

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

GIZELE REJANE BALDO

**DERIVATIZAÇÕES ANIÔNICA E CATIÔNICA DE RESÍDUOS DO
PROCESSAMENTO DOS FIOS DE ALGODÃO PARA REMOÇÃO DE CORANTES
TÊXTEIS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2014

GIZELE REJANE BALDO

**DERIVATIZAÇÕES ANIÔNICA E CATIÔNICA DE RESÍDUOS DO
PROCESSAMENTO DOS FIOS DE ALGODÃO PARA REMOÇÃO DE CORANTES
TÊXTEIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba.

Orientador: Prof. Dr. José Domingos Fontana
Coorientadora: Dra. Adelia Grzybowski

CURITIBA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

B178d Baldo, Gizele Rejane
2014 Derivatizações aniônica e catiônica de resíduos do
processamento dos fios de algodão para remoção de
corantes têxteis / Gizele Rejane Baldo.-- 2014.
119 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2014
Bibliografia: f. 111-121

1. Fios de algodão - Resíduos. 2. Corantes e tingimento.
3. Biodegradação. 4. Cor na indústria têxtil - Aspectos
ambientais. 5. Águas residuais - Purificação - Remoção
de cor. 6. Biorremediação. 7. Tecnologia ambiental
- Dissertações. I. Fontana, José Domingos. II. Grzybowski,
Adelia. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia
Ambiental. IV. Título.

CDD 22 -- 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 0025

DERIVATIZAÇÕES ANIÔNICA E CATIONICA DE RESÍDUOS DO PROCESSAMENTO DOS FIOS DE ALGODÃO PARA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

por

GIZELE REJANE BALDO

Dissertação apresentada às 8 horas do dia 17 de fevereiro de 2014, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Domingos Fontana (Orientador)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Dr. Brás Heleno de Oliveira
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Prof^a. Dra. Marlene Soares
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro
Coordenador do PPGCTA

À minha família e namorado
Por todo carinho e companheirismo

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador José Domingos Fontana pela confiança, pelas sábias ideias, constante incentivo, apoio e valiosa orientação durante esses dois anos em que trabalhamos juntos.

À minha coorientadora Adelia Grzybowski e à Marcela Tiboni, que além de amigas, compartilharam comigo seus conhecimentos, colocaram a “mão na massa”, sempre motivando e auxiliando na concretização deste trabalho.

Aos meus pais Orlando e Neiva, pelos valores ensinados e pela oportunidade concedida.

Ao Sérgio que sempre me deu amor e força, e, acima de tudo valorizou meus potenciais, se propondo a dividir nossos poucos momentos juntos com os trabalhos acadêmicos.

À Tais, que abriu as portas da sua casa para me receber e com muito carinho sempre me incentivou a dar este passo na área acadêmica.

Ao Lucas, colega de laboratório, pelo companheirismo, pelas inúmeras vidrarias lavadas e pelas horas em frente à balança de precisão.

Às minhas irmãs pelo carinho e compreensão.

Aos meus sobrinhos Luiz Felipe, Sofia e Ana Julia, pelos sorrisos, encantos e ingenuidade transmitida nos momentos de carinho.

À Dölher S/A, na pessoa do contato mais frequente, Lucas Dohler, pela receptividade e doação dos resíduos de algodão, dos corantes e de amostras de efluente.

À State One, que através do “Baldão” forneceu amostras de corantes e efluente.

Aos meus amigos e colegas de turma do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pelo companheirismo e amizade.

À Capes, pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução desta dissertação de Mestrado.

*“A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que ele ganha com isso,
mas o que ele se torna com isso.”*

John Ruskin

RESUMO

BALDO, Gizele Rejane. **Derivatizações aniônica e catiônica de resíduos do processamento dos fios de algodão para remoção de corantes têxteis**. 2014. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

A indústria têxtil brasileira ocupa um importante papel na economia e se posiciona entre as 10 maiores produtoras mundiais. Seus efluentes, gerados no processo de tingimento dos tecidos, contém cargas de 15 a 50% de corantes, além de outros contaminantes. Com vistas à remediação ambiental destes efluentes, o resíduo do processamento dos fios de algodão (RA), que é coletado na própria unidade fabril, revelou-se um material atraente para a remoção de corantes após sua derivatização química com ácido monocloroacético (AMCA) ou cloreto dietilaminoetil-cloridrato (DEAE⁺reagente), obtendo matrizes iônicas do tipo carboximetil-RA (CM⁻-RA) e dietilaminoetil-RA (DEAE⁺-RA), respectivamente. Estas matrizes foram obtidas através de delineamentos experimentais, sendo que para a CM⁻-RA foram avaliados os fatores: a) concentração de NaOH; b) volume de isopropanol e c) quantidade de AMCA, enquanto que para a DEAE⁺-RA, os fatores foram: a) concentração de NaOH e b) quantidade de DEAE-reagente. Tais matrizes foram ensaiadas, respectivamente, quanto à eficiência na retenção de corantes: catiônico, C.I. *Basic Blue 41* (BB 41) e aniônico, C.I. *Reactive Red 239* (RR 239), em experimentos em coluna e batelada. Também foi avaliada a biodegradabilidade desses materiais utilizando enzimas celulolíticas. Para as melhores matrizes obtidas foram realizados experimentos adicionais quanto à eficiência de retenção dos corantes (concentração inicial, tempo de contato e adição de sais), a biodegradabilidade após a retenção dos corantes e o ensaio de regeneração das matrizes. Para a CM⁻-RA, a eficiência de captação de corante catiônico foi predominantemente determinada pela concentração de álcali. A inclusão do maior volume de isopropanol resultou em incremento da eficiência, entretanto, com custo adicional não justificável. A melhor matriz obtida na ausência de isopropanol apresentou valores de retenção para os testes em coluna e batelada maior que um produto comercial do tipo carboximetilcelulose. Para o teste de biodegradabilidade, as amostras derivatizadas tiveram hidrólises próximas aos controles com adição de NaOH. Para o DEAE⁺-RA, a principal variável responsável pela eficiência da retenção de corantes foi a quantidade do derivatizante, sendo que nos ensaios em coluna e batelada a resposta foi semelhante ao obtido com um produto comercial DEAE-Celulose. Através do teste de biodegradabilidade observou-se que a derivatização reduziu a porcentagem de hidrólise quando comparada aos seus controles com NaOH. Para as melhores matrizes, o ensaio de concentração inicial de corantes indicou que a retenção é maior com o aumento da concentração. Quanto à adição de NaCl, houve redução da retenção de corante na matriz carboximetilada enquanto para a dietilaminoetilada a influência foi positiva acima de 50 mM. A presença de corante reduziu em 4,10 e 37,36 % a hidrólise das matrizes carboximetilada e

