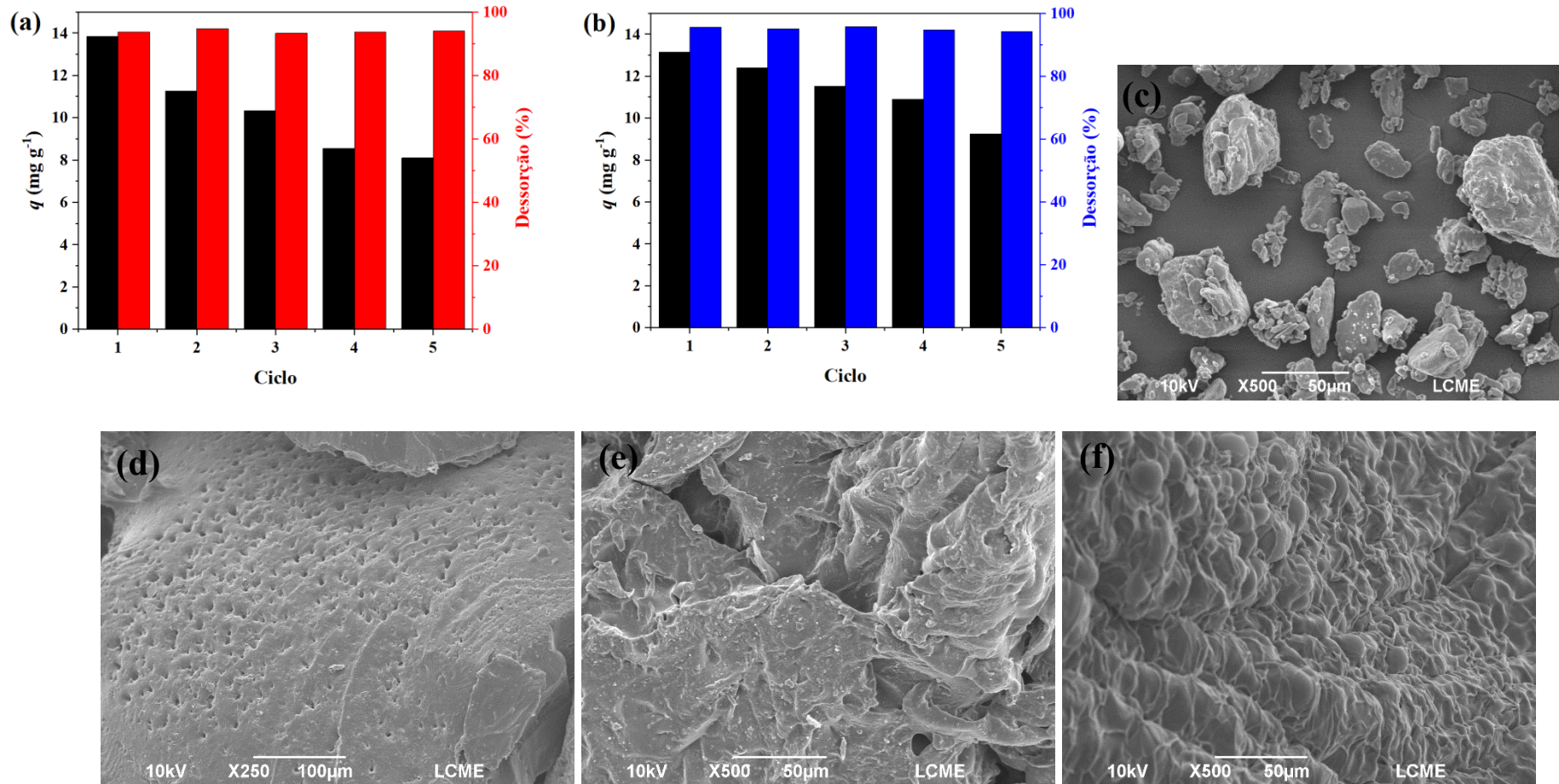
Fonte: Elaborada pela autora (2023)

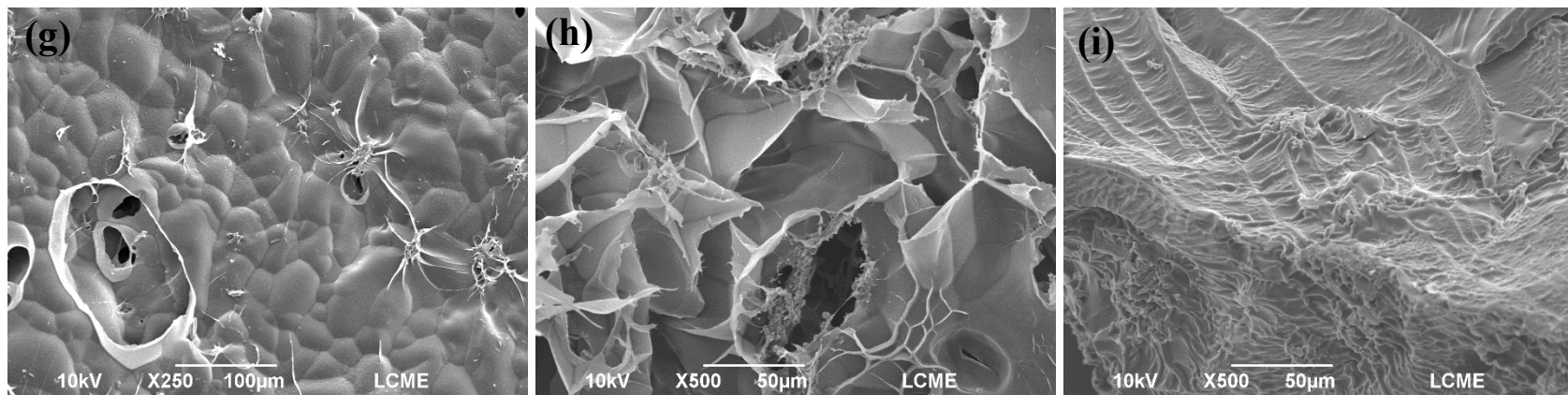
#### 5.4.4 Adsorção em batelada: Reuso

A Figura 36 (a) e (b) mostra os cinco ciclos de reuso de HXy e HXy-AC, respectivamente, com os valores de capacidade de adsorção ( $q$ ) para cada ciclo de adsorção e o percentual de dessorção de cada ciclo de dessorção. Ambos os adsorventes apresentaram uma diminuição da capacidade de reaproveitamento à medida que o valor de  $q$  diminuiu ao longo dos ciclos, mas o percentual de dessorção foi alto, quase sem diferença ao longo dos ciclos. HXy e HXy-AC mantiveram cerca de 58% e 70%, respectivamente, de sua capacidade de adsorção inicial até o final dos cinco ciclos. A diminuição das capacidades de adsorção ao longo dos ciclos pode estar relacionada à desativação dos sítios de adsorção, diminuição da porosidade e até mesmo perda da estrutura dos hidrogéis causado pelas sucessivas etapas de adsorção, lavagem, secagem, dessorção e secagem. O percentual médio de dessorção dos cinco ciclos foi de cerca de 94 e 95% para Hxy e HXy-AC, respectivamente. Assim, o HXy-AC apresenta um melhor potencial de regeneração e reutilização do que o HXy, podendo reduzir custos operacionais, pois pode ser reutilizado em operações de adsorção e o processo de dessorção utilizado é eficiente para promover a dessorção da MEL.

A Figura 36 também mostra as imagens SEM de (c) MEL, (d-e-f) HXy e (g-h-i) HXy-AC após os cinco ciclos de adsorção/dessorção com diferentes ampliações a 10 kV. Comparando estas imagens com as imagens de SEM da Figura 26, é possível perceber uma diminuição da porosidade e dos poros aparentes e uma possível perda da estrutura de hidrogel observada anteriormente, o que pode justificar a diminuição de  $q$  ao longo dos ciclos. Além disso, não é possível observar a estrutura da MEL nas imagens dos materiais, pois a MEL pode estar dentro dos poros que estão presentes quando o material está em seu estado inchado e possivelmente foram fechados pela etapa de secagem. Outra possibilidade é que a MEL pode estar reticulando com os materiais hidrogéis HXy e HXy-AC, justificando a diminuição da porosidade e perda da estrutura.

Figura 36 - Ciclos de adsorção/dessorção de MEL em (a) HXy e (b) HXy-AC (Adsorção:  $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7, AD de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , 100 mL, 125 cpm, and 180 min; Dessorção: NaCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , 100 mL, 60 min) e imagens SEM de (c) MEL, (d-e-f) HXy e (g-h-i) HXy-AC após os cinco ciclos de adsorção/dessorção com diferentes magnificações a 10 kV.





Fonte: Elaborada pela autora (2023).



### 5.4.5 Adsorção em modo contínuo: Coluna de leito fixo

A Figura 37 (a) e (b) apresenta as curvas de ruptura obtidas em coluna de leito fixo empacotada com HXY-AC durante o ciclo de saturação para o Experimento 1 e o Experimento 2, respectivamente. A Tabela 17 apresenta as condições de operação usadas em cada um dos experimentos e os respectivos resultados obtidos.

Para evitar má distribuição do fluxo e retenção de líquido com o aumento de escala, a razão entre o comprimento do leito e o diâmetro da partícula ( $L/d_p$ ) e do diâmetro da coluna com o diâmetro da partícula ( $D_c/d_p$ ) devem ficar na faixa entre  $\geq 50 - 150$  e  $\geq 12 - 30$ , respectivamente. Já a razão entre o comprimento do leito e o diâmetro da coluna ( $L/D_c$ ) deve ser superior a 5 (INGLEZAKIS; ZORPAS, 2012). Entretanto, não foi possível atender a todos os parâmetros descritos por Inglezakis e Zorpas (2012) como ideais, uma vez que os parâmetros experimentais utilizados foram escolhidos de acordo com os parâmetros do material que já estava sendo usado e de acordo com a coluna disponível. Assim, o parâmetro  $D_c/d_p$  foi 42 para ambos os experimentos, sendo maior que o intervalo recomendado, não sendo possível a alteração de  $d_p$  e  $D_c$  a fim de permanecer com o mesmo material dos testes em batelada e por não dispormos de outra coluna. Além disso,  $L/d_p$  ficou dentro do intervalo recomendado apenas para a Experimento 1 (123) e  $L/D_c$  ficou dentro do recomendado apenas para o Experimento 2 (5,8). Assim, a alteração desses valores para que ficassem dentro do intervalo poderia ocorrer apenas com a alteração de  $L$ . No entanto, o menor valor de  $L$  (8,5) para manter  $L/d_p$  dentro do intervalo (149), resulta em um valor de  $L/D_c$  de 3,5; ou seja, abaixo do valor recomendado. Já o maior valor de  $L$  (12) para manter  $L/D_c$  acima do valor recomendado (5), resulta em um valor de  $L/d_p$  de 211, ou seja, fora do intervalo recomendado. Portanto, a alteração apenas de  $L$  não seria suficiente para atender a todos os parâmetros descritos por Inglezakis e Zorpas (2012), sendo necessário alterar  $d_p$  e  $D_c$ .

As curvas de ruptura apresentaram uma capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) de 30,2 e 30,4 mg g<sup>-1</sup>, tratando 3,4 e 6,1 L de afluente até o ponto de ruptura de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, para os Experimentos 1 e 2, respectivamente. O valor da concentração do ponto de ruptura foi determinado como o ponto em que a do adsorvato efluente a coluna foi de 5%. O comprimento da zona de transferência de massa ( $L_{MTZ}$ ) foi de 6 e 14 cm para os experimentos 1 ( $L = 7$  cm) e 2 ( $L = 14$  cm), gerando uma fração de leito não utilizado ( $f_{LUB}$ ) de 42 e 49%, respectivamente. Desta forma, para o comprimento de leito de 14 cm (Experimento 2), não foi possível obter uma zona de transferência de massa completamente desenvolvida dentro da

coluna, e conseqüentemente, as moléculas de MEL deixam a coluna antes do equilíbrio ser atingido (MAZUR *et al.*, 2017).

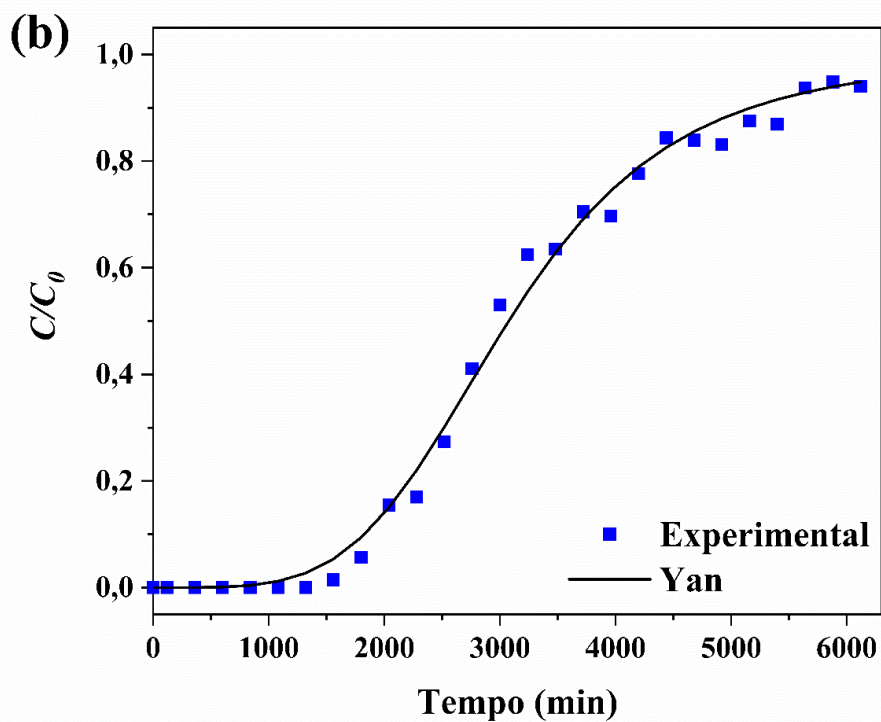
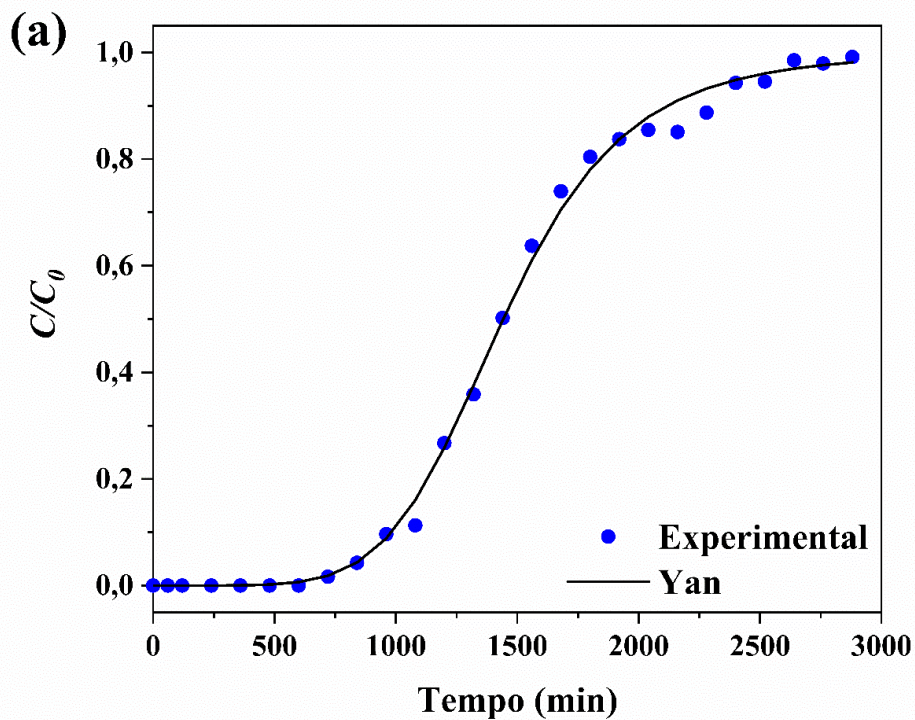
O aumento do tempo de residência causado pelo aumento da altura do leito do Experimento 1 para o Experimento 2 deveria, teoricamente, possibilitar o desenvolvimento total do comprimento da zona de transferência de massa e assim aumentar a capacidade operacional do adsorvente. Porém, no Experimento 1, 58% do leito está sendo utilizado, contra 51% no Experimento 2, ou seja, uma melhor eficiência de adsorção foi obtida no experimento realizado na coluna com menor tempo de residência. Isso pode ser explicado porque no Experimento 1, o valor  $L/D_c$  é menor que o valor apropriado, enquanto no Experimento 2, o valor  $L/d_p$  está fora da faixa adequada. Assim, aparentemente, para o caso estudado, o valor de  $L/d_p$  tem uma maior influência do que o valor de  $L/D_c$  para a eficiência da coluna. Tal efeito pode ser explicado pois o tamanho da partícula ( $d_p$ ) afeta os fenômenos de transferência de massa dentro da partícula, assim como a dispersão axial e radial (MAZUR; VILAR; BOAVENTURA, 2017).

Além disso, o número Peclet axial ( $P_e$ ) foi 246 e 491, para os experimentos 1 e 2, respectivamente, levando a um coeficiente de dispersão axial ( $D_{ax}$ ) de  $4,42 \times 10^{-4}$  em ambos os experimentos. O valor de  $D_{ax}$  pode estar muito baixo e desta forma e contribuiu negativamente para a eficiência da coluna (MAZUR; VILAR; BOAVENTURA, 2017). Em colunas de leito fixo, quanto maior o número Peclet, melhor a qualidade do fluxo, e se for próximo ou superior a cerca de 100, o fluxo é considerado ideal. Assim, no experimento 1, a qualidade do fluxo foi melhor que no experimento 2 (INGLEZAKIS; ZORPAS, 2012).

Ainda, o modelo Yan foi adequado para representar os dados experimentais, pois  $R^2$  foi de 0,9971 e 0,9932, respectivamente, para os Experimentos 1 e 2 e o parâmetro  $a$  foi de 5,726 e 4,229, respectivamente.



Figura 37 - Curvas de ruptura obtidas em coluna de leito fixo com HXY-AC em diferentes condições (a) 7 cm, 2,0 g, 4 mL min<sup>-1</sup>, C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 7 e (b) 14 cm, 4,0 g, 4 mL min<sup>-1</sup>, C<sub>0</sub> = 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 7.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 17 - Condições e resultados dos experimentos em coluna de leito fixo para HXY-AC em diferentes condições.

Condições/Resultados	Experimento	Experimento
	1	2
Massa, $m$ (g)	2	4
Comprimento do leito, $L$ (cm)	7	14
Taxa de fluxo de alimentação, $Q$ (mL min <sup>-1</sup> )	4	4
Diâmetro da coluna, $D_c$ (cm)	2,4	2,4
Diâmetro da partícula, $d_p$ (mm)	0,57	0,57
$L/D_c$	2,9	5,8
$L/d_p$	123	246
$D_c/d_p$	42	42
Velocidade superficial do fluido, $u$ (cm min <sup>-1</sup> )	0,88	0,88
Porosidade do leito, $\varepsilon$	0,95	0,95
Número Peclet, $P_e$	246	491
Coefficiente de dispersão axial, $D_{ax}$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4,42E-04	4,42E-04
Capacidade máxima de adsorção, $q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	30,2	30,4
Comprimento da Zona de Transferência de Massa, $L_{MTZ}$ (cm)	6	14
Fração do Comprimento do Leito não Utilizado, $f_{LUB}$ (%)	42	49
Volume tratado até o ponto de ruptura, $V_b$ (L)	3,4	6,1

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

## 6 CONCLUSÃO

O segundo polímero de origem vegetal mais abundante, xilana, nesse caso, extraída de pó de sabugo de milho, foi usada com ácido acrílico para a produção de dois hidrogéis, HXy e HXy-AC, sendo esse último com a incorporação de carvão ativado. Esses materiais foram sintetizados, caracterizados e apresentam potencial para aplicação como adsorventes de contaminantes ambientais emergentes (CECs) como a melamina (MEL), que foi avaliada neste trabalho. Os estudos de adsorção em batelada incluíram planejamento experimental, cinética, isothermas e reuso e os experimentos em modo contínuo incluíram coluna em leito fixo. A incorporação de carvão ativado na matriz do hidrogel produziu um material mais adequado para a aplicação em adsorção à medida que a capacidade de inchamento foi reduzida, apesar de ter uma menor área superficial BET em razão de uma maior rede de reticulação e menor capacidade de adsorção.

Nos estudos de adsorção, os planejamentos experimentais permitiram a definição de condições amenas (AD de 0,5 g L<sup>-1</sup> e pH 7) como sendo adequadas par a adsorção de MEL nos materiais, mesmo operando em uma região distante de uma desejabilidade 1. O equilíbrio foi alcançado em 180 min e a capacidade máxima de adsorção foi obtida em condições amenas, ou seja, pH 7, dosagem de adsorvente de 0,5 g L<sup>-1</sup> e 298 K, atingindo os valores de 132,46 e 118,96 mg g<sup>-1</sup> para HXy e HXy-AC, respectivamente, nas condições analisadas nas isothermas. Além disso, HXy e HXy-AC mantiveram cerca de 58 e 70% de sua capacidade inicial de adsorção ao final de cinco ciclos de adsorção/dessorção, respectivamente, mas o percentual de dessorção foi alto (94 e 95% para Hxy e HXy-AC, respectivamente), com pouca diferença ao longo dos ciclos. As curvas de ruptura apresentaram uma capacidade máxima de adsorção de 30,2 e 30,4 mg g<sup>-1</sup>, tratando 3,4 e 6,1 L de afluyente até o ponto de ruptura de 0,5 mg L<sup>-1</sup> com HXy-AC.

Portanto, os resultados alcançados com este trabalho mostram que os hidrogéis produzidos, especialmente HXy-AC, apresentam potencial de serem aplicados na adsorção de moléculas básicas, como a MEL, permitindo sua remoção efetiva de meios aquosos.

## REFERÊNCIAS

AKHTAR, Muhammad Faheem; HANIF, Muhammad; RANJHA, Nazar Muhammad. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 554–559, 2016.

ALI, Nisar *et al.* Environmental perspectives of interfacially active and magnetically recoverable composite materials – A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 670, p. 523–538, 2019.

ALLEN, Stephen J *et al.* Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 88, p. 143–152, 2003.

ARFAOUI, Ferdaous *et al.* Synthesis and characterization of molecularly imprinted silica for efficient adsorption of melamine. **Journal of the Tunisian Chemical Society**, [s. l.], v. 19, p. 227–236, 2017.

ATKINS, Peter; JONES, Loreta. **Princípios de Química Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: bookman, 2012.

BAI, Likun; HU, Hui ren; XU, Jianfeng. Influences of configuration and molecular weight of hemicelluloses on their paper-strengthening effects. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 88, n. 4, p. 1258–1263, 2012.

BAJPAI, Pratima. **Xylanolytic Enzymes**. Oxford: Elsevier, 2014.

BANU, Hyder Ali Thagira; KARTHIKEYAN, Perumal; MEENAKSHI, Sankaran. Removal of nitrate and phosphate ions from aqueous solution using zirconium encapsulated chitosan quaternized beads: Preparation, characterization and mechanistic performance. **Results in Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 3, p. 100010, 2021.

BANU, H. Thagira; MEENAKSHI, Sankaran. One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 104, p. 1517–1527, 2017.

BAŞKAN, Kevser Sözgen *et al.* Spectrophotometric total reducing sugars assay based on cupric reduction. **Talanta**, [s. l.], v. 147, p. 162–168, 2016.

BELTRAME, Karla K. *et al.* Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 147, p. 64–71, 2018.

BERNFELD, Peter. Amylases,  $\alpha$  and  $\beta$ . **Methods in Enzymology**, [s. l.], v. 1, p. 149–158, 1995.

BHALLA, Vivek *et al.* Melamine nephrotoxicity: An emerging epidemic in an era of globalization. **Kidney International**, [s. l.], v. 75, n. 8, p. 774–779, 2009.

BHANDARI, Alok *et al.* **Contaminants of emerging environmental concern.** Reston: American Society of Civil Engineers, 2009.

BILAL, Muhammad *et al.* Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. **Environment International**, [s. l.], v. 124, p. 336–353, 2019.

BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.** [S. l.: s. n.], 2017.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CÔRTEZ, Leticia Nascimento *et al.* Preparation of carbonaceous materials from pyrolysis of chicken bones and its application for fuchsine adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 28, p. 28574–28583, 2019.

CUMPSTEY, Ian. Chemical modifications of polysaccharides. **ISRN Organic Chemistry**, [s. l.], p. 1–27, 2013.

DAUS, Stephan *et al.* Homogeneous sulfation of xylan from different sources. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 296, n. 6, p. 551–561, 2011.

DAVE, Pragnesh N.; GOR, Ankur. Natural polysaccharide-based hydrogels and nanomaterials: Recent trends and their applications. *Em*: HANDBOOK OF NANOMATERIALS FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 36–66.

DENG, Xiao jun *et al.* A novel mixed-mode solid phase extraction for simultaneous determination of melamine and cyanuric acid in food by hydrophilic interaction chromatography coupled to tandem mass chromatography. **Journal of Chromatography B**, [s. l.], v. 878, n. 28, p. 2839–2844, 2010.

DEUTSCHMANN, Rudolf; DEKKER, Robert F.H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 1627–1640, 2012.

DO, Duong D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.** London: Imperial College Press, 1998. v. 2

DOTTO, G. L.; COSTA, J. A.V.; PINTO, L. A.A. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 1137–1143, 2013.

DOTTO, Guilherme L.; MCKAY, Gordon. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 4, 2020.

EUROPEAN COMMISSION. **EU Water Framework Directive**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://water.europa.eu/freshwater/europe-freshwater/water-framework-directive>. Acesso em: 2 fev. 2023.

FEKSA, Luciane R. *et al.* Hydrogels for biomedical applications. *Em: NANOSTRUCTURES FOR THE ENGINEERING OF CELLS, TISSUES AND ORGANS: FROM DESIGN TO APPLICATIONS*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 403–438.

FERNÁNDEZ-REYES, Bethzaely *et al.* Engineered adsorbents for the removal of contaminants of emerging concern from water. *Em: CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN IN WATER AND WASTEWATER: ADVANCED TREATMENT PROCESSES*. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 3–45.

FERREIRA, Sérgio L.C. *et al.* Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. **Talanta**, [s. l.], v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 2004.

FREUNDLICH, Herbert Max Finlay. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 57, p. 385–470, 1906.

FRÖHLICH, Andressa Cristiana *et al.* Synthesis and physico-chemical characterization of quaternized and sulfated xylan-derivates with enhanced microbiological and antioxidant properties. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [s. l.], v. 43, 2022.

FUNDADOR, Noreen Grace V. *et al.* Syntheses and characterization of xylan esters. **Polymer**, [s. l.], v. 53, n. 18, p. 3885–3893, 2012.

GAO, Cundian *et al.* Xylan-based temperature/pH sensitive hydrogels for drug controlled release. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 151, p. 189–197, 2016.

GARCÍA, Joan *et al.* A review of emerging organic contaminants (EOCs), antibiotic resistant bacteria (ARB), and antibiotic resistance genes (ARGs) in the environment: Increasing removal with wetlands and reducing environmental impacts. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 307, 2020.

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, [s. l.], p. 3973–3993, 1960.

GOGOI, Anindita *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, [s. l.], v. 6, p. 169–180, 2018.

GÓMEZ-PASTORA, Jenifer; BRINGAS, Eugenio; ORTIZ, Inmaculada. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 256, p. 187–204, 2014.

GORDOBIL, Oihana *et al.* Xylan-cellulose films: Improvement of hydrophobicity, thermal and mechanical properties. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 112, p. 56–62, 2014.

GULREZ, Syed K. H.; SAPHWAN, Al-Assaf; PHILLIPS, O Glyn. Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications. *Em*: PROGRESS IN MOLECULAR AND ENVIRONMENTAL BIOENGINEERING - FROM ANALYSIS AND MODELING TO TECHNOLOGY APPLICATIONS. [S. l.]: InTech, 2011. p. 117–150.

HAIR, Joseph F. Jr. *et al.* **Análise multivariada de dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HALDEN, Rolf U. **Introduction to Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations**. Washington: American Chemical Society, 2010.

HEINZE, T.; LIEBERT, T. Celluloses and Polyoses/Hemicelluloses. *Em*: POLYMER SCIENCE: A COMPREHENSIVE REFERENCE. [S. l.]: Elsevier, 2012. v. 10, p. 83–152.

HENRY, William. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [s. l.], v. 93, p. 29–42, 1803. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/>.

HO, Yuhshan; MCKAY, Gordon. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.

HO, Y S; PORTER, J F; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 141, p. 1–33, 2002.

HYNES, Lucas *et al.* Melamine adsorption on carbon materials: Impact of carbon texture and surface chemistry. **Materials Advances**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 262–270, 2020.

INGLEZAKIS, Vassilis J.; ZORPAS, Antonis. Fundamentals of Ion Exchange Fixed-Bed Operations. *Em: INAMUDDIN; MOHAMMAD LUQMAN (org.). Ion Exchange Technology I*. [S. l.]: Springer, 2012. p. 121–161.

JABBARI, Esmaiel; NOZARI, Samyra. Swelling behavior of acrylic acid hydrogels prepared by c-radiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 36, p. 2685–2692, 2000.

JAIN, Rajesh K; SJÖSTEDT, Markku; GLASSER, Wolfgang G. Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. **Cellulose**, [s. l.], v. 7, p. 319–336, 2001.

JANG, Yun Hee *et al.* Acid dissociation constants of melamine derivatives from density functional theory calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 113, n. 46, p. 13036–13040, 2009.

JIMIDAR, M; BOURGUIGNON, B; MASSART, D L. Application of Derringer's desirability function for the selection of optimum separation conditions in capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 740, p. 109–117, 1996.

KHAIRE, Kaustubh Chandrakant *et al.* Extraction and characterization of xylan from sugarcane tops as a potential commercial substrate. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, [s. l.], v. 131, n. 6, p. 647–654, 2021.

K'OREJE, Kenneth Otieno *et al.* Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 254, 2020.

KROON, Frederieke J. *et al.* Sources, presence and potential effects of contaminants of emerging concern in the marine environments of the Great Barrier Reef and Torres Strait, Australia. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 719, 2020.

KUMAR, Rajesh; SHARMA, Rajeev Kr; SINGH, Anirudh P. Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 232, p. 62–93, 2017.

LAGERGREN, Sten Yngve Dennis. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, [s. l.], v. 24, p. 1–39, 1898.

LAINE, Roger A. Tandem mass spectrometry of oligosaccharides. *Em: METHODS IN ENZYMOLOGY*. [S. l.: s. n.], 1989. v. 179, p. 157–164.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.



LEE, Chanhui *et al.* The Four Arabidopsis REDUCED WALL ACETYLATION Genes are expressed in secondary wall-containing cells and required for the acetylation of Xylan. **Plant and Cell Physiology**, [s. l.], v. 52, n. 8, p. 1289–1301, 2011.

LI, Hailong *et al.* Enzymatic hydrolysis of hemicelluloses from Miscanthus to monosaccharides or xylo-oligosaccharides by recombinant hemicellulases. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 79, p. 170–179, 2016.

LIM, T. M.; ULAGANATHAN, M.; YAN, Q. Advances in membrane and stack design of redox flow batteries (RFBs) for medium- and large-scale energy storage. **Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications**, [s. l.], p. 477–507, 2015. Disponível em: Acesso em: 14 maio 2023.

LIU, Xinxin *et al.* Carbon nanotubes reinforced maleic anhydride- modified Xylan-g-Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with multifunctional properties. **Materials**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 1–15, 2018.

LIU, Shan *et al.* Magnetic Nanocomposite Adsorbents. *Em*: COMPOSITE NANOADSORBENTS. [S. l.: s. n.], 2019. p. 295–316.

LIU, Zhongming *et al.* Preparation and Application of Carboxymethylated Xylan as a Flocculant for Ethyl Violet Dye in Aqueous Systems. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 324–337, 2018a.

LIU, Zhongming *et al.* Preparation and application of sulfated xylan as a flocculant for dye solution. **Biotechnology Progress**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 529–536, 2018b.

LIU, Qingjun *et al.* Preparation and characterization of xylan by an efficient approach with mechanical pretreatments. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 165, 2021.

LIU, Mingquan *et al.* Temperature swing adsorption of melamine on thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) cryogels. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 46, n. 14, p. 4820–4825, 2011.

LÜTJENS, Laura H. *et al.* **Melamine in the environment: a critical review of available information**. [S. l.]: Springer, 2023.

MAHINROOSTA, Mostafa *et al.* Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, [s. l.], v. 8, p. 42–55, 2018.

MAHMUD, M. A. Parvez *et al.* Recent progress in sensing nitrate, nitrite, phosphate, and ammonium in aquatic environment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 259, p. 1–25, 2020.

MALIK, Nadia Shamshad; AHMAD, Mahmood; MINHAS, Muhammad Usman. Cross-linked  $\beta$ -cyclodextrin and carboxymethyl cellulose hydrogels for controlled drug delivery of acyclovir. **PLOS ONE**, [s. l.], v. 12, n. 2, 2017.

MAURINO, Valter *et al.* A proof of the direct hole transfer in photocatalysis: The case of melamine. **Applied Catalysis A**, [s. l.], v. 521, p. 57–67, 2016.

MAZUR, Luciana P. *et al.* Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 223, p. 215–253, 2018.

MAZUR, Luciana P. *et al.* Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae *Ascophyllum nodosum*: Batch and fixed-bed studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 316, p. 255–276, 2017.

MAZUR, Luciana Prazeres; VILAR, Vítor Jorge Pais; BOAVENTURA, Rui Alfredo Da Rocha. **Brown Marine Macroalgae as a Natural Cation Exchanger for Toxic Metal Ions Separation and Recovery from Water**. 2017. 1–245 f. Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM) - University of Porto, Porto, 2017.