dietilaminoetilada, respectivamente. No presente trabalho, os derivados CM^- -RA e $DEAE^+$ -RA se revelaram eficientes para a remoção dos corantes BB 41 e RR 239, respectivamente, podendo assim se apresentar como uma alternativa no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Resíduo de algodão. Carboximetilação. Dietilaminoetilação. Remediação ambiental. Corantes iônicos.

ABSTRACT

BALDO, Gizele Rejane. **Anionic and cationic derivatizations of cotton waste dust for removal of textile dyes**. 2014. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

The Brazilian textile industry occupies an important role in the economy and ranks among the 10 largest world producers. The effluents generated in the process of fabrics dyeing contain 15 to 50% of dyes and other contaminants. With a view to environmental remediation of these effluents, the processing of cotton yarn waste (cotton dust waste - CDW) that is collected in the plant itself, proved to be an attractive material for the removal of the residual dyes effluents after the chemical derivatization with monochloroacetic acid (MCAA) or diethylaminoethyl chloride hydrochloride (DEAE⁺reagent), thus originating matrices carboxymethyl-CDW (CM⁻-CDW) and diethylaminoethyl-CDW (DEAE⁺-CDW), respectively. These matrices were obtained using experimental designs, when for CM⁻-CDW three factors were evaluated: a) concentration of NaOH; b) volume of isopropanol and c) amount of MCAA, while for DEAE⁺-CDW, the factors were: a) concentration of NaOH and b) amount of DEAE⁺reagent. These matrices were tested for their effectiveness in the retention of dyes: the cationic, C. I. Basic Blue 41 (BB 41) and the anionic, C. I. Reactive Red 239 (RR 239), both in column and batch experiments. Also, the biodegradability of these materials was tested. For the best matrices obtained, additional experiments regarding the retention efficiency of the dyes (initial concentration, contact time and addition of salts) and matrices biodegradability after the dye retention were also carried out. For the CM⁻-CDW, the efficiency of uptake of the cationic dye was predominantly determined by the concentration of alkali. The inclusion of the higher volume of isopropanol in the pretreatment step resulted in improved efficiency, but with an additional cost not justifiable. The best matrix obtained in the absence of isopropanol showed retention values for column and batch experiments with respective efficiencies of 3.9 and 2 times higher than a commercial CM-cellulose. For the biodegradability test, the samples of experimental design showed close enzymatic hydrolysis compared with the controls with alkali. For the DEAE⁺-CDW, the main variable for the efficiency of dye retention is predominantly determined by the amount of DEAE⁺reagent. The maximum retention of the anionic dye was obtained in columns while the batch alternative performance was close to that of a commercial DEAE-Cellulose. The biodegradability test revealed that the derivatization with DEAE⁺reagent reduced the percentage of hydrolysis by cellulases when compared to the controls with NaOH. The initial concentration test of dye indicated that the retention increases with increased dye concentration and contact time to reach equilibrium which was higher in the higher concentrations in both matrices. The addition of NaCl decreased the dye retention for the carboxymethylated matrix and for the diethylaminoethylized matrix the influence was positive only after addition of 50 mM. The presence of dye in the matrices derivatized reduced the hydrolysis in 4.10 and 37.36 % for carboxymethylated and

diethylaminoethylized matrices, respectively. Therefore, the CM⁻-CDW and DEAE⁺-CDW derivatives of CDW proved effective for the removal of the dyes BB 41 and RR 239, respectively, and thus both represent important alternatives in the treatment of colored textile effluents.

Key words: Cotton residue. Carboxymethylated. Diethylaminoethylized. Environmental remediation. Ionic dye.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

QUADRO 1- CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES POR USO E NATUREZA QUÍMICA	23
FIGURA 1 - EXEMPLO DE ESTRUTURAS DE CORANTES TÊXTEIS.	25
FIGURA 2 - MECANISMO DE AÇÃO DAS ENZIMAS CELULOLÍTICAS	35
FIGURA 3 - REAÇÃO DE CARBOXIMETILAÇÃO	37
FIGURA 4 - REAÇÃO DE SÍNTESE DE DEAE ⁺ -CELULOSE	38
FIGURA 5 - FIAÇÃO DAS FIBRAS E GERAÇÃO DO RESÍDUO DE ALGODÃO PELA EMPRESA DÖHLER S/A.	39
FIGURA 6 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE CATIONICO CI <i>BASIC BLUE</i> 41	40
FIGURA 7 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE ANIÔNICO CI <i>REACTIVE RED</i> 239	41
FIGURA 8 - ESQUEMA DO TESTE DE RETENÇÃO DE CORANTES EM COLUNAS DE LEITO FIXO EM PEQUENA ESCALA.....	48
FIGURA 9 - ASPECTO GERAL DAS MATRIZES CARBOXIMETILADAS E SEUS CONTROLES	56
FIGURA 10 - RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 NAS COLUNAS DE CM ⁻ -RA E CONTROLES	57
FIGURA 11 - GRÁFICO DAS MÉDIAS DE RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 EM MATRIZES DE CM ⁻ -RA NOS ENSAIOS EM COLUNAS.....	60
FIGURA 12- AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE ISOPROPANOL NA RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 EM COLUNAS COM MATRIZES CARBOXIMETILADAS	61
FIGURA 13 - RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 PARA OS ENSAIOS EM BATELADA DAS MATRIZES DE CM ⁻ -RA.....	63
FIGURA 14 - RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 PELA MATRIZ RA + NaOH + AMCA APÓS O ENSAIO EM BATELADA.....	64
FIGURA 15 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS PARA RESPOSTA RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 NAS MATRIZES DE CM ⁻ -RA NOS ENSAIOS EM BATELADA.....	67
FIGURA 16 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA RETENÇÃO DE CORANTE BB 41 EM CM ⁻ -RA NOS ENSAIOS EM BATELADA.....	68
FIGURA 17 - ESTRUTURA DO CORANTE C.I. <i>BASIC BLUE</i> 9	69
FIGURA 18 - TESTE DE BIODEGRADABILIDADE ACELERADA PARA AS AMOSTRAS DE CM ⁻ -RA COMPARATIVAMENTE COM OS CONTROLES	70
FIGURA 19 - GRÁFICO DAS MÉDIAS DE PORCENTAGEM DE HIDRÓLISE NO TESTE DE BIODEGRADABILIDADE ACELERADA DAS AMOSTRAS DE CM ⁻ -RA.....	72
FIGURA 20 - ASPECTO GERAL DAS AMOSTRAS DIETILAMINOETILADAS E SEUS CONTROLES	73
FIGURA 21 - RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 NAS COLUNAS COM DEAE ⁺ -RA DO PRIMEIRO PLANEJAMENTO FATORIAL	74