MCLINTOCK, Iain S. Comments on the Elovich equation. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 126–128, 1970.

MERCK. **Ficha de informação de segurança de produto químico**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

MILLER, Gail Lorenz. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 31, n. 3, p. 426–428, 1959.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria No 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. [S. l.: s. n.], 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Conama 430**. [S. l.: s. n.], 2011.

MOHAMMED, Leena *et al.* Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. **Particuology**, [s. l.], v. 30, p. 1–14, 2017.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MORI, Sadao; BARTH, Howard G. **Size Exclusion Chromatography**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. *E-book*. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-03910-6>.

NAIDU, Darrel Sarvesh; HLANGOTHI, Shanganyane Percy; JOHN, Maya Jacob. Bio-based products from xylan: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 179, p. 28–41, 2018.

NAKAHARA, Yu; YAMAUCHI, Kazuchika; SAKA, Shiro. MALDI-TOF/MS analyses of decomposition behavior of beech xylan as treated by semi-flow hot-compressed water. **Journal of Wood Science**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 225–231, 2014.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Blocking of full factorial designs**. [S. l.], [s. d.].

NDIKUBWIMANA, Mukama Omar. Current Advances and Prospects on Implementation of Highly Sensitive Aptamer-based Dual System for Melamine Detection: New Promising Tool of Great Affinity. **Journal of Bioprocessing & Biotechniques**, [s. l.], v. 05, n. 04, 2015.

NETO, Benício de Barros; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

PALANIAPPAN, Ayyappan *et al.* Characterization of xylan from rice bran and finger millet seed coat for functional food applications. **Journal of Cereal Science**, [s. l.], v. 75, p. 296–305, 2017.

PETROVIC, Mira *et al.* **Emerging Contaminants in River Ecosystem: Occurrence and Effects Under Multiple Stress Conditions**. [S. l.: s. n.], 2016. v. 46 *E-book*. Disponível em: <http://www.springer.com/series/698>.

PETZOLD-WELCKE, Katrin *et al.* Xylan derivatives and their application potential - Mini-review of own results. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 100, p. 80–88, 2014.

PIAI, Laura *et al.* Melamine degradation to bioregenerate granular activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 414, 2021.

PREVOT, Alessandra Bianco *et al.* Degradation of melamine in aqueous systems by vacuum UV-(VUV-) photolysis. An alternative to photocatalysis. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 340, p. 286–293, 2020.

QIN, Yuchang *et al.* Assessment of melamine contamination in crop, soil and water in China and risks of melamine accumulation in animal tissues and products. **Environment International**, [s. l.], v. 36, n. 5, p. 446–452, 2010.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 128, p. 405–423, 2019.

RASHEED, Tahir *et al.* Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, [s. l.], v. 122, p. 52–66, 2019.

RODRIGUES, Alírio E. Chemical engineering and environmental challenges. Cyclic adsorption/reaction technologies: Materials and process together!. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 4, 2020.

ROQUE-MALHERBE, Rolando M.A. **Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials**. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2018.

ROUQUEROL, F *et al.* **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 2. ed. [S. l.: s. n.], 2014. *E-book*. Disponível em: <http://elsevier.com/locate/permissions>.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York, Toronto: John Wiley & Sons. Inc., 1984.

SCIFINDER. **CAS Registry Number: 108-78-1**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/substance/63dc0b576576ba6995237c15/substanceDetails>. Acesso em: 1 fev. 2023.

SHARMA, Deepak *et al.* Synthesis and characterization of quaternized Cassia tora gum using Taguchi L'16 approach. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 232, 2020.

SHARMA, S.; BHATTACHARYA, A. Drinking water contamination and treatment techniques. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 1043–1067, 2017.

SHRIVASTAVA, Alankar; GUPTA, VipinB. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles of Young Scientists**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 21, 2011.

SILVA, Acarília Eduardo da *et al.* Xylan, a Promising Hemicellulose for Pharmaceutical Use. *Em*: CASPARUS JOHANNES REINHARD VERBEEK (org.). **Products and Applications of Biopolymers**. Croatia: [s. n.], 2012.

SILVERSTEIN, Robert M; WEBSTER, Francis X; KIEMLE, David J. **Spectrometric identification of organic compounds**. [S. l.: s. n.], 2005.

ŠIMKOVIC, Ivan *et al.* Positively and negatively charged xylan films. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 769–775, 2011.

ŠIMKOVIC, Ivan *et al.* Quaternized and sulfated xylan derivative films. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 99, p. 356–364, 2014.

SINGH, N. B. *et al.* Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 11, p. 187–240, 2018.

SINHA, Vibha; CHAKMA, Sumedha. Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: A concise review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, 2019.

SIPS, Robert. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 16, p. 490–495, 1948.

SULAIMAN, Rahizah *et al.* A comparative study of trends of nitrate, chloride and phosphate concentration levels in selected urban rivers. **Measurement**, [s. l.], v. 55, p. 74–81, 2014.

SUN, Xiao Feng *et al.* Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 118, p. 16–23, 2015.

TAN, Kok Bing *et al.* Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 150, p. 229–242, 2015.

TAPIA-OROZCO, Natalia *et al.* Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 3122–3142, 2016.

THOMAS, Henry C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Contribution from the Department of Chemistry of Yale University**, [s. l.], v. 66, p. 1664–1666, 1944. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

TIEN, Chi. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications**. [S. l.]: Elsevier, 2019.

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review. **Critical**

**Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 49, n. 23, p. 2155–2219, 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Safe Drinking Water Act**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.epa.gov/sdwa>. Acesso em: 2 fev. 2023.

VEGA, B. *et al.* Studies on the fibre surfaces modified with xylan polyelectrolytes. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 89, n. 3, p. 768–776, 2012.

VILELA, Carla *et al.* **Polysaccharide Based Hybrid Materials Metals and Metal Oxides, Graphene and Carbon Nanotubes**. Aveiro: Springer, 2018. *E-book*. Disponível em: [www.epnoe.eu](http://www.epnoe.eu).

WANG, Jianlong; GUO, Xuan. **Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2020.

WORCH, Eckhard. **Adsorption Technology in Water Treatment**. Berlin Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. [S. l.: s. n.], 2017.

XIONG, Rui *et al.* Naturally-derived biopolymer nanocomposites: Interfacial design, properties and emerging applications. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [s. l.], v. 125, p. 1–41, 2018.

YAN, Guangyu; VIRARAGHAVAN, T; CHEN, Min. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, [s. l.], v. 19, p. 25–43, 2001.

YANG, Jisheng *et al.* Preparation and application of micro/nanoparticles based on natural polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 123, p. 53–66, 2015.

YUAN, Youxi *et al.* The arabidopsis DUF231 domain-containing protein ESK1 mediates 2-o- and 3-o-acetylation of xylosyl residues in xylan. **Plant and Cell Physiology**, [s. l.], v. 54, n. 7, p. 1186–1199, 2013.

ZHANG, Xueqin *et al.* Ring-opening graft polymerization of propylene carbonate onto xylan in an ionic liquid. **Molecules**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 6033–6047, 2015.

ZHANG, Xueqin *et al.* Synthesis of Thermoplastic Xylan-Lactide Copolymer with Amidine-Mediated Organocatalyst in Ionic Liquid. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, 2017.

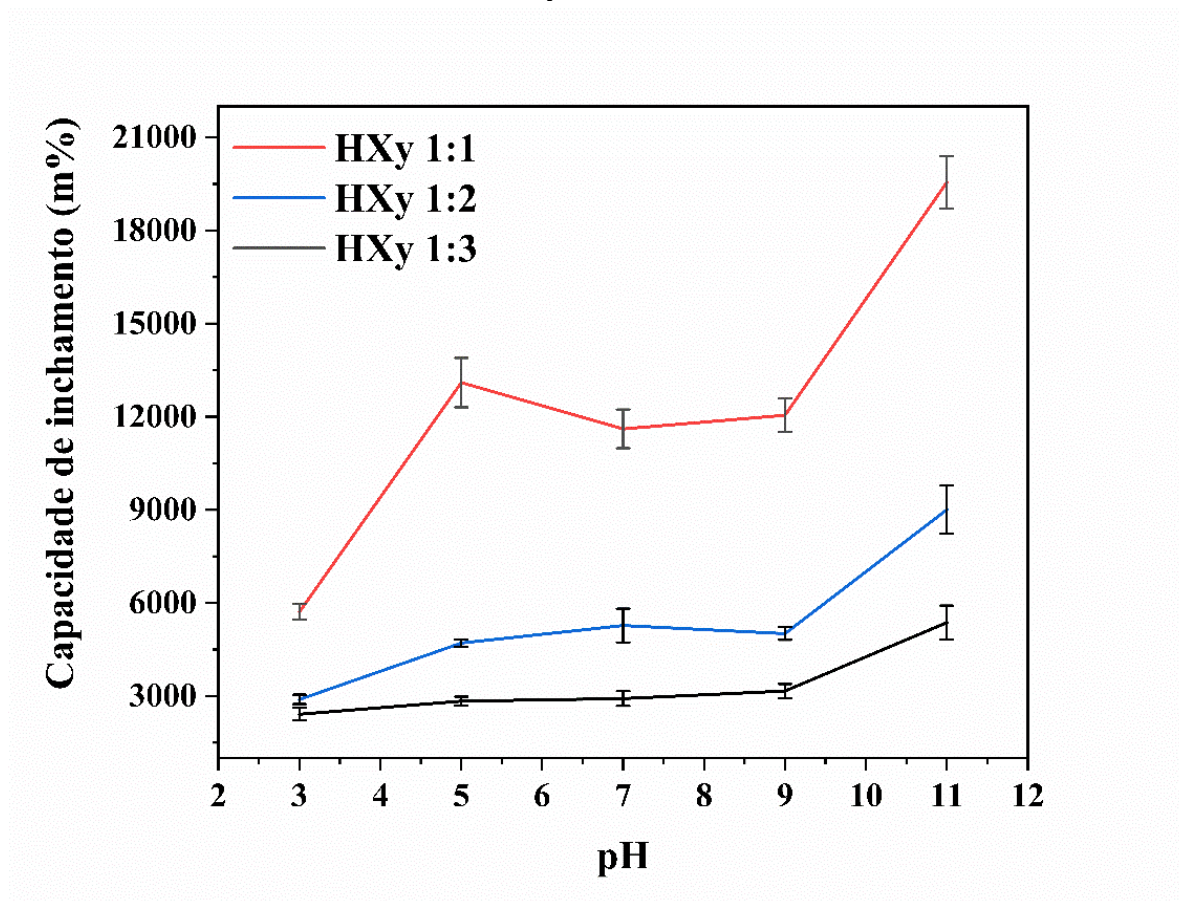
ZHENG, Yingying; MONTY, Jonathan; LINHARDT, Robert J. Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. **Carbohydrate Research**, [s. l.], v. 405, p. 23–32, 2015.

ZHONG, Ruiqin; CUI, Dongtao; YE, Zheng Hua. A group of *Populus trichocarpa* DUF231 proteins exhibit differential Oacetyltransferase activities toward xylan. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 13, n. 4, 2018.

ZHU, Hongkai; KANNAN, Kurunthachalam. Occurrence and distribution of melamine and its derivatives in surface water, drinking water, precipitation, wastewater, and swimming pool water. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 258, p. 1–7, 2020.

**APÊNDICE A - Resultados complementares**

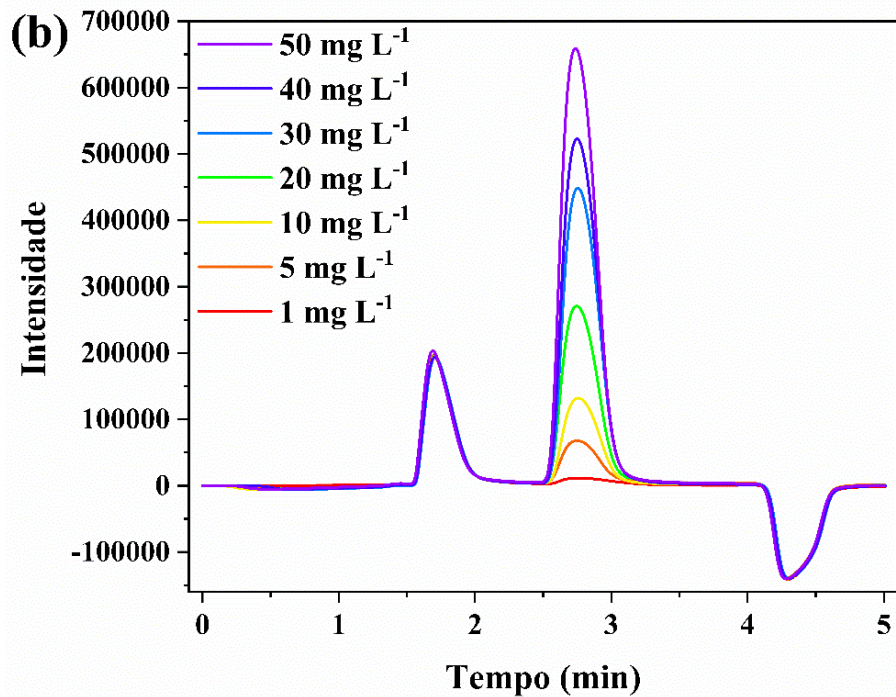
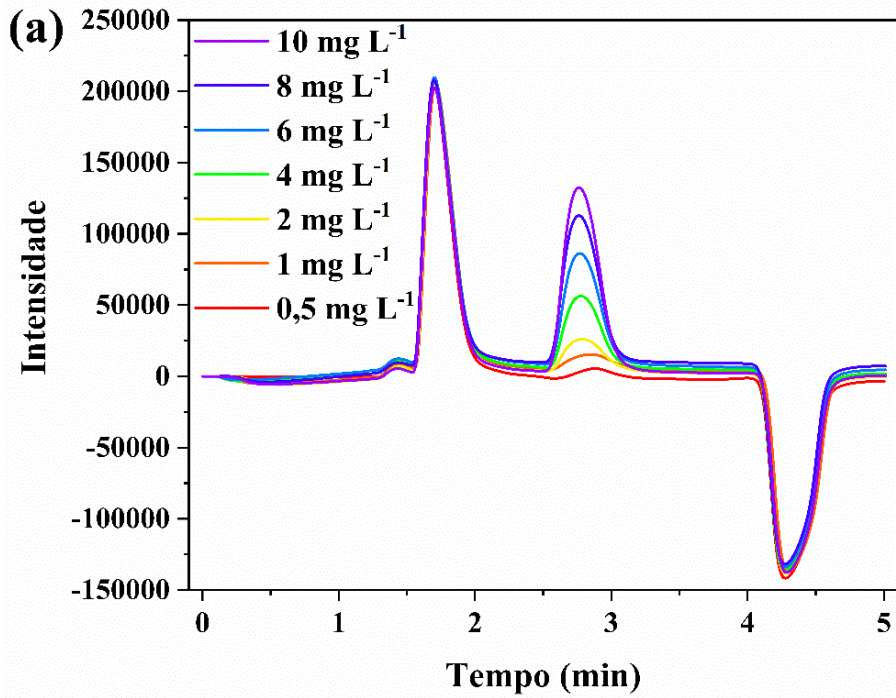
Figura 38 - (a) Análise de inchamento com variação do pH após 24 h em 25 °C para HXy com razão molar Xy:AA de 1:1; 1:2 e 1:3.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

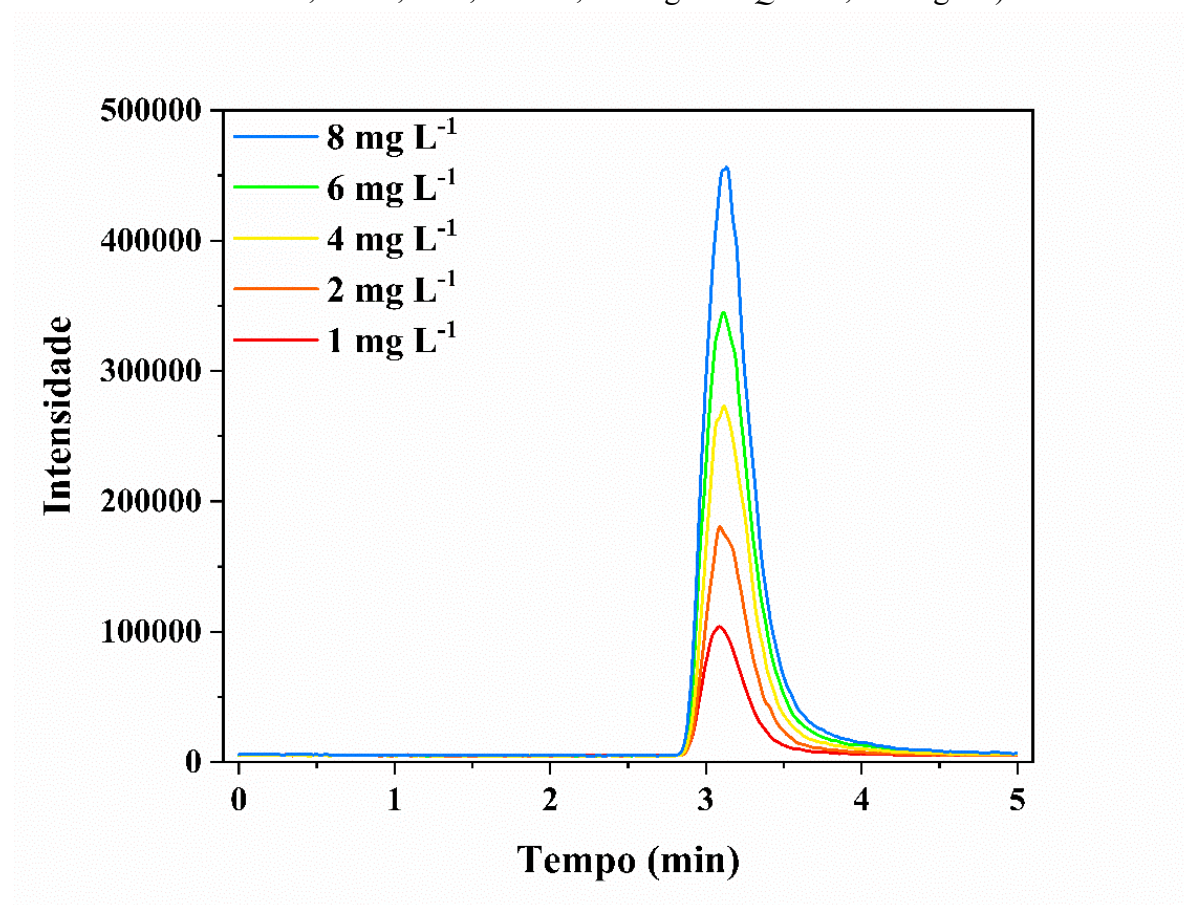


Figura 39 - Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD para o CEC MEL em  $\lambda = 203$  nm, coluna HILIC, vazão de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção de  $2 \mu\text{L}$ , temperatura de  $298 \text{ K}$  e eluição isocrática de 85% acetonitrila e 15% formiato de amônio pH 4 por 5 min (a)  $0,5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$  e (b)  $1 - 50 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 40 - Cromatogramas obtidos por HPLC-MS para o CEC MEL em  $m/z = 127$ , coluna HILIC, vazão de  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção de  $0,4 \text{ }\mu\text{L}$ , temperatura de  $298 \text{ K}$  e eluição isocrática de  $85\%$  acetonitrila e  $15\%$  formiato de amônio pH 4 por 5 min ( $y = 1060517x + 1186098$ ,  $R^2 = 0,9986$ ,  $DL = 0,228 \text{ mg L}^{-1}$  e  $QL = 0,760 \text{ mg L}^{-1}$ ).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 18 - Curvas de calibração e valores de  $R^2$ ,  $DL$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $QL$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) obtidos por HPLC-DAD para o CEC MEL com diferentes faixas de concentração e dias de análise.

Faixa de calibração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Equação	$R^2$	DL	QL
0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10	$y = 190377x + 70393$	0,9948	0,117	0,390
1; 5; 10; 20; 30; 40; 50	$y = 182992x + 25780$	0,9999	0,020	0,068
1; 5; 10; 20; 30; 40; 50	$y = 181983x + 69046$	0,9992	0,000	0,001
1; 5; 10; 20; 30; 40; 50	$y = 182812x + 57027$	0,9999	0,095	0,316
1; 5; 10; 20; 30; 40; 50	$y = 183502x + 20002$	0,9999	0,092	0,308
0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10	$y = 237840x + 14208$	0,9998	0,197	0,656
0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10	$y = 232181x + 1909$	0,9999	0,075	0,249
0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10	$y = 228958x + 17741$	0,9993	0,185	0,616
1; 5; 10; 20; 30; 40; 50	$y = 231540x + 48672$	0,9993	0,058	0,195
0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10	$y = 186673x + 4314$	0,9998	0,100	0,332

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 19 - Materiais testados para serem incorporados como aditivos ao hidrogel HXY, ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH natural, AD de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , 25 mL, 298 K, 125 cpm, 24 h).

Adsorvente	R (%)
Caulim	0
Hidroxiapatita	2
Carvão ativado	78

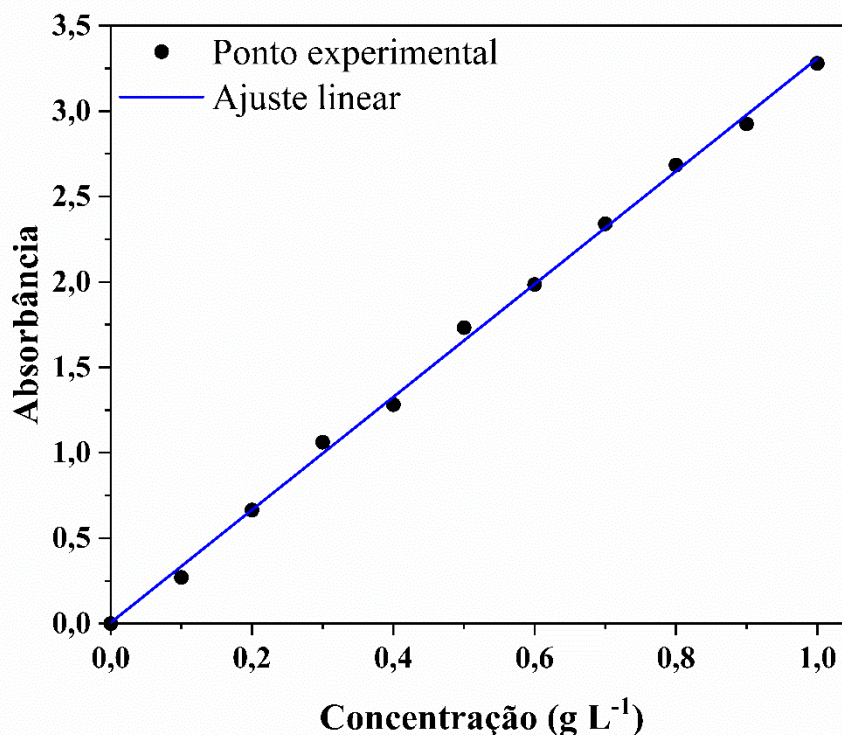
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Tabela 20 - Quantidades do reticulante MBA usadas nas sínteses da incorporação de AC (0,1 g) ao hidrogel HXY para produzir HXY-AC ( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH natural, AD de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , 25 mL, 298 K, 125 cpm, 24 h).

MBA (g)	R (%)
0,04	82,5
0,06	82,3
0,08	82,3

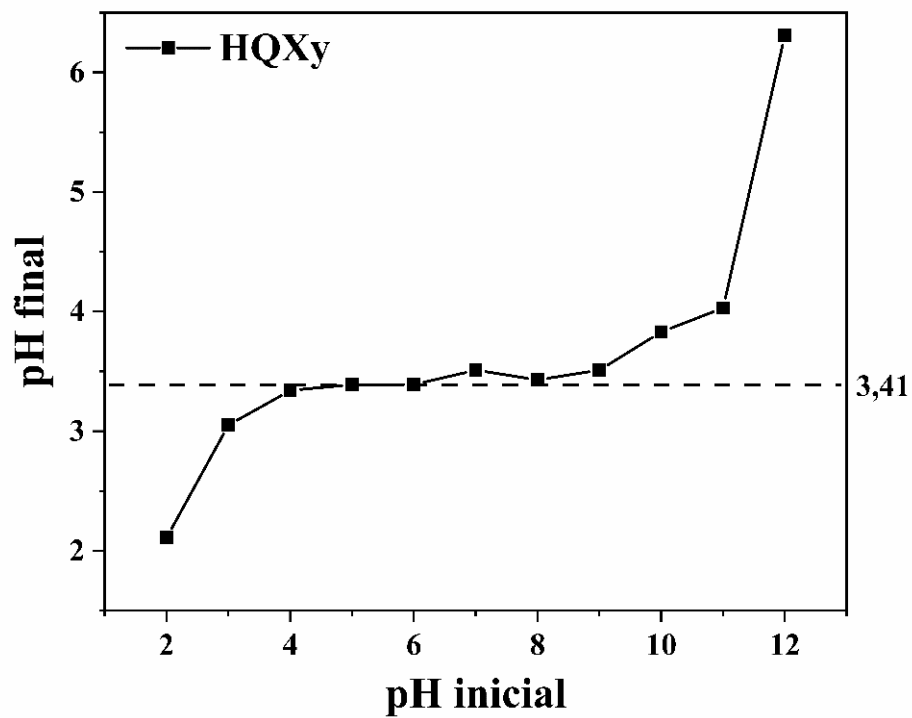
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 41 - Curva de calibração da análise de RS ( $y = 6,605x + 0,0055$ ; com  $R^2 = 0,9982$ ).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 42 - Ponto de carga zero determinado pelo experimento dos 11 pontos para o hidrogel com xilana quaternizada (HQXy), PZC=3,41.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).



## APÊNDICE B - Artigo publicado

Biocatalysis and Agricultural Biotechnology 43 (2022) 102416



Contents lists available at ScienceDirect

## Biocatalysis and Agricultural Biotechnology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/bab](http://www.elsevier.com/locate/bab)

## Synthesis and physico-chemical characterization of quaternized and sulfated xylan-derivates with enhanced microbiological and antioxidant properties

Andressa Cristiana Fröhlich<sup>a</sup>, Giovana Carolina Bazzo<sup>b</sup>, Hellen Karine Stulzer<sup>a,b</sup>, Alexandre Luis Parize<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> POLIMAT, Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos, Chemistry Department, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, Campus Reitor João David Ferreira Lima, s/n, 88040-900, Florianópolis, Brazil

<sup>b</sup> Department of Pharmaceutical Sciences, Federal University of Santa Catarina, Campus Reitor João David Ferreira Lima, s/n, Trindade, 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Xylan  
Quaternized xylan  
Sulfated xylan  
Antioxidant activity  
Antimicrobial activity

## ABSTRACT

Natural polysaccharides such as xylans have attracted attention in recent years as promising substances due to their characteristics and because they are renewable sources. However, to increase their potential for application, it is important to improve some properties, achieved through modification of their structure. The purpose of this work was to synthesize, characterize and study the properties of quaternized (QXy) and sulfated xylan (SXy), produced from xylan (Xy) extracted from corn cobs. Xy presented two populations of different molecular weights and high Reducing Sugar content. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Mass Spectrometry (MS), Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR) and Elementary Analysis (CHNOS) confirmed the intended synthesis modifications as new characteristics, arising from the groups introduced, were observed. Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-Ray Diffraction (XRD) showed changes in characteristics, which were induced by the modifications. Xylan modification led to an increase in its DPPH radical-scavenging activity for all concentrations tested, especially for QXy, reaching a maximum of 93.5%. Xylan modification also decreased the minimum inhibitory concentration (MIC) values for QXy, especially against Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923), from >2.0 (Xy) to 0.25%w/v (QXy). Modified xylans present enhanced antioxidant and antimicrobial activities and the potential to be applied or incorporated in new materials for different purposes, such as biological, biomedical, packing and drug delivery formulations.

## 1. Introduction

The development of environmentally friendly products has led to widespread exploitation of natural materials such as polysaccharides. They are being recognized as promising materials because of their remarkable characteristics such as availability, non-toxicity, biocompatibility, biodegradability, polyfunctionality, high chemical reactivity, chirality, chelation, adsorption capacity, and biological activities (Ma et al., 2018; Yang et al., 2015; Zheng et al., 2015). They are polymeric carbohydrate structures composed

\* Corresponding author. Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina, CEP: 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil.  
E-mail address: [alexandre.parize@ufsc.br](mailto:alexandre.parize@ufsc.br) (A.L. Parize).

<https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102416>

Received 16 April 2022; Received in revised form 30 June 2022; Accepted 2 July 2022

Available online 8 July 2022

1878-8181/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

of repeating monosaccharide units linked by glycosidic bonds. In addition, as they have abundant resources in nature, they are found in plants (e.g. cellulose), animals (e.g. chitin), algae (e.g. alginate) and microorganisms (e.g. dextran) and present low costs in their processing (Yang et al., 2015; Zheng et al., 2015).

Considering resources of plant origin, it is estimated that 5 billion tons of biomass residues are produced globally by the agricultural sector each year. This waste is dumped and left to decompose or is burned. However, it is known that the disposal of these residues requires space and that their burning generates unnecessary carbon dioxide. However, this waste can instead be transformed into something useful and profitable, since it has energy value and is a source from which materials presenting biological activity can be developed. In this context, these residues can be converted into fuels, chemicals, or sugars, being a greener alternative and a way to prolong the life cycle of plantations (Gordobil et al., 2014; Liu et al., 2021a; Naidu et al., 2018).

Lignocellulosic biomass is a plant material derived from plants such as hardwoods, softwoods, and grasses. The chemical components that make up the majority of this material are cellulose (generally 45–55%), hemicellulose (generally 25–35%), and lignin (generally 20–30%), present in the plant's cell wall. However, the amount of each component varies in different species and with the age of the plant. Cellulose, hemicellulose, and lignin are held together by a combination of covalent and hydrogen bonds (Deutschmann and Dekker, 2012; Heinze and Liebert, 2012; Naidu et al., 2018; Petzold-Welcke et al., 2012).

Hemicelluloses have a heterogeneous composition according to the type of plant and the extraction process. They are amorphous, branched, and have shorter chains when compared to cellulose. They are classified into xylans ( $\beta$ -1,4 linked xylose units), mannans ( $\beta$ -1,4 linked mannose units), arabinans ( $\alpha$ -1,5 linked arabinose units), and galactans (linked galactose units in  $\beta$ -1,3). Other constituents that make up part of plant biomass, but to a lesser extent, are proteins and oils (Heinze and Liebert, 2012; Montenegro et al., 2012; Naidu et al., 2018).

Xylans are the main hemicellulosic component, the second most abundant plant polysaccharide after cellulose, and the third most abundant overall, accounting for about 50% of the biomass of annual plants. The most usual sources of xylans include agricultural crops such as straw, sugar cane, corn cobs, and stalks, sorghum and husks from starch production, as well as forest residues and wood pulp. The most common method to extract xylan is alkaline extraction (Deutschmann and Dekker, 2012; Gordobil et al., 2014; Heinze and Liebert, 2012; Montenegro et al., 2012; Naidu et al., 2018; Schnell et al., 2021). The extraction method used can influence the extraction yield and the polymerization degree (Khaire et al., 2021). Its degradation occurs by the action of hydrolytic enzymes, namely xylanases and  $\beta$ -xylosidases, forming xylose. These enzymes are produced by bacteria, fungi, algae, protozoa, arthropods, and gastropods (Montenegro et al., 2012).

The structural diversity and complexity of xylans are dependent on the botanical source. They can be substituted, containing branches with arabinosyl, glucuronosyl, and (arabino)glucuronosyl residues, depending also on the extraction method. They thus result in subcategories called homoxylan, arabinoxylan, glucuronoxylan, and arabinoglucuronoxylan. Homoxylan consists of xylose residues, which can be linear or branched and are only found in marine plants and algae. Arabinoxylan consists of xylose residues substituted by arabinose units that can also be partly acetylated, are mono- or disubstituted (2 and/or 3 positions), and are found most commonly in cereal grains. Glucuronoxylan consists of xylose residues substituted every 10 units by methyl-glucuronic acid or glucuronic acid; it is also partly acetylated (positions 2 and/or 3) and is found in hardwoods. Arabinoglucuronoxylan consists of xylose residues substituted by arabinose (1 every 5–12 xylose) and glucuronic acid (1 every 5–6 xylose) linked at positions 2 and 3, respectively. There were no reports of substitution of arabinose and glucuronic acid in the same xylose unit. Furthermore, coumaric or ferulic acid can be linked to arabinose residues at position 5 through an ester bond (Naidu et al., 2018). The different xylan subcategories are shown in Fig. 1S.

Thus, because the diversity of xylan-type polysaccharides is dependent on their source and their branching and chemical composition, their potential for application has not been developed in comparison with other natural polysaccharides, but new possibilities are emerging (Melati et al., 2021; Palasingh et al., 2022; Wu et al., 2014). Xylans present varied biological activities, such as antioxidant, antimicrobial, antiviral, antitumor, antiproliferative, prebiotic, and potential nutritional and pharmaceutical value for foods and medicines. However, they do not present the effectiveness of most conventional drugs, and a high concentration of xylans is required to exert pharmacological effects. In this sense, as xylan's biological activities are lower than those of commercial drugs, the

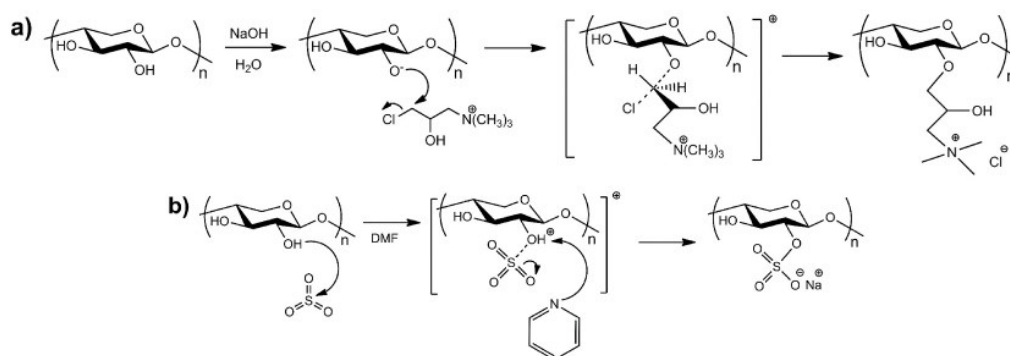


Fig. 1. Reaction mechanism for the formation of xylan derivatives a) Quaternization: QXy and b) Sulphation: SXy.



development of xylan derivatives is of great significance and presents extensive research potential, owing to their greater effectiveness. Even with the efforts in recent years to develop high added-value products from xylan, it is of great interest to continue the research in order to better modify, characterize and understand its biological activities and application possibilities (Zhang et al., 2021).