FIGURA 22 - RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 EM BATELADA NAS MATRIZES DE DEAE ⁺ -RA E DEAE-CELULOSE DO PRIMEIRO PLANEJAMENTO FATORIAL	75
FIGURA 23 - TESTE DE BIODEGRADABILIDADE ACELERADA PARA AS AMOSTRAS DE DEAE ⁺ -RA NO PRIMEIRO PLANEJAMENTO FATORIAL	77
FIGURA 24 - RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 EM COLUNAS DAS MATRIZES DE DEAE ⁺ -RA NO SEGUNDO PLANEJAMENTO FATORIAL	78
FIGURA 25 - RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 EM BATELADA NAS MATRIZES DE DEAE ⁺ -RA NO SEGUNDO PLANEJAMENTO FATORIAL	79
FIGURA 26 - TESTE DE BIODEGRADABILIDADE ACELERADA PARA AS AMOSTRAS DE DEAE ⁺ -RA DO SEGUNDO PLANEJAMENTO FATORIAL	80
FIGURA 27 - RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 EM COLUNAS DAS MATRIZES DE DEAE ⁺ -RA DO TERCEIRO PLANEJAMENTO FATORIAL	81
FIGURA 28 - GRÁFICO DAS MÉDIAS DE RETENÇÃO DO CORANTE RR239 EM DEAE ⁺ -RA NOS ENSAIOS EM COLUNAS	83
FIGURA 29 - RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 EM BATELADA NAS MATRIZES DE DEAE ⁺ -RA OBTIDAS NO TERCEIRO PLANEJAMENTO FATORIAL	85
FIGURA 30 - AMOSTRAS APÓS O ENSAIO EM BATELADA	85
FIGURA 31 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS PARA RESPOSTA RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 EM BATELADA DE DEAE ⁺ -RA	87
FIGURA 32 - GRÁFICO DAS MÉDIAS DE RETENÇÃO DO CORANTE RR239 NAS MATRIZES DE DEAE ⁺ -RA NOS ENSAIOS EM BATELADA	88
FIGURA 33 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA RETENÇÃO DE CORANTE RR 239 EM BATELADA DE DEAE ⁺ -RA	89
FIGURA 34 - ESTRUTURA DO CORANTE C.I. <i>REACTIVE RED</i> 120	90
FIGURA 35 - TESTE DE BIODEGRADABILIDADE ACELERADA PARA AS AMOSTRAS DE DEAE ⁺ -RA NO TERCEIRO PLANEJAMENTO FATORIAL	91
FIGURA 36 - GRÁFICO DAS MÉDIAS DE PORCENTAGEM DE HIDRÓLISE NAS MATRIZES DE DEAE ⁺ -RA NOS ENSAIOS EM COLUNAS	93
FIGURA 37 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL NA RETENÇÃO DOS CORANTES BB 41 E RR239 EM MATRIZES DE CM ⁻ -RA E DEAE ⁺ -RA	94
FIGURA 38 - EFEITO DO TEMPO DE CONTATO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS NA RETENÇÃO DE CORANTE PELA MATRIZ CARBOXIMETILADA (RA + NaOH + AMCA)	95
FIGURA 39 - EFEITO DO TEMPO DE CONTATO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS NA RETENÇÃO DE CORANTE PELA MATRIZ DIETILAMINOETILADA (DEAE 9)	96
FIGURA 40 - EFEITO DA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO NA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO CORANTE BB41 PELA MATRIZ RA + NaOH + AMCA	98
FIGURA 41 - EFEITO DA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO NA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO CORANTE RR239 PELA MATRIZ DEAE 9	98
FIGURA 42 - AMOSTRAS DERIVATIZADAS APÓS A RETENÇÃO DE CORANTES NO ENSAIO EM BATELADA	100
FIGURA 43 - EFEITO DO CORANTE NA BIODEGRADABILIDADE DA MATRIZ CARBOXIMETILADA	100