Recently, many xylan modification methods have been addressed, including physical, chemical and enzymatic ones, and thus many derivatives with distinct bioactivities have been obtained. Considering the chemical modifications, the types of xylan molecular modification found in the literature are methylation, ethylation, carboxylation, carboxymethylation, phosphorylation, quaternization, and sulfation. The cited xylan derivatives are reported to have biological activities from antioxidant to anticoagulant, antiviral, antibacterial, and antitussive (Deutschmann and Dekker, 2012; Petzold-Welcke et al., 2012; Zhang et al., 2021). Thus, xylan modification has experienced interest for applications such as film packaging, food coating, biomaterials, and biomedicine.

Ionic xylan derivatives that had been quaternized (cationic) and sulfated (anionic) were chosen to be studied in this work, since the addition of charges can improve the interaction between the modified xylan and structures that have opposite charges on their surfaces. In this context, the purpose of this work was to synthesize and to characterize the physical and chemical properties of quaternized xylan (QXy) and sulfated xylan (SXy), produced from xylan (Xy), and to study their antioxidant and antimicrobial activity.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

The following materials were used as received: Xylan 95%, purified from corn cob powder (Shaanxi Iknow Biotechnology Co., Ltd.), 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (CHPMAC, 60% solution) (Sigma-Aldrich), sodium hydroxide, NaOH (Neon), hydrochloric acid, HCl (VETEC), sulfur trioxide pyridine complex, Py.SO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich), dimethylformamide, DMF (Neon), ethanol 99.8% (Neon), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (Fluka), L-ascorbic acid (Synth), Müller-Hinton broth (Himedia) and 2,3,5-triphenyl-tetrazolium chloride (Neon). Microbial strains (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 and *Escherichia coli* ATCC 10536) were purchased from Microbiologics® (Minnesota, USA). Other reagents used were all analytical grade.

### 2.2. Size exclusion chromatography (SEC)

The molar mass of Xy was determined by size exclusion chromatography (SEC) in an instrument (Viscotek GPCmax VE2001, Malvern Panalytical) equipped with OHPak SB-806 HQ and OHPak SB-807 HQ columns and coupled with a Viscotek Refractive Index Detector (VE3580). Before the analyses, 10 mg of the Xy sample was dissolved in 1.5 mL of 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> and filtered through 0.22 μm PVDF filter. The SEC measurements were performed in 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> as eluent and with a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup> at the temperature of 35 °C. Molar mass distributions were calculated relative to PEO and PEG standards (238, 599, 2100, 6690, 18600, 42700, 86200, 222000, 450000, 969000 g mol<sup>-1</sup>, 10 standards) using the software OmniSEC 4.6.0. The calibration curve was constructed using the plot of Log M<sub>w</sub> versus the retention volume for the standards.

### 2.3. Reducing sugar (RS) determination

The well-known and widely used 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) method was used to estimate the reducing sugar content of the Xy sample, following what was described by Bemfeld (1955), with the modification in the reaction time introduced by Miller (1959). The reducing sugar amount is measured by spectrophotometry as the reaction product of DNS reagent; the reducing sugar presents its greatest optical absorbance at 540 nm and is directly proportional to the reducing sugar amount. The absorbance of the mixture of DNS reagent with the standard (glucose) for the calibration curve, as well as the samples, were acquired in a spectrophotometer (Nova, 1800UV).

### 2.4. Xylan chemical modification methodology

In order to improve Xy biological activities, this was functionalized by the addition of functional groups producing quaternized and sulfated xylans; that is, positively and negatively charged groups were introduced.

QXy, adapted from the methodology of Simkovic, et al., 2014, was prepared in the molar ratio Xyl/NaOH/CHPMAC/H<sub>2</sub>O = 1/4/2/100, where Xyl represents xylose. For this, 1.5 g of Xy was mixed with 18 mL of water containing 1.60 g of NaOH with later addition of 6.27 mL of 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride (CHPMAC, 60% solution) in a closed container (Simkovic et al., 2014b). After stirring at 500 rpm and 60 °C for 6 h, the reaction was stopped by dilution and the pH was adjusted to 7 with concentrated HCl. Next, the solution was dialyzed using 3.5 kg mol<sup>-1</sup> molar mass cut-off dialysis tubing cellulose membrane (Start BioScience) for 48 h for purification, changing the water regularly. The solution was then freeze-dried, and a thin, brown, hygroscopic and water-soluble powder of QXy was obtained after maceration. The mechanism of QXy formation occurs by nucleophilic substitution reaction, in which the base is strong enough to deprotonate the alcohol from the polysaccharide, and the alkoxide formed, which is nucleophilic, then attacks the electrophilic carbon of CHPMAC. Fig. 1a shows the reaction mechanism for QXy production.

SXy, adapted from the methodology of Simkovic, et al., 2011, was prepared in the molar ratio Xyl/Py.SO<sub>3</sub>/DMF = 1/2/50, where Xyl represents xylose. For this, 1.5 g of Xy was mixed with 38.72 mL of DMF 500 and 3.18 g of Py.SO<sub>3</sub> complex in a closed container (Simkovic et al., 2011a). After stirring at 500 rpm and 60 °C for 6 h, the reaction was stopped by dilution and the pH was adjusted to 7 with 5 mol L<sup>-1</sup> NaOH. The mixture was precipitated in ethanol 99.8%, and the separated precipitate was solubilized in water and dialyzed using 3.5 kg mol<sup>-1</sup> molar mass cut-off dialysis tubing cellulose membrane (Start BioScience) for 48 h for purification, changing the water regularly. The solution was then freeze-dried and a thin, beige, hygroscopic and water-soluble powder of SXy was obtained after maceration. The mechanism of SXy formation also occurs by nucleophilic substitution reaction, but in this case, the base is not strong enough to deprotonate the alcohol, and the attack by the alcohol occurs because the sulfur is very electrophilic. Fig. 1b

shows the reaction mechanism for SXY production.

### 2.5. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The functional groups of the materials were observed in a spectrometer (IR-Prestige 21, Shimadzu), in absorbance mode, in the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , with 50 acquisitions and spectral resolution of 2  $\text{cm}^{-1}$ . The dried samples were macerated in agate mortar with KBr of spectroscopic grade. The mass ratio was about 1% sample per tablet. Immediately after the production of the pellet under an incandescent lamp, the spectra were acquired.

### 2.6. Mass spectrometry (MS)

The samples were analyzed in a mass spectrometer (MALDI-TOF Autoflex smartbeam III, Bruker Daltonics) in the linear positive mode with accumulation of 1500 laser shots. Thus, the analysis occurred by matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) and time-of-flight mass analyzer (TOF). The analysis was performed without any purification of the samples and with previous purification and concentration using ZipTip® Pipette Tips. The samples were diluted in MS water grade and added to super-DHB matrix (2,5-dihydroxybenzoic acid and 2-hydroxy-5-methoxy benzoic acid 9:1 (m/m) - 10  $\text{mg mL}^{-1}$  in methanol:water 70:30 and 0.1% trifluoroacetic acid in a 1:1 ratio and deposited on the analysis plate. The equipment had been formerly calibrated with peptide standards (757–3149  $\text{g mol}^{-1}$ ).

### 2.7. Nuclear magnetic resonance (NMR)

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR were performed with all the samples (Xy, QXy, SXY). For  $^1\text{H}$  NMR, about 10 mg of sample was weighed in an NMR tube, 1 mL of  $\text{D}_2\text{O}$  was quickly added and the tube closed. The analysis was performed at 27 °C, with a frequency of 400 MHz, the number of scans equal to 8 in a nuclear magnetic resonance spectrometer (AS 400, Varian) and the chemical shifts were referenced to the tetramethylsilane (TMS) pattern. For  $^{13}\text{C}$  NMR, the difference was that about 40 mg of sample was used for the analysis with a frequency of 200 MHz in a nuclear magnetic resonance spectrometer (AC 200, Bruker) with overnight signal accumulation. Furthermore, in order to help to resolve the sample structures, solid-state  $^1\text{H}$  NMR was performed in a nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker Avance II+) with solid probe at 300 MHz frequency and 22 °C.

### 2.8. Elementary Analysis (CHNOS)

The samples Xy, QXy and SXY were submitted in triplicate to an elemental analyzer (EA 1110 CHNS-O, CE Instruments). Before analysis, solid samples were dried in a vacuum oven to eliminate absorbed water. About 5 mg of each sample was burned in an  $\text{O}_2$  atmosphere with an increase in temperature to about 1000 °C, under a continuous Helium flow. The carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur content of the samples were determined by the instrument, and the oxygen content was determined based on the mass balance. The degree of substitution (DS, Degree of Substitution) of QXy and SXY will be estimated according to Equation (1) (Liu et al., 2018a).

$$DS = \frac{5X/M_X}{C/M_C} \quad (1)$$

where X is the nitrogen content (for QXy) or sulfur (for SXY) by mass (%), C is the carbon content by mass (%),  $M_X$  is the atomic mass of nitrogen (for QXy) or sulfur (for SXY) (14 or 32  $\text{g mol}^{-1}$ , respectively) and  $M_C$  is the atomic mass of carbon (12  $\text{g mol}^{-1}$ ).

### 2.9. Thermogravimetric analysis (TGA)

A thermogravimetric analyzer (TGA-50 Series, Shimadzu) equipped with a thermobalance was used to acquire the thermogravimetric curve and the derived thermogravimetric curve of the materials. For this, about 10 mg of each sample was deposited on a platinum support and heated to 800 °C, at a heating rate of 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , using nitrogen (50  $\text{mL min}^{-1}$ ) as a carrier gas.

### 2.10. Differential scanning calorimetry (DSC)

A differential scanning calorimeter (Q20, TA Instruments) was used to assess any possible change and/or appearance of thermal events related to glass transition temperature ( $T_g$ ), crystallization temperature ( $T_c$ ) and melting temperature ( $T_m$ ) of each sample. An amount of 5–10 mg of each sample was placed in an aluminum pan and exposed to two runs. The first run started from room temperature to before the degradation temperature of each material to clear the thermal history, and then each material was rapidly cooled. Then, the second run started at 5 °C until the initial degradation temperature of each material. Both runs were at a heating rate of 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , under nitrogen atmosphere (50  $\text{mL min}^{-1}$ ). An empty aluminum pan was used as a reference, and the second run was considered to obtain a curve without the interference of water absorbed by the materials.

### 2.11. Scanning Electron Microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS)

In order to verify the structural, morphological and textural characteristics of Xy, QXy and SXY powders, images were acquired with a scanning electron microscope (JEOL JSM-6390LV). Moreover, to verify the weight percentage of each atom present in the samples, Xy, QXy and SXY powders were analyzed with the same scanning electron microscope, but with an X-ray detector. Before the analysis, the samples were placed in a stub covered with carbon tape and coated with gold.

### 2.12. X-ray diffraction (XRD)

The crystalline and/or amorphous structure of all materials was observed by X-ray diffraction in a diffractometer (Cad-4, Enraf-



Nonius). The analysis was performed with Cu-K $\alpha$  radiation  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  and data recorded in the  $2\theta$  range of  $5\text{--}40^\circ$ .

### 2.13. Antioxidant activity

The DPPH radical-scavenging activity of Xy, QXy and SXy was determined as described in the literature with slight modifications (Dalonso and Petkowicz, 2012; Wu et al., 2014). An aliquot (1.5 mL) of 0.2 mM DPPH solution in ethanol was added to 1.5 mL of samples in aqueous solutions (10,000; 5,000; 2,500 and 1,250  $\mu\text{g/mL}$ ). A solution without samples under the same conditions was recorded as blank. The mixtures were shaken vigorously and then kept at room temperature for 30 min, in the dark for protection from light. Then, the absorption was measured at 517 nm (UV-Vis spectrophotometer Cary 50, Varian). Ascorbic acid was used as a positive control. The percentage of DPPH radical scavenging activity (SA, %) was calculated as follows.

$$SA = 1 - \frac{A_s - A_r}{A_b} 100 \quad (2)$$

where  $A_b$  was the absorbance of the blank solution,  $A_s$  was the absorbance of 0.2 mM DPPH with the sample solutions, and  $A_r$  was the absorbance of ethanol with sample aqueous solutions. The experiment was carried out in triplicate and the results were shown as the mean  $\pm$  standard deviation (SD).

### 2.14. Minimal inhibitory concentration (MIC)

MIC was determined using the microdilution method. Inoculum suspensions were prepared by dispersing a fresh culture of microbial strains (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 and *Escherichia coli* ATCC 10536) with physiological saline adjusted to 0.5 McFarland units. Then, 1 mL of cell suspensions were added to 9 mL of physiological saline, resulting in a suspension with about  $10^7$  cfu  $\text{mL}^{-1}$ . Previously, 0.1 g of the samples had been sterilized under an ultraviolet radiation lamp for 30 min (Bao et al., 2018), and diluted with physiological saline (concentration of 2.0% w/v). Then, serial dilutions were prepared in the wells of 96-well plates. The tested final concentrations were 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.125, 0.0625, 0.03 and 0.015% w/v.

For the assay, 100  $\mu\text{L}$  of each sample dilution, 80  $\mu\text{L}$  of Müller-Hinton broth and 20  $\mu\text{L}$  of the microorganism suspension ( $\sim 10^7$  cfu  $\text{mL}^{-1}$ ) were added to each microplate well. Sterility controls of the culture medium and diluent were used in each assay, as well as controls of bacterial growth and absence of contamination in the samples. The microplates were incubated for 24 h at  $37^\circ\text{C}$ , and the bacterial growth was evidenced by both turbidity and addition of 20  $\mu\text{L}$  of an aqueous solution of 2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride at 0.5% (w/v). MIC was determined as the lowest concentration of the dilution sample that inhibited microbial growth.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Size exclusion chromatography (SEC)

Fig. 2S shows the chromatographic curve for Xy by SEC analysis. It can be seen that Xy consists of two populations that differ in their molar masses. These are a high-molecular-weight component that elutes first and is less abundant and a low-molecular-weight component that elutes later and is more abundant, as shown by the values presented in Table 1S. The first eluted component presented  $M_n = 9967 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 23192 \text{ g mol}^{-1}$  and polydispersity of  $2327 \text{ g mol}^{-1}$ . The latter eluted component presented  $M_n = 271 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 493 \text{ g mol}^{-1}$  and polydispersity of  $1818 \text{ g mol}^{-1}$ . On the other hand, a single value for each parameter can be reported as the mean values of the two peaks presented in Fig. 2S and Table 1S, thus  $M_n = 307 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 3265 \text{ g mol}^{-1}$  and polydispersity of  $10621 \text{ g mol}^{-1}$ . Liu et al. 2021 reported the extraction of xylan fractions with  $M_w$  of about  $70,000 \text{ g mol}^{-1}$  and  $M_n$  of about  $30,000 \text{ g mol}^{-1}$  (Liu et al., 2021). Our study used a xylan sample that had been bleached, that is, a commercial beechwood xylan that led to a sample with a low molecular weight and high reducing sugar content (Bai et al., 2012; Khaire et al., 2021; Liu et al., 2021a). A lower

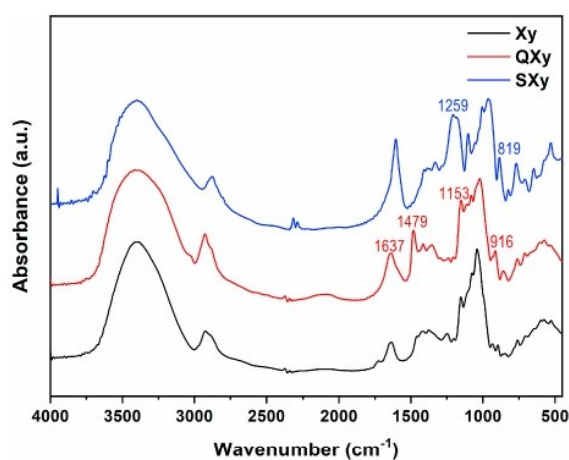


Fig. 2. FTIR spectra of Xy, QXy and SXy in KBr, 50 acquisitions and spectral resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

**Table 1**  
Xy m/z ratio determined in MALDI-TOF and its possible corresponding oligomers.

m/z	Oligosaccharide	m/z	Oligosaccharide
437	X <sub>3</sub>	1177	X <sub>6</sub> (GA)(Ac) <sub>4</sub>
529	X <sub>2</sub> (GA)(Ac)	1339	X <sub>9</sub> (MGA) <sub>2</sub> (Ac) <sub>3</sub>
569	X <sub>4</sub>	1501	X <sub>9</sub> (MGA)(Ara)(Ac) <sub>2</sub>
691	X <sub>2</sub> (GA)(Ac) <sub>5</sub>	1663	X <sub>10</sub> (GA) <sub>2</sub> (Ac) <sub>3</sub>
853	X <sub>3</sub> (MGA)(AG)(Ac)	1825	X <sub>10</sub> (MGA) <sub>2</sub> (Ac) <sub>2</sub>
1015	X <sub>4</sub> (MGA)(Ara)(Ac) <sub>3</sub>		

X = Xylose, Ac=Acetyl, GA = Glucuronic acid, MGA = Methyl glucuronic acid, Ara = Arabinose.

molecular weight sample caused by the bleaching is purer and easier to perform modification reactions and has the advantage of being water-soluble (Palasingh et al., 2022).

### 3.2. Reducing sugar (RS) determination

The DNS reagent, initially yellow-orange, reacts with the free carbonyl group present in the reducing sugar under alkaline conditions, producing 3-amino-5-nitrosalicylic acid, a yellow to brown solution, depending on the concentration of reducing sugar in the standard or sample (Bernfeld, 1955). The RS content of the Xy sample determined by DNS method was  $0.614 \pm 0.019 \text{ g g}^{-1}$ . The calibration curve is presented in Table 2S in the Supplementary material. As expected, Xy presents a great amount of reducing sugar.

### 3.3. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The FTIR spectra of Xy, QXy, and SXy are shown in Fig. 2. For all samples the broad band around  $3400 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to a hydroxyl group (O–H) stretch vibration, the band around  $1650 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to H–O–H bending vibration of free absorbed water and the band at  $2920 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the C–H stretch vibration of the methyl (–CH<sub>3</sub>) and methylene (–CH<sub>2</sub>–) groups of the polymer chains. In addition, the wide band region from  $1500$  to  $1250 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to asymmetrical stretch vibration of C–H and the wide band region between  $1200$  and  $1000 \text{ cm}^{-1}$  can be due to the stretch vibration of the C–O bond of alcohol, ether, and carboxylic acid groups from polymers. Finally, the band at  $896 \text{ cm}^{-1}$  refers to the typical  $\beta$ -glycosidic bond between sugar units, confirming that Xy was linked through the  $\beta$ -(1–4) bond (Gao et al., 2016; Liu et al., 2018a; Strnad et al., 2013; Sun et al., 2015; Tran et al., 2019). Thus, a variety of functional groups are present in Xy, which is due to its complex matrix originating from the purification of corncob powder. Similar absorption bands were reported by other authors (Gao et al., 2016; Liu et al., 2018a; Tran et al., 2019).

The FTIR spectra of the QXy derivative, when compared to the Xy spectra, shows a new band at  $1479 \text{ cm}^{-1}$  that corresponds to the quaternized trimethyl ammonium groups, suggesting the covalent bond of 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride in the chain of Xy. Furthermore, the absorption band at  $1637 \text{ cm}^{-1}$  attributed to the H–O–H bending vibration of absorbed free water increased its intensity with quaternization, suggesting a more hydrophilic sample (Pei et al., 2013). Pei et al., 2013 also reported these bands for quaternization reaction. The absorption band indicated at  $1153 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the stretch vibration of C–O, as mentioned for Xy ( $1200$ – $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) with a little shift for QXy. Lastly, the absorption band at  $916 \text{ cm}^{-1}$  refers to the typical  $\beta$ -glycosidic bond between sugar units, as also mentioned for Xy, and with a little shift too (Ebringerová et al., 1994). Thus, the modification induced by the quaternization reaction can be suggested.

The FTIR spectra of the SXy derivative, when compared to the Xy spectra, shows two new bands, one at  $1259 \text{ cm}^{-1}$  and the other at  $819 \text{ cm}^{-1}$ . The new band at  $1259 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the stretch vibration of S=O. The new absorption band at  $819 \text{ cm}^{-1}$  can originate from the C–O–S stretch vibration (Liu et al., 2018a; Strnad et al., 2013). Strnad et al., 2013 also reported these new absorption bands for sulfation reaction, and the modification induced by the sulfation reaction can be suggested. Therefore, from the FTIR spectra of the Xy, QXy and SXy samples, it is possible to infer the modifications made to the xylan structure.

### 3.4. Mass spectrometry (MS)

The MALDI-TOF mass spectra of the Xy, QXy, and SXy samples are shown in Fig. 3(a–f). All the samples were analyzed with and without the purification step because the non-purified synthesized samples presented high noise, that is, bad resolution, which was reduced after the purification. For Xy and QXy, the presented spectra correspond to the purified and concentrated samples, and for SXy, the presented spectrum corresponds to the sample without any purification, because the MS pattern of SXy completely changed after the purification. It was considered that the samples are in the form of cationized sodium species, since oligosaccharides provide cationized alkali metal species, such as  $[M + Na]^+$ , where sodium was derived from sodium trifluoroacetate (Nakahara et al., 2014; Yuan et al., 2013).

For the sample Xy, a peak-to-peak mass difference of about  $132 \text{ g mol}^{-1}$  is observed, which corresponds to the xylose units linked in

**Table 2**  
CHNOS analysis data for Xy, QXy, and SXy.

Sample	C, wt%	H, wt%	N, wt%	S, wt%	O, wt%	DS
Xy	$42.83 \pm 0.53$	$7.58 \pm 0.05$			$49.59 \pm 0.50$	
QXy	$47.20 \pm 1.30$	$9.49 \pm 0.31$	$3.28 \pm 0.04$		$40.03 \pm 1.57$	0.2978
SXy	$34.99 \pm 1.01$	$7.41 \pm 0.32$		$12.45 \pm 0.49$	$45.15 \pm 1.82$	0.6672

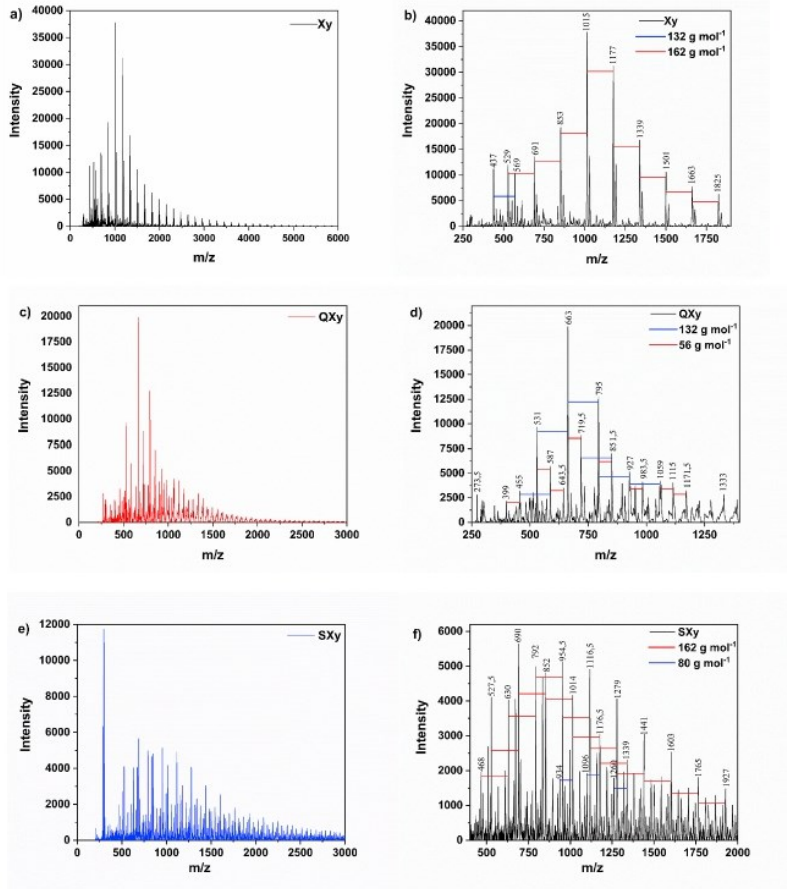


Fig. 3. MALDI-TOF mass spectra of Xy (a–b) QXy (c–d) and SXy (e–f) in positive mode in super-DHB matrix.

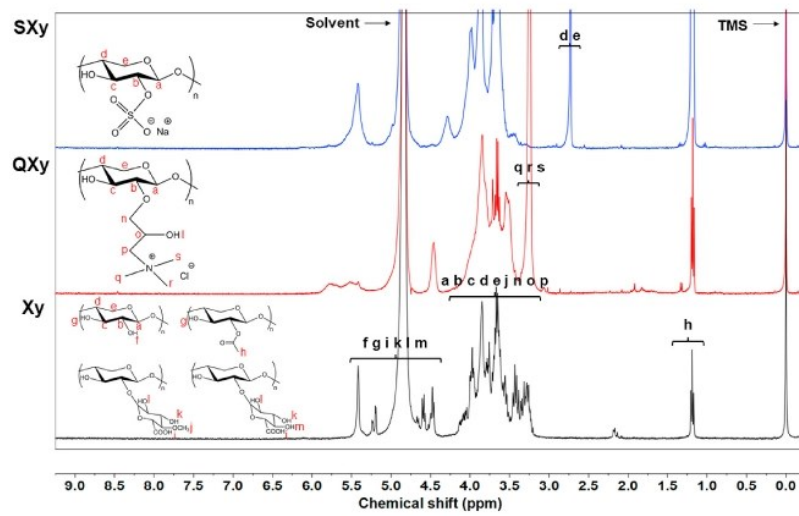


Fig. 4. <sup>1</sup>H NMR spectra of Xy, QXy, and SXy in D<sub>2</sub>O at 27 °C, with 400 MHz frequency.



$\beta$ -1,4. A more common peak-to-peak mass difference of about  $162 \text{ g mol}^{-1}$  is detected, which cannot be attributed to a specific substituent, but to a difference between the presence of varying amounts of xylose, glucuronic acid, methyl-glucuronic acid, arabinose, and acetyl. Table 1 shows a list of possible oligomers corresponding to each  $m/z$  ratio for Xy, which were calculated as shown by Daus et al., 2011 and Nakahara et al., 2014. Fragments with  $m/z$  529 and 853 were assigned, but the calculated mass was not exact; so, for these  $m/z$  ratios, other oligomers that are not mentioned may be possible as well as other unidentified mass combinations or even interference from the matrix itself. Thus, it can be seen that xylan has glucuronic acid, methyl-glucuronic acid, arabinose, and acetyl in its xylose chains, as also reported by other authors for xylans from different sources (Daus et al., 2011; Nakahara et al., 2014; Yang, 2012; Yuan et al., 2013). Yang, 2012 and Yuan et al., 2013 also observed xylans with peak-to-peak mass differences of about  $160 \text{ g mol}^{-1}$  as sodium-bound ions.

For QXy, there is also a peak-to-peak mass difference of about  $132 \text{ g mol}^{-1}$ , corresponding to the xylose units linked in  $\beta$ -1,4. Furthermore, there is a peak-to-peak mass difference of about  $56 \text{ g mol}^{-1}$ , which can be attributed to the trimethyl ammonium groups. For SXy, a peak-to-peak mass difference of about  $162 \text{ g mol}^{-1}$  is observed, the same as observed for Xy. Moreover, there is a peak-to-peak mass difference of about  $80 \text{ g mol}^{-1}$ , which can be attributed to the terminal sulfate groups, but due to the high noise, this last observation is not reliable.

### 3.5. Nuclear magnetic resonance (NMR)

The  $^1\text{H}$  NMR spectra of Xy, QXy, and SXy in  $\text{D}_2\text{O}$  are shown in Fig. 4. The spectra of xylan, in which most of the signals appear between 3.0 and 5.5 ppm, provides a typical pattern of hemicellulose (Li et al., 2016; Zhong et al., 2018). For all samples, the signal at 4.79 ppm is related to water, which may be due to the solvent, which in this case was  $\text{D}_2\text{O}$  and also due to residual water present in the samples. For all the samples, the signals at chemical shifts between 3.0 and 4.0 ppm may correspond to the protons of the xylose ring, which are more shielded and therefore are at lower chemical shifts, and also to the protons of the  $\text{OCH}_3$  group of the methyl glucuronic acid. The signals at higher shifts between 4.4 and 5.4 ppm may correspond to anomeric protons, representing the terminal groups (mainly OH and also COOH of glucuronic acid and methyl glucuronic acid), which are less shielded and are at higher shifts (Li et al., 2016; Liu et al., 2018a; Sharma et al., 2020; Zhang et al., 2015). Furthermore, the signal at about 2.1 ppm may be from the protons of the acetyl groups ( $\text{COCH}_3$ ), which are more distant from the oxygen and do not undergo such a pronounced unblinding effect (Lee et al., 2011; Zhong et al., 2018).

For the QXy sample, when compared with the Xy spectra, the presence of an extra signal at 3.2 ppm is noticed, in the form of a sharp singlet, which may correspond to the protons of the methyl groups of quaternary ammonium, thus confirming the incorporation of CHPMAC in the xylan chain. In addition, the decreases in the signals assigned to the terminal OH groups at shifts higher than 5 ppm are noticeable (Sharma et al., 2020; Šimković et al., 2014b). Sharma et al., 2020 also observed the presence of a sharp singlet at lower chemical shift, corresponding to the protons of the methyl groups of the quaternary ammonium in the quaternized galactomannan chain (Sharma et al., 2020).

For the SXy sample, when compared with the Xy spectra, the presence of an extra signal at 2.8 ppm is noticed, a more shielded region, which may correspond to the more shielded hydrogens of the xylose chain, represented by the letter *d* and, as shown in Fig. 4, further away from the sulfate substituent groups on the second carbon (Chaidedgumjorn et al., 2002). In addition, a loss of some signals assigned to the terminal OH groups at shifts greater than 5 ppm is observed. Also, the absence of signals at higher chemical shifts indicates that no pyridine residues are observed (Gabriel et al., 2020). Chaidedgumjorn et al., 2002 also reported the presence of the signals at lower shifts as corresponding to the protons of the *d* positions and for sulfated xylan (Chaidedgumjorn et al., 2002).

The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of Xy, QXy, and SXy in  $\text{D}_2\text{O}$  are shown in Fig. 5. The signals on the higher chemical shifts, from 92 to 102 ppm,

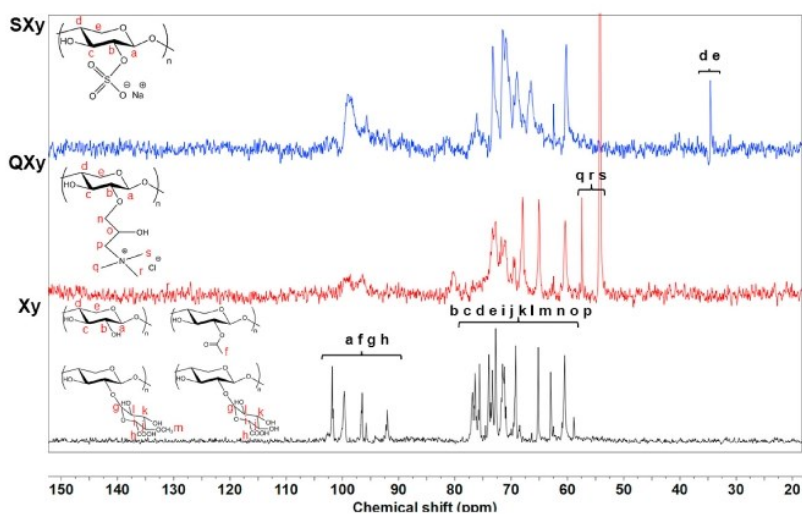


Fig. 5.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of Xy, QXy, and SXy, in  $\text{D}_2\text{O}$  at  $27^\circ\text{C}$ , with 200 MHz frequency.

correspond to the carbons that are less shielded and so are at higher shifts, that is, carbon *a* from the Xy backbone, the carbon of the acetyl group (*f*), the carbon of the substituent group linked to oxygen (*g*) and the carbon from COOH groups (*h*). The signals on the lower chemical shifts, from 58 to 76 ppm, correspond to the carbons that are more shielded and so are at lower shifts; that is, the other carbons from the Xy backbone (*b*, *c*, *d*, *e*) and glucuronic acid and methyl glucuronic acid substituents (Fundador et al., 2012; Liu et al., 2018b; Zhang et al., 2017).

As observed in Fig. 5 for the QXy sample, when compared with the Xy spectra, the presence of extra signals at 17 and 54 ppm are noticed, in the form of sharp singlets, which correspond to the carbons of the methyl groups of quaternary ammonium, thus confirming the incorporation of CHPMAC in the xylan chain (Ebringerová et al., 1994). For the SXy sample, as seen in Fig. 5, an extra signal is observed at 32 ppm, in the form of a sharp singlet, in the most shielded region, which corresponds to the carbon *e* of the xylose chain, further away from the sulfate substituent groups on the second carbon (Šimkovic et al., 2011b).