FIGURA 44 - EFEITO DO CORANTE NA BIODEGRADABILIDADE DA MATRIZ DIETILAMINOETILADA.....	101
FIGURA 45 - EFEITO DA LIBERAÇÃO DE CORANTES DURANTE ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE E SEM A AÇÃO DAS ENZIMAS	102
FIGURA 46 - CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA DOS PRODUTOS DE HIDRÓLISE COM ENZIMAS CELULOLÍTICAS DAS MATRIZES CMC, RA + NAOH + AMCA, RA + NAOH, DEAE-CELULOSE E DEAE 9	103
FIGURA 47 - ENSAIO PRELIMINAR DA REGENERAÇÃO DAS COLUNAS	104
FIGURA 48 - PERFIL CROMATOGRÁFICO DOS CORANTES BB 41 E RR 239..	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 3^{3-1} COM PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA PARA A REAÇÃO DE CARBOXIMETILAÇÃO A PARTIR DO RESÍDUO DE ALGODÃO.....	42
TABELA 2 - PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO EXPERIMENTAL PARA A DERIVATIZAÇÃO DE CM ⁻ -RA.....	42
TABELA 3 - AMOSTRAS CONTROLES PARA OS EXPERIMENTOS DE OBTENÇÃO DE CM ⁻ -RA.....	43
TABELA 4 - PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 3^{3-1} COM PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA PARA A SÍNTESE DE DEAE ⁺ -RA.....	43
TABELA 5 - PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO 3^{3-1} COM PONTO CENTRAL PARA A DERIVATIZAÇÃO DO DEAE ⁺ -RA A PARTIR DO RESÍDUO DE ALGODÃO	44
TABELA 6 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A SÍNTESE DE DEAE ⁺ -RA	44
TABELA 7 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA A DERIVATIZAÇÃO DO DEAE ⁺ -RA	44
TABELA 8 - PLANEJAMENTO FATORIAL 3^2 PARA A SÍNTESE DE DEAE ⁺ -RA	45
TABELA 9 - PLANEJAMENTO FATORIAL 3^2 PARA A DERIVATIZAÇÃO DO DEAE ⁺ -RA	45
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO REAGENTE DINITROSALICÍLICO (DNS).....	50
TABELA 11 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^{3-1} PARA A OBTENÇÃO DO CM ⁻ -RA PARA A RESPOSTA DE RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 NOS ENSAIOS EM COLUNAS.....	58
TABELA 12 - ANÁLISE DE CUSTO PARA PRODUÇÃO DE MATRIZ CARBOXIMETILADA PARA AS AMOSTRAS DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E UMA AMOSTRA CONTROLE.....	62
TABELA 13 - COMPARATIVO DA RETENÇÃO DE CORANTE PELOS MÉTODOS DE COLUNA E BATELADA	65
TABELA 14 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^{3-1} PARA A OBTENÇÃO DE CM ⁻ -RA ANALISANDO A RETENÇÃO DO CORANTE BB 41 NOS ENSAIOS EM BATELADA	66
TABELA 15 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^{3-1} PARA CM ⁻ -RA FRENTE AO ENSAIO DE BIODEGRADABILIDADE ACELERADA POR ENZIMAS CELULOLÍTICAS	71
TABELA 16 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^{3-1} PARA DEAE ⁺ -RA NA RESPOSTA DE RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 NOS ENSAIOS EM COLUNAS.....	74
TABELA 17 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^{3-1} PARA DEAE ⁺ -RA NA RESPOSTA DE RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 NOS ENSAIOS EM BATELADA	76
TABELA 18 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^2 PARA A DERIVATIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ALGODÃO PARA A OBTENÇÃO DE DEAE ⁺ -RA NA RESPOSTA DE RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 NOS ENSAIOS EM COLUNAS.....	82

TABELA 19 ANÁLISE DE CUSTO PARA PRODUÇÃO DE MATRIZ DIETILAMINOETILADA AS AMOSTRAS DO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	84
TABELA 20 - COMPARATIVO DA RETENÇÃO DE CORANTE PELOS MÉTODOS DE COLUNA E BATELADA	86
TABELA 21 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^2 PARA A DERIVATIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ALGODÃO PARA A OBTENÇÃO DE DEAE ⁺ -RA NA RESPOSTA DE RETENÇÃO DO CORANTE RR 239 NOS ENSAIOS EM BATELADA	87
TABELA 22 - ANOVA PARA AJUSTE LINEAR DO PLANEJAMENTO 3^2 PARA A DERIVATIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ALGODÃO PARA A OBTENÇÃO DE DEAE ⁺ -RA NA RESPOSTA DE PORCENTAGEM DE HIDRÓLISE NO ENSAIO EM DE BIODEGRADABILIDADE	92

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
AMCA	Ácido monocloroacético
ANOVA	Análise de variância
BB 41	<i>Basic Blue 41</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
C.I.	<i>Colour Index</i>
CM	Carboximetil
CMC	Carboximetilcelulose comercial
CM⁻-RA	Resíduo de algodão carboximetilado
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DEAE	Dietilaminoetil
DEAE-celulose	Dietilaminoetil celulose comercial
DEAE⁺REAGENTE	Cloreto de 2-(Dietilamino)etil hidroclorado
DEAE⁺-RA	Resíduo de algodão dietilaminoetilado
DNS	Ácido 3,5 dinitrosalicilato
e.g.	<i>exempli gratia</i>
G.L.	Grau de liberdade
glc	Glucose
iPrOH	Isopropanol
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol/água
LQBB	Laboratório de Químio/Biotecnologia de Biomassa
man	Manose
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MQ	Média dos quadrados
q.s.p	Quantidade suficiente para
RA	Resíduo do processamento do fio de algodão
RR 239	<i>Reactive Red 239</i>
SQ	Soma dos quadrados
vs.	<i>Versus</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1	EFLUENTES TÊXTEIS	22
3.1.1	Corantes Têxteis	22
3.1.2	Métodos de Tratamento dos Efluentes Têxteis	27
3.1.2.1	Tratamentos químicos.....	28
3.1.2.2	Tratamentos biológicos	29
3.1.2.3	Tratamentos físicos.....	30
3.2	MATERIAIS LIGNO(HEMI)CELULÓSICOS	32
3.2.1	Fibra de Algodão.....	33
3.2.2	Biodegradabilidade da Celulose.....	34
3.3	TROCADORES IÔNICOS	35
3.3.1	Carboximetilcelulose (CMC)	36
3.3.2	Dietilaminoetilcelulose (DEAE-celulose)	37
4	METODOLOGIA	39
4.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	39
4.1.1	Resíduos de Algodão.....	39
4.1.2	Corantes	40
4.2	DERIVATIZAÇÕES DO RESÍDUO DE ALGODÃO	41
4.2.1	Carboximetilação ou Síntese de CM ⁻ -RA.....	41
4.2.2	Dietilaminoetilação ou Síntese de DEAE ⁺ -RA.....	43
4.3	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS DERIVATIZAÇÕES	46
4.3.1	Análise da Retenção de Corante	46
4.3.1.1	Teste de retenção por colunas de leito fixo.....	47
4.3.1.2	Teste de retenção do corante em batelada.....	48
4.3.2	Teste de Biodegradabilidade Acelerada	49
4.3.2.1	Determinação dos açúcares redutores	50
4.4	AVALIAÇÃO DAS MELHORES MATRIZES OBTIDAS (CM ⁻ -RA E DEAE ⁺ -RA) ..	51
4.4.1	Efeito da Concentração Inicial dos Corantes e do Tempo de Contato.....	51
4.4.2	Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio	52
4.4.3	Ensaio de Biodegradabilidade Acelerada Após Teste em Batelada	52
4.4.4	Análise dos Hidrolisados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) ..	53
4.4.5	Avaliação Preliminar da Regeneração das Matrizes Derivatizadas	53
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	CARBOXIMETILAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ALGODÃO	55
5.1.1	Ensaio de Retenção de Corante	56
5.1.1.1	Teste de retenção por colunas de leito fixo.....	56
5.1.1.2	Teste de retenção de corante em batelada.....	62
5.1.2	Ensaio de Biodegradabilidade Acelerada	69
5.2	DIETILAMINOETILAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ALGODÃO	73