Furthermore, solid-state  $^1\text{H}$  NMR analysis of the samples failed to contribute to the elucidation of the structures, because incorrect equipment adjustment parameters were used, and so the obtained results were unresolved signals (very large), as shown in Fig. 3S in the Supplementary material.

### 3.6. Elementary Analysis (CHNOS)

The elemental components of unmodified xylan and its chemical modifications are presented in Table 2. It is observed for QXy, when compared to Xy, that the carbon and hydrogen contents were higher, the oxygen content was lower, as well as the presence of nitrogen, confirming the modification. For SXy, when compared to Xy, it is observed that the carbon content was lower and the oxygen and hydrogen contents were a little lower, as well as the presence of sulfur, confirming the modification. Furthermore, the DS was calculated and it was found to be 0.2978 for QXy and 0.6672 for SXy.

### 3.7. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetric analysis (DTG) are presented in Fig. 4S a) and b), respectively. The first mass loss around 100 °C, that is, stage 1, can be attributed to water evaporation in all the samples. On the other hand, the mass losses at higher temperatures, in the next stages, are due to the thermal decomposition of the samples (Shuaiyang et al., 2013; Šimkovic et al., 2011a).

Samples Xy, QXy, and SXy contained 5.8, 7.5, and 5.1% of water, which was released in the first stage. The thermal stability of Xy was intermediate when compared to its derivatives. QXy showed greater thermal stability, starting to degrade at a higher temperature, and SXy showed lower thermal stability, starting to degrade at a lower temperature. Thus, the difference in thermal stability indicates that the modification reaction alters the Xy degradation process. The DTG peaks represent the temperature of the maximum mass loss rate. For starting material Xy, the degradation onset temperature was 200 °C, with the first peak at 242 °C, followed by another peak at 318 °C, which may be due to dehydroxylation, decarbonylation, and decarboxylation, followed by a C–C bond break at higher temperatures, with 12.33% residual mass at 800 °C. For QXy, the initial degradation temperature was 220 °C with a peak at 307 °C, which may also be due to the removal of functional groups and carbonization with 14.66% residual mass at 800 °C. For SXy, the initial degradation temperature was 160 °C, with the first peak at 220 °C, followed by another peak at 285 °C, which may be for the same reasons, but starting at a lower temperature due to increased production of gaseous products by the presence of sulfate groups, resulting in 22.21% residual mass at 800 °C. Still, another mass loss with a peak at 735 °C is observed for SXy, which can be attributed to the degradation of sodium sulfate groups (Liu et al., 2018a; Shuaiyang et al., 2013; Šimkovic et al., 2011a, 2011b, 2014a, 2014b; Werner et al., 2014).

Šimkovic et al. (2011a) and Šimkovic, Tracz, et al., 2014 also reported greater thermal stability for the quaternized derivative and lower for the sulfated when compared to the Xy polysaccharide. Thus, the residual mass of the materials at the heating end can be due to inorganic components, as well as some organic residue that can still be released at higher temperatures, so that QXy is the material that degrades more, and SXy is the material that degrades less. For the samples, there may be the formation of sodium salts of methyl glucuronic acid (Shao et al., 2019; Shuaiyang et al., 2013; Šimkovic et al., 2011a, 2011b, 2014a, 2014b; Zhang et al., 2016). Table 3 summarizes the heating stages with their respective temperatures of maximum degradation rate, the residue at the end of each stage of degradation and the residual mass at the end of the heating.

### 3.8. Differential scanning calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC) results for Xy, QXy and SXy are shown in Fig. 5S, where the second heating cycle was

**Table 3**  
Thermogravimetric data obtained from the derivative thermogravimetric analysis for samples Xy, QXy and SXy.

Sample	Stage 1		Stage 2		Stage 3		Residual mass (%) <sup>c</sup>
	T <sub>1</sub> <sup>a</sup>	R <sub>1</sub> <sup>b</sup>	T <sub>2</sub> <sup>a</sup>	R <sub>2</sub> <sup>b</sup>	T <sub>3</sub> <sup>a</sup>	R <sub>3</sub> <sup>b</sup>	
Xy	84	94.2	242	83.2	318	23.5	12.33
QXy	84	92.5	307	25.5	–	–	14.66
SXy	84	94.9	220	76.7	285	60.4	22.21

<sup>a</sup> Temperature of maximum mass loss rate (°C).

<sup>b</sup> Residue at the end of each stage of degradation (%).

<sup>c</sup> Residual mass at 800 °C.



recorded to observe changes in and/or appearance of thermal events. Heating was stopped, as shown in Fig. 5S, due to the onset of material degradation observed in the TGA analysis. Thus, for Xy, it can be suggested that the value of the glass transition temperature ( $T_g$ ) was 85 °C, seen by the discontinuity in the graph. It can also be suggested that for Xy the temperature of the beginning of fusion was 185 °C, seen by the beginning of the endothermic peak, with no  $T_m$  value observed in the analyzed range. Other than that, no peak in the crystallization temperature ( $T_c$ ) was observed, indicating that there is no crystallization of side groups for the base polysaccharide Xy (Jain et al., 2000; Zhang et al., 2017).

For the modified polysaccharides, QXy and SXy, no  $T_g$  value was observed, which may be so weak that the change in heat flux caused by the transition from the glassy to the rubbery state may not be relevant enough to show a noticeable endothermic change (Buchanan et al., 2003; Fundador et al., 2012; Hansen and Plackett, 2011; Jain et al., 2000). In addition, no melting temperature ( $T_m$ ) was observed, not even the beginning of decomposition in the observed temperature range (until the start of degradation observed in TGA), neither peak of crystallization temperature ( $T_c$ ) was observed. Furthermore, there is greater thermal stability for the QXy derivative, compared to SXy and Xy, according to the TGA analysis.

### 3.9. Scanning Electron Microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS)

Fig. 6 shows the SEM images of Xy (a-b), QXy (d-e), and SXy (g-h) with 50 × magnification for the left column and 150 × magnification for the right one. From the figure, for Xy (a-b) an irregular and rough surface can be observed, QXy (d-e) presents a smoother surface when compared to the other two, while for SXy (g-h) an irregular surface with some disruption and randomly dispersed failures is observed. Thus, some changes are observed in the modified samples, because the modification reaction induced textural and morphological changes.

In addition, Fig. 6 also presents the compositions of the samples determined by EDS for Xy (c), QXy (f), and SXy (i). EDS showed the presence of nitrogen and the decrease of oxygen content for QXy when compared to Xy as well as the presence of Cl as it is the counterion for the positively charged material produced (a quaternary ammonium group). Beyond that, for SXy, the oxygen content increased, and the presence of sulfur and sodium is observed, as  $-SO_3^-$  is attached to the xylan chain and sodium is the counterion. This analysis helps to confirm the effective chemical modification of the polymer structure, as new groups were efficiently introduced into the xylan.

### 3.10. X-ray diffraction (XRD)

Fig. 7 shows the X-ray diffractograms for Xy, QXy, and SXy samples. Xylan presents a broad peak at 19°, which indicates the amorphous polymeric structure of the hemicellulose, with no sharp crystalline peak observed. The xylan modified samples also show an amorphous structure, with broader peaks and a little shift of the peak maximum to 18° and 20°, for QXy and SXy, respectively. This profile can indicate that the substituted sequences can prevent the xylan backbones from approaching one another and consequently from forming crystalline regions (Carà et al., 2013; Luo et al., 2013; Palaniappan et al., 2017). Palaniappan et al. (2017), Carà et al. (2013) and Luo et al. (2013) also presented a similar xylan X-ray diffractogram profile.

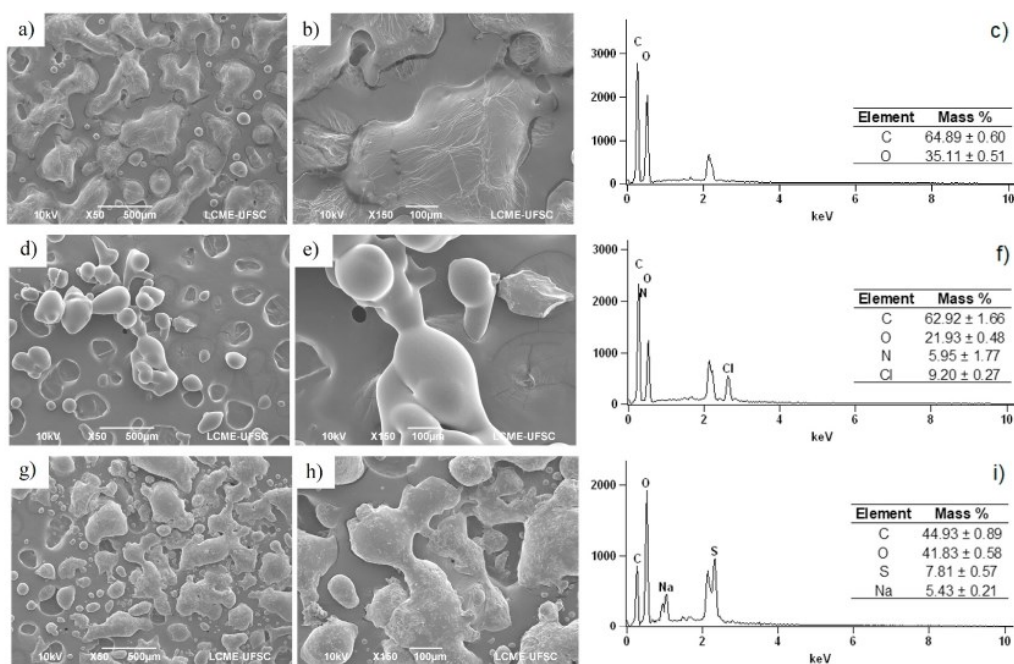


Fig. 6. SEM images of Xy (a–b), QXy (d–e), and SXy (g–h), and EDS results of Xy (c), QXy (f) and SXy (i).

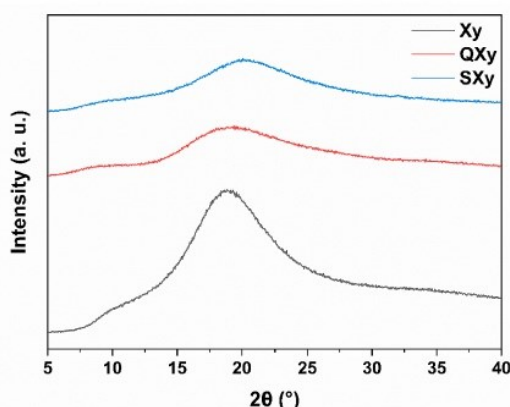


Fig. 7. X-ray diffractogram for Xy, QXy, and SXy, Cu-K $\alpha$   $\lambda$  = 1.54 Å,  $2\theta$  range of 5–40°.

### 3.11. Antioxidant activity

The free radical scavenging performance of the samples was evaluated by the DPPH free radical scavenging efficiency (Fig. 8). It was found that xylan showed minimal DPPH scavenging activity at all concentrations tested, as mentioned in the literature (Li et al., 2011; Wu et al., 2014). Similarly, SXy showed little DPPH scavenging activity, showing the highest value (15.3%) at the highest concentration tested. On the other hand, QXy had increased DPPH radical-scavenging activity with increasing concentration and reached a maximum of 93.5% at the highest concentration tested (10,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).

Polysaccharides are able to reduce the DPPH radical due to the hydroxyl group of the monosaccharide units. Replacing this group by others can increase or decrease the scavenging effect (Dalonso and Petkowicz, 2012). Thus, chemical modification can enhance or impart biological and other properties (such as antioxidant activity) to xylans by altering the molecular structure. Therefore, appropriate substitution was crucial to the antioxidant activity of xylans (Zhang et al., 2021). In this study, the incorporation of cationic groups was more efficient in improving the antioxidant activity of xylan than the addition of anionic groups.

### 3.12. Minimal inhibitory concentration (MIC)

The antimicrobial activity of samples were tested against a Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and a Gram-negative bacterium (*Escherichia coli*). These microorganisms are associated with skin infections, especially wounds (Yang et al., 2021). Therefore, the use of polymers with antimicrobial properties in formulations for wound healing is interesting (Guidi et al., 2020), as well as in the manufacture of packaging, acting as natural preservatives (Xu et al., 2020), and in antimicrobial medical textiles (Velkova et al., 2019), for example.

Table 4 presents the results for the antimicrobial activity. No antimicrobial effect against *S. aureus* and *E. coli* has been reported for xylan (Bao et al., 2018; Li et al., 2011; Wu et al., 2014), or in this study.

It has been reported that the introduction of cationic groups significantly improved the antibacterial activity of xylans (Xu et al., 2020). Indeed, the xylan modifications made in our study led to an increase in their antimicrobial activity, especially for QXy. Lower MIC values (and consequently higher antimicrobial action) were obtained for both microorganisms. Velkova and coworkers reported high antimicrobial activity for cationized glucuronoxylan. The higher number of ammonium groups in the sample probably caused the greater antimicrobial activity, especially against *S. aureus* (Velkova et al., 2019). In our study, QXy was also more effective against a Gram-positive bacterium. The formation of a film over the surface of the cell membrane, preventing the nutrients from entering the cell, was mentioned as being a mechanism for antibacterial properties, especially against *S. aureus* (Li et al., 2011; Zhang et al., 2021). Furthermore, cationic amino groups can interact with the predominantly anionic components on the Gram-negative bacterial surface and change the membrane permeability (Li et al., 2011). This may explain the antimicrobial activity of QXy against Gram-negative *Escherichia coli*.

Differences in antimicrobial activities of heteroxylans may arise from other structural characteristics of xylan macromolecules (Velkova et al., 2019; Zhang et al., 2021). In our study, an improvement in the antimicrobial activity after the incorporation of sulfate groups (SXy) was also observed, when compared to the unmodified xylan (Xy).

However, the higher antimicrobial activity of QXy in relation to Xy and SXy makes it a promising polymer for application in different areas, such as food, medical and pharmaceutical, for example. In this case, it is possible to obtain a more pronounced antibacterial activity using smaller amounts of polymer.

## 4. Conclusion

Xylan derivatives (QXy and SXy) were successfully produced and characterized, and their antioxidant and antimicrobial activities were tested. Through a simple modification method, Xy characteristics can be improved with increased biological activity. The xylan modifications led to an increase in the antioxidant and antimicrobial activity so that the most outstanding results were found for QXy.



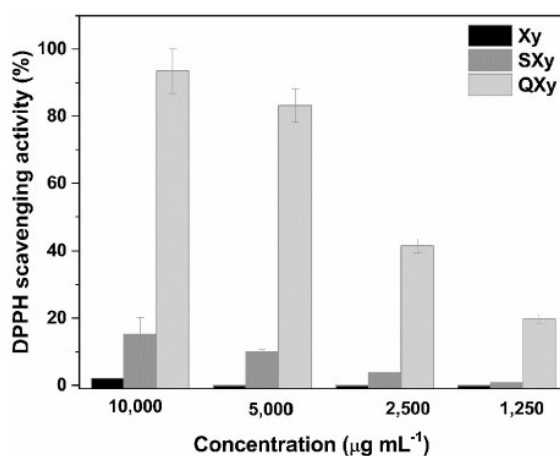


Fig. 8. DPPH radical-scavenging activity (%) of Xy, SXy, and QXy at different concentrations.

**Table 4**  
Minimal inhibitory concentration (MIC) of Xy, QXy, and SXy.

Sample	MIC (%w/v)	
	Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Xy	> 2.0	> 2.0
QXy	0.25	0.5
SXy	1.0	2.0

The maximum DPPH radical-scavenging activity was 15.3% for SXy, and 93.5% for QXy at the highest concentration tested (10,000 µg/mL). Lower MIC values (and consequently higher antimicrobial action) were obtained for both microorganisms with QXy and SXy, when compared to Xy, but were greater for QXy. Therefore, quaternized and sulfated xylan present a potential for application or incorporation in new materials for different purposes, such as biological, biomedical, packaging, pharmaceutical, and drug delivery formulations. Furthermore, the higher antimicrobial activity of QXy in relation to Xy and SXy makes it even more promising, as it is possible to obtain more pronounced antibacterial activity using smaller amounts of polymer.

#### CRedit authorship contribution statement

**Andressa Cristiana Fröhlich:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft. **Giovana Carolina Bazzo:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft. **Hellen Karine Stulzer:** Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – review & editing. **Alexandre Luis Parize:** Methodology, Formal analysis, Investigation, Supervision, Writing – review & editing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was supported by CNPq (National Council for Scientific and Technological Development), Capes (Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel), CA-UFRGS (Analytical Center, Federal University of Rio Grande do Sul), CA-UFSC (Analytical Center, Federal University of Santa Catarina), LabCQ-UFSC (Pharmaceutical and Drug Quality Control Laboratory), Polimat-UFSC (Study Group on Polymeric Materials), LABIME-UFSC (Structural Molecular Biology Laboratory), LCME-UFSC (Central Laboratory of Electron Microscopy).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102416>.



## References

- Bai, L., Hu, H., Xu, J., 2012. Influences of configuration and molecular weight of hemicelluloses on their paper-strengthening effects. *Carbohydr. Polym.* 88, 1258–1263. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.002>.
- Bao, Y., Zhang, H., Luan, Q., Zheng, M., Tang, H., Huang, F., 2018. Fabrication of cellulose nanowhiskers reinforced chitosan-xylan nanocomposite films with antibacterial and antioxidant activities. *Carbohydr. Polym.* 184, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.051>.
- Bernfeld, P., 1955. Amylases,  $\alpha$  and  $\beta$ . *Methods Enzymol.* 1, 149–157. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(55\)01021-5](https://doi.org/10.1016/0076-6879(55)01021-5).
- Buchanan, C.M., Buchanan, N.L., Debenham, J.S., Gatenholm, P., Jacobsson, M., Shelton, M.C., Watterson, T.L., Wood, M.D., 2003. Preparation and characterization of arabinoxylan esters and arabinoxylan ester/cellulose ester polymer blends. *Carbohydr. Polym.* 52, 345–357. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00290-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00290-4).
- Carà, P.D., Pagliaro, M., Elmekawy, A., Brown, D.R., Verschuren, P., Shiju, N.R., Rothenberg, G., 2013. Hemicellulose hydrolysis catalysed by solid acids. *Catal. Sci. Technol.* 3, 2057–2061. <https://doi.org/10.1039/c3cy20838a>.
- Chaidedgumjorn, A., Toyoda, H., Woo, E.R., Lee, K.B., Kim, Y.S., Toida, T., Imanari, T., 2002. Effect of (1→3)- and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity. *Carbohydr. Res.* 337, 925–933. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(02\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(02)00078-2).
- Dalonso, N., Petkowicz, C.L.D.O., 2012. Guarana powder polysaccharides: characterisation and evaluation of the antioxidant activity of a pectic fraction. *Food Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.088>.
- Daus, S., Petzold-Welcke, K., Kötteritzsch, M., Baumgaertel, A., Schubert, U.S., Heinze, T., 2011. Homogeneous sulfation of xylan from different sources. *Macromol. Mater. Eng.* 296, 551–561. <https://doi.org/10.1002/mame.201000390>.
- Deutschmann, R., Dekker, R.F.H., 2012. From plant biomass to bio-based chemicals: latest developments in xylan research. *Biotechnol. Adv.* 30, 1627–1640. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.07.001>.
- Ebringerová, A., Hromádková, Z., Kačuráková, M., Antal, M., 1994. Quaternized xyans: synthesis and structural characterization. *Carbohydr. Polym.* 24, 301–308. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(94\)90075-2](https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90075-2).
- Fundador, N.G.v., Enomoto-Rogers, Y., Takemura, A., Iwata, T., 2012. Syntheses and characterization of xylan esters. *Polym. (Guildf)* 53, 3885–3893. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.06.038>.
- Gabriel, L., Günther, W., Pielenz, F., Heinze, T., 2020. Determination of the binding situation of pyridine in xylan sulfates by means of detailed NMR studies. *Macromol. Chem. Phys.* 221, 1–7. <https://doi.org/10.1002/macp.201900327>.
- Gao, C., Ren, J., Zhao, C., Kong, W., Dai, Q., Chen, Q., Liu, C., Sun, R., 2016. Xylan-based temperature/pH sensitive hydrogels for drug controlled release. *Carbohydr. Polym.* 151, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.075>.
- Gordobil, O., Egiús, I., Urruzola, I., Labidi, J., 2014. Xylan-cellulose films: improvement of hydrophobicity, thermal and mechanical properties. *Carbohydr. Polym.* 112, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.060>.
- Guidi, A.C., de Paula, M.N., Mosela, M., Delanora, L.A., Soares, G.C.A., de Morais, G.R., Medeiros, D.C., de Oliveira Junior, A.G., Novello, C.R., Baesso, M.L., Leite-Mello, E.V. de S., Mello, J.C.P. de, 2020. Stem bark extract of *Poincianella pluviosa* incorporated in polymer film: evaluation of wound healing and anti-staphylococcal activities. *Injury* 51, 840–849. <https://doi.org/10.1016/j.injury.2020.02.027>.
- Hansen, N.M.L., Plackett, D., 2011. Synthesis and characterization of birch wood xylan succinoylated in 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Polym. Chem.* 2, 2010–2020. <https://doi.org/10.1039/c1py00086a>.
- Heinze, T., Liebert, T., 2012. Celluloses and polyoses/hemicelluloses. In: *Polym. Science: A Comprehensive Reference*, 10 Volume Set. Elsevier B.V., pp. 83–152. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00255-7>.
- Jain, R.K., Sjöstedt, M., Glasser, W.G., 2000. Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide. *Cellulose* 7, 319–336. <https://doi.org/10.1023/A:1009260415771>.
- Khaira, K.C., Sharma, K., Thakur, A., Moholkar, V.S., Goyal, A., 2021. Extraction and characterization of xylan from sugarcane tops as a potential commercial substrate. *J. Biosci. Bioeng.* 131, 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2021.01.009>.
- Lee, C., Teng, Q., Zhong, R., Ye, Z.H., 2011. The Four Arabidopsis REDUCED WALL ACETYLATION Genes are expressed in secondary wall-containing cells and required for the acetylation of Xylan. *Plant Cell Physiol.* 52, 1289–1301. <https://doi.org/10.1093/pcp/pcr075>.
- Li, H., Xue, Y., Wu, J., Wu, H., Qin, G., Li, C., Ding, J., Liu, J., Gan, L., Long, M., 2016. Enzymatic hydrolysis of hemicelluloses from *Miscanthus* to monosaccharides or xylo-oligosaccharides by recombinant hemicellulases. *Ind. Crop. Prod.* 79, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.021>.
- Li, X., Shi, X., Wang, M., Du, Y., 2011. Xylan chitosan conjugate - a potential food preservative. *Food Chem.* 126, 520–525. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.037>.
- Liu, Q., Fan, H., Mou, H., Liu, J., Huang, J., Dong, X., Song, H., 2021a. Preparation and characterization of xylan by an efficient approach with mechanical pretreatments. *Ind. Crop. Prod.* 165 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113420>.
- Liu, Q., Fan, H., Mou, H., Liu, J., Huang, J., Dong, X., Song, H., 2021b. Preparation and characterization of xylan by an efficient approach with mechanical pretreatments. *Ind. Crop. Prod.* 165 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113420>.
- Liu, Z., Xu, D., Kong, F., Wang, S., Yang, G., Key, P.F., 2018a. Preparation and application of sulfated xylan as a flocculant for dye solution. *Biotechnol. Prog. - Am. Inst. Chem. Eng.* 32, 529–536. <https://doi.org/10.1002/btpr.2597>.
- Liu, Z., Xu, D., Zhao, X., Xia, N., Yang, G., Fatehi, P., Kong, F., Wang, S., 2018b. Preparation and application of carboxymethylated xylan as a flocculant for ethyl violet dye in aqueous systems. *J. Wood Chem. Technol.* <https://doi.org/10.1080/02773813.2018.1488874>.
- Luo, Y., Ling, Y., Wang, X., Han, Y., Zeng, X., Sun, R., 2013. Maillard reaction products from chitosan-xylan ionic liquid solution. *Carbohydr. Polym.* 98, 835–841. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.023>.
- Ma, J., Li, D., Zhong, L., Du, F., Tan, J., Yang, J., Peng, X., 2018. Synthesis and characterization of biofunctional quaternized xylan-Fe2O3 core/shell nanocomposites and modification with polylysine and folic acid. *Carbohydr. Polym.* 199, 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.003>.
- Melati, R.B., Sass, D.C., Pagnocca, F.C., Brienza, M., 2021. Anatomic influence of sugarcane biomass on xylan solubilization. *Ind. Crop. Prod.* 164 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113357>.
- Miller, G.L., 1959. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31, 426–428. <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>.
- Montenegro, M.A., Boiero, M.L., Valle, L., Borsarelli, C.D., Jaffar, E.A., Al-Mulla, Ibrahim, N.A.B., 2012. Products and Applications of Biopolymers. InTech, Croatia. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3502-1\\_11](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3502-1_11).
- Naidu, D.S., Hlangothi, S.P., John, M.J., 2018. Bio-based products from xylan: a review. *Carbohydr. Polym.* 179, 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>.
- Nakahara, Y., Yamauchi, K., Saka, S., 2014. MALDI-TOF/MS analyses of decomposition behavior of beech xylan as treated by semi-flow hot-compressed water. *J. Wood Sci.* 60, 225–231. <https://doi.org/10.1007/s10086-014-1396-0>.
- Palaniappan, A., Yuvaraj, S.S., Sonaimuthu, S., Antony, U., 2017. Characterization of xylan from rice bran and finger millet seed coat for functional food applications. *J. Cereal. Sci.* 75, 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.03.032>.
- Palasingh, C., Nakayama, K., Abik, F., Mikkonen, K.S., Evenäs, L., Ström, A., Nypelö, T., 2022. Modification of xylan via an oxidation–reduction reaction. *Carbohydr. Polym.* 292, 119660 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119660>.
- Pei, A., Butchosa, N., Berglund, L.A., Zhou, Q., 2013. Surface quaternized cellulose nanofibrils with high water absorbency and adsorption capacity for anionic dyes. *Soft Matter* 9, 2047–2055. <https://doi.org/10.1039/c2sm27344f>.
- Petzold-Welcke, K., Schwikal, K., Daus, S., Heinze, T., 2012. Xylan derivatives and their application potential - mini-review of own results. *Carbohydr. Polym.* 100, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.052>.
- Schnell, C.N., Galván, M.v., Solier, Y.N., Inalbon, M.C., Zanuttini, M.A., Mocchiutti, P., 2021. High strength biobased films prepared from xylan/chitosan polyelectrolyte complexes in the presence of ethanol. *Carbohydr. Polym.* 273 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118602>.

- Shao, H., Sun, H., Yang, B., Zhang, H., Hu, Y., 2019. Facile and green preparation of hemicellulose-based film with elevated hydrophobicity: via cross-linking with citric acid. *RSC Adv.* 9, 2395–2401. <https://doi.org/10.1039/c8ra09937e>.
- Sharma, D., Kumar, V., Nautiyal, R., Sharma, P., 2020. Synthesis and characterization of quaternized Cassia tora gum using Taguchi L16 approach. *Carbohydr. Polym.* 232, 115731 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115731>.
- Shuaiyang, W., Huiling, L., Junli, R., Chuanfu, L., Feng, P., Runcang, S., 2013. Preparation of xylan citrate - a potential adsorbent for industrial wastewater treatment. *Carbohydr. Polym.* 92, 1960–1965. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.079>.
- Šimković, I., Gedeon, O., Uhlířiková, I., Mendichi, R., Kirschnarová, S., 2011a. Positively and negatively charged xylan films. *Carbohydr. Polym.* 83, 769–775. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.047>.
- Šimković, I., Gedeon, O., Uhlířiková, I., Mendichi, R., Kirschnarová, S., 2011b. Xylan sulphate films. *Carbohydr. Polym.* 86, 214–218. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.034>.
- Šimković, I., Kelnar, I., Uhlířiková, I., Mendichi, R., Mandalika, A., Elder, T., 2014a. Carboxymethylated-, hydroxypropylsulfonated- and quaternized xylan derivative films. *Carbohydr. Polym.* 110, 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.055>.
- Šimković, I., Tracz, A., Kelnar, I., Uhlířiková, I., Mendichi, R., 2014b. Quaternized and sulfated xylan derivative films. *Carbohydr. Polym.* 99, 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.075>.
- Strnad, S., Velkova, N., Saake, B., Doliska, A., Bračić, M., Zemljic, L.F., 2013. Influence of sulfated arabino- and glucuronoxylans charging-behavior regarding antithrombotic properties. *React. Funct. Polym.* 73, 1639–1645. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.09.007>.
- Sun, X.F., Liu, B., Jing, Z., Wang, H., 2015. Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent. *Carbohydr. Polym.* 118, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.013>.
- Tran, H.N., Nguyen, H.C., Woo, S.H., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Hosseini-Bandegharaei, A., Rinklebe, J., Kumar Sarmah, A., Ivanets, A., Dotto, G.L., Bui, T.T., Juang, R.S., Chao, H.P., 2019. Removal of various contaminants from water by renewable lignocellulose-derived biosorbents: a comprehensive and critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 49, 2155–2219. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1607442>.
- Velkova, N., Zemljic, L.F., Saake, B., Strnad, S., 2019. Adsorption of cationized xylans onto polyethylene terephthalate fabrics for antimicrobial medical textiles. *Textil. Res. J.* 89, 473–486. <https://doi.org/10.1177/0040517517748512>.
- Werner, K., Pommer, L., Broström, M., 2014. Thermal decomposition of hemicelluloses. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 110, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.013>.
- Wu, S., Hu, J., Wei, L., Du, Y., Shi, X., Zhang, L., 2014. Antioxidant and antimicrobial activity of Maillard reaction products from xylan with chitosan/chito oligomer/ glucosamine hydrochloride/taurine model systems. *Food Chem.* 148, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.044>.
- Xu, G., Luo, Y., Song, T., He, B., Chang, M., Ren, J., 2020. Preparation and application of a xylan-based antibacterial papermaking additive to protect against *Escherichia coli* bacteria. *BioResources* 15 (3), 4781–4801. <https://doi.org/10.15376/biores.15.3.4781-4801>.
- Yang, J., Han, S., Zheng, H., Dong, H., Liu, J., 2015. Preparation and application of micro/nanoparticles based on natural polysaccharides. *Carbohydr. Polym.* 123, 53–66. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.029>.
- Yang, W.-B., 2012. Tandem mass spectrometry of oligosaccharides. In: *Methods in Enzymology*, pp. 157–164. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(89\)79121-7](https://doi.org/10.1016/0076-6879(89)79121-7).
- Yang, Y., Liang, Y., Chen, J., Duan, X., Guo, B., 2021. Mussel-inspired adhesive antioxidant antibacterial hemostatic composite hydrogel wound dressing via photopolymerization for infected skin wound healing. *Bioact. Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.014>.
- Yuan, Y., Teng, Q., Zhong, R., Ye, Z.H., 2013. The arabidopsis DUF231 domain-containing protein ESK1 mediates 2-O- and 3-O-acetylation of xylosyl residues in xylan. *Plant Cell Physiol.* 54, 1186–1199. <https://doi.org/10.1093/pcp/pct070>.
- Zhang, M., Zhan, A., Ye, Y., Liu, C., Hang, F., Li, K., Li, J., 2021. Molecular modification, structural characterization, and biological activity of xylans. *Carbohydr. Polym.* 269, 118248 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118248>.
- Zhang, X., Chen, M., Liu, C., Zhang, A., Sun, R., 2015. Ring-opening graft polymerization of propylene carbonate onto xylan in an ionic liquid. *Molecules* 20, 6033–6047. <https://doi.org/10.3390/molecules20046033>.
- Zhang, X., Wang, H., Liu, C., Zhang, A., Ren, J., 2017. Synthesis of thermoplastic xylan-lactide copolymer with amidine-mediated organocatalyst in ionic liquid. *Sci. Rep.* 7, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00464-6>.
- Zhang, X., Zhang, A., Liu, C., Ren, J., 2016. Per-O-acylation of xylan at room temperature in dimethylsulfoxide/N-methylimidazole. *Cellulose* 23, 2863–2876. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0997-8>.
- Zheng, Y., Monty, J., Linhardt, R.J., 2015. Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. *Carbohydr. Res.* 405, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2014.07.016>.
- Zhong, R., Cui, D., Ye, Z.H., 2018. A group of *Populus trichocarpa* DUF231 proteins exhibit differential Oacetyltransferase activities toward xylan. *PLoS One* 13, 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194532>.

**APÊNDICE C - Trabalhos em eventos**

**FRÖHLICH, A. C.; BAZZO, G. C.; STULZER, H. K.; PARIZE, A. L.** Xylan quaternization: synthesis, characterization, and evaluation of its antimicrobial and antioxidant properties. In: XX Brazil MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu. Anais do XX SBPMat, 2022.

**FRÖHLICH, A. C.; PARIZE, A. L.** Superabsorbent hydrogel based on xylan and poly(acrylic acid): synthesis, characterization, and potential application as adsorbent. In: XX Brazil MRS Meeting, 2022, Foz do Iguaçu. Anais do XX SBPMat, 2022.

**FRÖHLICH, A. C.; FAITA, F. L.; PARIZE, A. L.** Magnetic hydrogel based on xylan, poly(acrylic acid) and maghemite as adsorbent material for methylene blue adsorption. In: 14º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2022, Brasília. Anais do 14º EBA, 2022.

**FRÖHLICH, A. C.; ZAMPIERON, C. I.; PARIZE, A. L.** Process optimization of adsorption of phosphate ions in quaternized cellulose by experimental design. In: 14º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2022, Brasília. Anais do 14º EBA, 2022.

**FRÖHLICH, A. C.; ZAMPIERON, C. I.; PARIZE, A. L.** Experimental study of adsorption efficiency of Amorphous Calcium Phosphate as adsorbent for methylene blue removal. In: 14º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2022, Brasília. Anais do 14º EBA, 2022.