5.2.1	Primeiro Planejamento Fatorial.....	73
5.2.2	Segundo Planejamento Fatorial.....	77
5.2.3	Terceiro Planejamento Fatorial.....	80
5.2.3.1	Teste de retenção de corante por colunas de leito fixo.....	80
5.2.3.2	Teste de retenção de corante em batelada.....	84
5.2.3.3	Ensaio de biodegradabilidade acelerada.....	90
5.3	AVALIAÇÃO DAS MELHORES MATRIZES OBTIDAS	93
5.3.1	Efeito da Concentração Inicial dos Corantes e do Tempo de Contato.....	94
5.3.2	Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio.....	97
5.3.3	Teste de Biodegradabilidade Acelerada Após Retenção de Corante.....	99
5.3.3.1	Análise colorimétrica de liberação dos corantes.....	101
5.3.4	Análise por Cromatografia em Camada Delgada.....	102
5.3.5	Avaliação Preliminar da Regeneração das Matrizes Derivatizadas.....	104
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	108
	REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da produção industrial vem acompanhado do aumento da poluição ambiental e da imposição de legislações que exigem alternativas mais eficientes no tratamento de efluentes, como exemplo aqueles gerados nas indústrias têxteis. Estas indústrias são grandes consumidoras de água e de corantes sintéticos de estruturas moleculares complexas, gerando grande quantidade de efluentes coloridos com elevada carga orgânica e presença de rejeitos tóxicos (CEGARRA, 2000).

Os corantes presentes nos efluentes são de difícil remoção (FIGUEIREDO; BOAVENTURA; LOUREIRO, 2000) e mesmo em pequenas concentrações, quando despejados inadequadamente no meio ambiente, interferem na incidência de luz na coluna d'água de corpos hídricos, podendo comprometer a biota aquática (ROBINSON et al., 2001; KUNZ et al., 2002).

Os processos comumente empregados no tratamento de efluentes envolvem técnicas de ozonização, Fenton e foto-Fenton, oxidações, oxidação ultravioleta, coagulação, floculação, oxidação eletroquímica, tratamentos biológicos e adsorção (BLACKBURN, 2004; MAHESH et al., 2006; ARAMI; LIMAEE; MAHMOODI, 2008; HARRELKAS et al., 2009; DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010). Todavia, muitos destes métodos possuem desvantagens, como o fato de removerem apenas alguns compostos presentes nos efluentes (BABURAJ et al., 2012).

Para Zhang et al. (2012) a remoção de corantes de águas residuais de forma econômica ainda é um problema enfrentado pela indústria têxtil. Devido ao alto custo dos materiais adsorventes utilizados, novas pesquisas têm sido direcionadas para a utilização de adsorventes alternativos e com relativo baixo custo (FIGUEIREDO; BOAVENTURA; LOUREIRO, 2000; WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011; ZHANG et al., 2012). Neste contexto inserem-se os resíduos ligno(hemi)celulósicos e dentre estes exemplos alternativos e por conta do volume de fitobiomassa secundária se alinham o bagaço de cana, sabugo de milho, casca de soja, palhagens de vários cereais como o milho e arroz, além da serragem de madeiras.

Diversas pesquisas têm buscado, através de modificações químicas inserindo diferentes grupos funcionais, o uso de ligno(hemi)celulósicos como substratos baratos para produção de trocadores iônicos que podem ser utilizados para variados

tipos de tratamento de efluentes como remoção de corantes, fenóis e metais (RACZ; BORSA, 1997; SIMKOVIC; LASZLO, 1997; NADA; HASSAN, 2006; GURGEL; GIL, 2009; KAMEL et al., 2012; TAHIR et al., 2012).

Alguns desses estudos utilizam o pré-tratamento alcalino de mercerização que, segundo Gurgel e Gil (2009), é uma forma de aumentar a área de superfície da fibra. Durante o processo, as fibras incham e as cadeias polissacarídicas são rearranjadas alterando sua estrutura, cristalinidade e modificando propriedades de adsorção das fibras. O aumento da área superficial facilita o acesso aos grupos hidroxila, favorecendo a derivatização (JIANG et al., 2012).

A particularidade operacional restritiva neste caso, seria a inerente condição reacional com álcali concentrado, cujo grande inconveniente é a perda paralela de parte da biomassa inicial, posto que a fração hemicelulose é integralmente solubilizável e com menor intensidade também a lignina (O'SULLIVAN, 1997).

Estes fatos conduziram este trabalho na direção da escolha de outro material polimérico, quase sempre, disponível em grandes quantidades apenas no parque fabril têxtil. A eleição recaiu então em um resíduo fartamente disponível dentro da própria unidade fabril cujo destino único é a queima para geração de vapor e energia de consumo *in loco*: o resíduo de algodão (RA) ou “pó de varredura” que sobra durante o processamento mecânico dos fios de algodão e que se alastra por todo o piso fabril além do próprio espaço aéreo dos teares e outros equipamentos conexos.

Além do vantajoso fator custo aliado à farta disponibilidade (produção maior que 1 t / dia, no processamento de fios de algodão em nossa na indústria têxtil parceira, a Dölher S/A, de Joinville), tal matéria-prima dispensa qualquer pré-etapa de intercruzamento covalente por tratar-se de celulose praticamente pura e, portanto, não solubilizável nem por água nem por álcali, o qual é igualmente necessário na etapa subsequente seja de anionização (CM^-) ou cationização ($DEAE^+$), gerando assim matrizes capazes de reter corantes têxteis iônicos. Portanto, a proposta de utilização de um material alternativo e a avaliação de sua aplicabilidade na retenção de corantes têxteis pode representar uma estratégia tecnicamente viável e economicamente atrativa no tratamento futuro de efluentes têxteis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Derivatizar os resíduos do processamento dos fios de algodão (*Gossypium* sp.) para fins de remoção de corantes têxteis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a derivatização dos resíduos de algodão (RA) através de planejamento fatorial utilizando ácido monocloroacético para criar grupos aniônicos do tipo carboximetil (CM⁻-RA);
- Realizar a derivatização dos resíduos de algodão através de planejamento fatorial utilizando aminas ativadas para criar grupos catiônicos do tipo dietilaminoetil (DEAE⁺-RA);
- Avaliar a capacidade de retenção de corantes têxteis através de testes em coluna e batelada utilizando CM⁻-RA e DEAE⁺-RA tendo corantes ácidos e básicos como referencial;
- Avaliar a biodegradabilidade das amostras obtidas de CM⁻-RA e DEAE⁺-RA utilizando enzimas celulolíticas;
- Avaliar as melhores matrizes obtidas de CM⁻-RA e DEAE⁺-RA quanto à eficiência de retenção dos corantes (concentração inicial, o tempo de contato e adição de sais).
- Avaliar a biodegradabilidade das melhores matrizes de CM⁻-RA e DEAE⁺-RA após a retenção de corantes;
- Avaliar a regeneração das matrizes derivatizadas para fins de reciclagem/reutilização.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e, desde a descoberta do primeiro corante, o índigo, o mercado está em constante desenvolvimento, ampliando ainda mais a disponibilidade de corantes comerciais. No Brasil, o setor têxtil ocupa um importante papel na economia, conferindo ao país uma posição entre os dez maiores produtores mundiais de fios, tecidos e malhas, ocupando o terceiro lugar na produção de tecidos de algodão (RODRIGUES et al., 2010).

Tanto a produção como a comercialização dos produtos têxteis são baseadas nas exigências dos consumidores que buscam produtos de qualidade e com elevado grau de fixação da cor, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Estas características são determinadas pelos tipos de corantes usados que devem, então, apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes causadores do desbotamento e ainda se apresentarem economicamente viáveis (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Buscando atender as exigências do mercado, os processos têxteis consomem elevadas quantidades de água e de corantes sintéticos, gerando grandes volumes de efluentes que são considerados complexos devido à sua heterogeneidade, com ampla carga orgânica contendo ainda altos teores de sais inorgânicos e metais pesados como cromo, níquel e cobre (KAMIDA et al., 2005). O consumo médio de água em uma indústria têxtil costuma alcançar valores da ordem de 160 m³ por tonelada de fibra processada, principalmente em função de operações de branqueamento, mercerização, tingimento e lavagem (ZANELLA et al., 2010). Logo, a reincorporação desta água ou a maior parte dela no processo industrial é altamente desejável ou inevitavelmente impositiva por conta da questão de custo.

O tratamento do efluente gerado nesses processos ainda é um grande desafio para as indústrias têxteis, principalmente devido à presença dos corantes sintéticos residuais. Eles podem ser facilmente detectados a olho nu mesmo em pequenas concentrações em virtude de suas características (GUARATINI; ZANONI, 2000). Além do impacto visual, a poluição de corpos d'água com corantes pode causar alterações em ciclos biológicos afetando processos de fotossíntese e comprometendo a biota aquática (ROBINSON et al., 2001; KUNZ et al., 2002).

Este problema é agravado devido à persistência na natureza e às características não biodegradáveis ou dificilmente biodegradáveis dos corantes sintéticos (ONG; LEE; ZAINAL, 2007), que podem conter ainda substâncias com elevado poder carcinogênico e mutagênico (ÖZTÜRK; ABDULLAH, 2006).

Outro fator importante é a elevada carga de corantes que pode ser perdida nas etapas de tingimento e lavagem, que varia de 15 a 50% (ZANELLA et al., 2010), tornando necessárias alternativas eficientes de tratamento dos efluentes gerados em indústrias têxteis.

3.1 EFLUENTES TÊXTEIS

O setor têxtil é um dos mais significativos consumidores de produtos químicos, que são aplicados tanto no processo de fabricação de fibras sintéticas, quanto no seu beneficiamento (BELTRAME, 2000). Deste processo, são gerados efluentes de difícil descrição devido à sua diversidade e descontinuidade (FREITAS, 2002). A elevada heterogeneidade de matérias primas e sistemas de produção dificultam na escolha da melhor técnica de tratamento dos efluentes gerados, que possuem características não biodegradáveis devido à presença de corantes, aditivos e surfactantes de estruturas sintéticas complexas (FREITAS, 2002).

3.1.1 Corantes Têxteis

Os corantes têxteis apresentam estruturas moleculares complexas e são de difícil biodegradação. São fixados à fibra através de quatro tipos de interação: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes, sendo que os pigmentos, por não possuírem afinidade física ou química com a fibra são acrescidos de polímeros, que funcionam como agentes ligantes (GUARATINI; ZANONI, 2000). Em geral, os corantes são moléculas com dois componentes principais, o cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional que se liga ao tecido (SOARES, 1998; BELTRAME, 2000). Eles podem ser classificados de acordo

com sua estrutura química ou método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. O Quadro 1 mostra essa classificação de acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM.

Tipo de fibra/ Classe de corante	Fibras naturais								Fibras artificiais			Fibras sintéticas				Lã				
	A Cuba Sulfurados	A Tina	Ácidos	Ao Enxofre	Azóicos	Reativos	Mordentes	Diretos	A Cuba Sulfurados	Reativos	Diretos	Dispersos	Ácidos	Azóicos	Mordentes	Dispersos	Básicos	Ácidos	Mordentes	Básicos
Acridina																				
Aminocetona																				
Antraquinona																				
Ao enxofre																				
Azina																				
Azo																				
Azóico																				
Difenilmetano																				
Estilbeno																				
Ftalocianina																				
Indamina e Indofenol																				
Indigóide																				
Metina e Polimetina																				
Nitro																				
Nitroso																				
Oxazina																				
Quinolina																				
Tiazina																				
Tiazol																				
Triarilmetano																				
Xanteno																				

Quadro 1– Classificação dos corantes por uso e natureza química
Fonte: (ABIQUIM, 2013)

- Corantes básicos

Também conhecidos como corantes catiônicos, os corantes básicos são formados geralmente por hidrocloreto ou sais de bases orgânicas, solúveis em água (TROTMAN, 1975). O processo de tingimento ocorre devido à formação de ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos da fibra (GEADA, 2006). Apresentam variável resistência à luz e excelente resistência à lavagem, dependendo do corante (IQBAL, 2008). Se distinguem principalmente devido aos tons brilhantes que conferem ao tecido. Um exemplo de corante têxtil básico é o C.I. *Pigment Violet 3* (Figura 1 A).

- Corantes ácidos

Os corantes ácidos são compostos aniônicos que apresentam de um a três grupos sulfônicos ou carboxílicos na estrutura molecular, que lhes conferem solubilidade em água e afinidade com as fibras proteicas e poliamídicas (GUARATINI; ZANONI, 2000). A afinidade corante/fibra se dá por meio da troca iônica com os grupos amino das fibras (FIGUEIREDO, 2002). São facilmente aplicáveis, apresentam grande variedade de cores e relativo brilho (FIGUEIREDO, 2002). Esta classe de corantes inclui metais como cromo, cobre, estanho e alumínio, considerados grandes poluidores ambientais (SCALON et al., 2010). Um exemplo de corante têxtil aniônico é o C.I. *Pigment Blue 78* (Figura 1 B).

- Corantes diretos

Os corantes diretos, também chamados de substantivos são, essencialmente, sais de sódio de ácidos sulfônicos, solúveis em água (FIGUEIREDO, 2002). Aderem às fibras através de interações de Van der Waals, sendo a afinidade aumentada com o uso de eletrólitos (BELTRAME, 2000). Diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas (SAUER, 2002). Um exemplo de corante direto é o C.I. *Direct Yellow 8* (Figura 1 C).

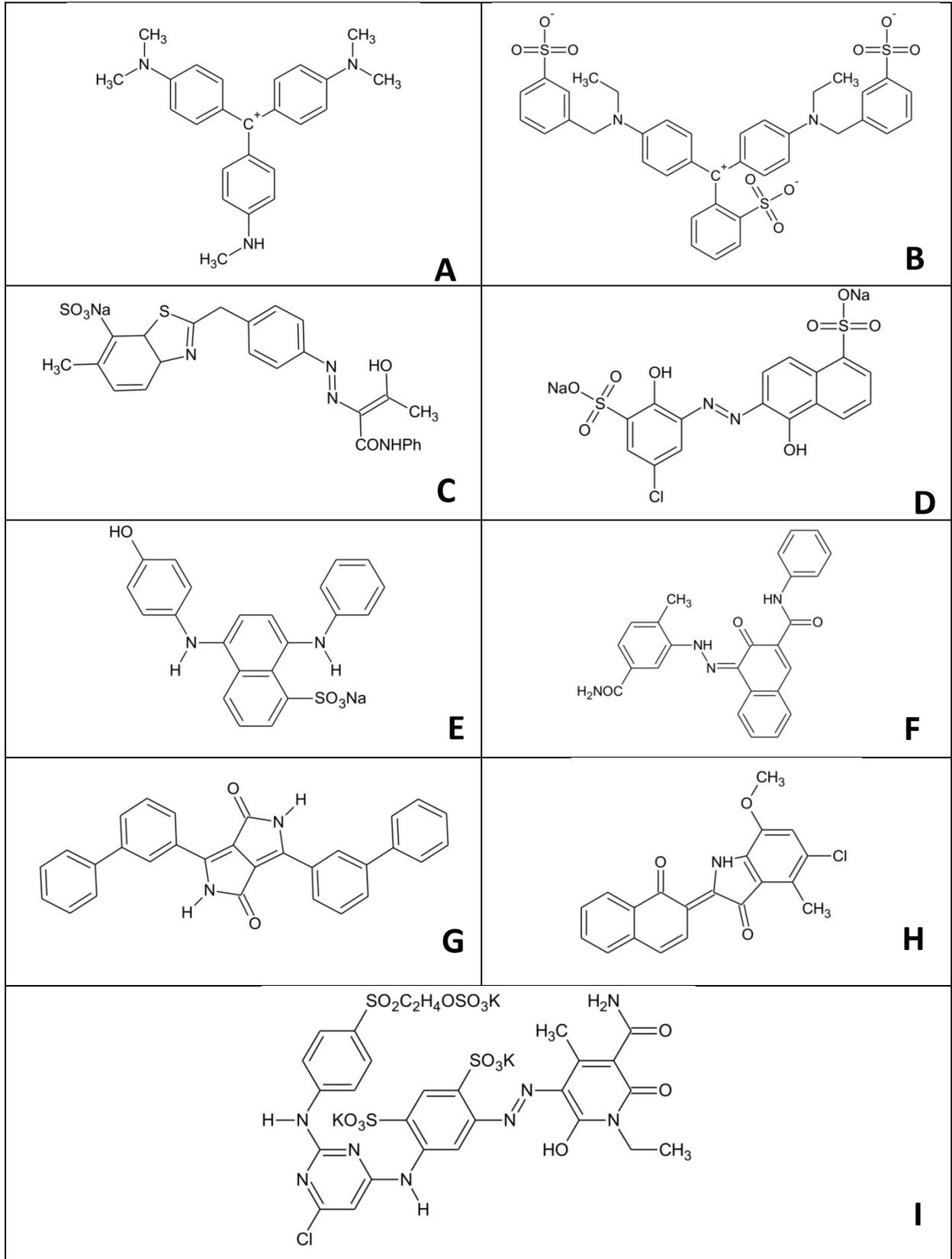


Figura 1 - Exemplo de estruturas de corantes têxteis.

NOTA: A) básico C.I. *Pigment Violet 3*; B) ácido C.I. *Pigment Blue 78*; C) direto C. I. *Direct Yellow 8*; D) mordente C. I. *Mordant Blue 9*; E) ao enxofre C. I. *Sulphur Green 3*; F) azóico C. I. *Pigment Red 268*; G) disperso C. I. *Pigment Red 264*; H) à cuba C. I. *Vat Blue 8*; I) reativo C. I. *Reactive Yellow 185*

Fonte: (IQBAL, 2008; COLOUR-INDEX, 2012; NGUYEN; JUANG, 2013)

- Corantes Mordentes

Também chamados metalizáveis, os corantes mordentes se ligam à fibra têxtil por meio de um mordente, substância que pode ser orgânica ou inorgânica (SOARES, 1998). Os mordentes mais utilizados são o cromo, na forma de ácido e o ácido tânico (CALVETE, 2011). Um exemplo é o C.I. *Mordant Blue 9*, (Figura 1 D).

- Corantes ao enxofre

São insolúveis em água, mas dissolvem numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor (TROTMAN, 1975). São usados principalmente no tingimento de fibras celulósicas formando tonalidades escuras como o preto, o azul marinho e o castanho (GUARATINI; ZANONI, 2000). Quando não removidos do efluente são considerados contaminantes ambientais por apresentar elevado teor em sulfeto (TARELHO, 2011). Um exemplo é o C.I. *Sulphur Green 3* (Figura 1 E).

- Corantes azóicos

Os corantes azóicos, insolúveis em água, são gerados sinteticamente nas fibras no momento do tingimento, resultantes da aplicação de um naftol como agente de acoplamento e uma base (BELTRAME, 2000). Sua cor é determinada pelas ligações azo e está associada aos grupos cromóforos (SAUER, 2002). Um exemplo de corante azóico é o C.I. *Pigment Red 268* (Figura 1 F).

- Corantes dispersos

Também denominados corantes não iônicos, os corantes dispersos são suspensões de compostos orgânicos finamente divididos e insolúveis em água (SAUER, 2002). O tingimento é feito por esgotamento com auxílio de agentes dispersantes como o fenol, o cresol ou o ácido benzoico, sendo que o grau de solubilidade do corante, embora muito pequeno, influencia diretamente no processo e na qualidade da tintura (TARELHO, 2011). Um exemplo é o C.I. *Pigment Red 268* (Figura 1 G).

- Corantes à cuba

Segundo Iqbal (2008), o termo “à cuba” se refere a qualquer classe de corantes químicos que são aplicados pelo processo de cuba. Esta classe de corantes é baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóis (GUARATINI; ZANONI, 2000). São insolúveis em água, mas podem ser parcialmente solubilizados, obtendo-se compostos “leuco”, por ação do hidróxido de sódio e um agente redutor, como o hidrossulfito de sódio (CALVETE, 2011). No final do processo, o corante é restaurado devido ao processo de oxidação pela exposição ao ar (IQBAL, 2008). As fibras tingidas apresentam elevada estabilidade à luz e boa resistência ao desgaste durante as lavagens (TARELHO, 2011). Um exemplo é o C.I. *Vat Blue 8* (Figura 1 H).

- Corantes reativos

Diferenciam-se dos demais por possuírem elevada solubilidade em água e conterem um ou mais grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras proteicas e poliamidas (SOARES, 1998). É a classe de corante mais utilizada atualmente, apresentando maior estabilidade da cor e a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes (TARELHO, 2011). Um exemplo é o C.I. *Reactive Yellow 185* (Figura 1 I).

Mesmo sendo classificados por diferentes métodos de fixação à fibra, a maior parte dos corantes têxteis utilizados possui caráter iônico e podem ser removidos dos efluentes por troca iônica. Esta é a razão pela qual matrizes derivatizadas seja por carboximetilação seja por dietilaminoetilação são aptas à eficiente captação de uma gama imensa de corantes têxteis, não desconsiderada alguma contribuição, no processo de interação que é dada por porções hidrofóbicas de cada corante em particular.

3.1.2 Métodos de Tratamento dos Efluentes Têxteis

A definição do método a ser utilizado no tratamento de efluentes têxteis depende de vários fatores, como a composição química do efluente, o tipo de

corante a ser removido, além da concentração e destino dos subprodutos formados (CALVETE, 2011).

Vários métodos são empregados no tratamento de efluentes têxteis sendo eles realizados basicamente através de três processos: químicos, biológicos e físicos.

3.1.2.1 Tratamentos químicos

Os tratamentos químicos de efluentes industriais envolvem principalmente três tipos de processos: oxidativos, degradação eletroquímica e coagulação.

- Processos oxidativos

Os processos oxidativos são uma alternativa viável para o tratamento de compostos orgânicos não biodegradáveis ou recalcitrantes. Consistem na geração de espécies radicais oxidantes, em geral radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de causar a degradação/mineralização de uma elevada gama de compostos orgânicos (TARELHO, 2011).

Dentre as principais formas de oxidação, destacam-se o uso do ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta (UV), processos fotocatalíticos e hipoclorito de sódio (NaOCl) (ROBINSON et al., 2001; ÖZTÜRK; ABDULLAH, 2006; BRITTO; RANGEL, 2008; DE SOUZA; BONILLA; DE SOUZA, 2010; CALVETE, 2011; TARELHO, 2011).

- Degradação eletroquímica

Este processo consiste na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir a molécula de interesse. Nele, os radicais $\bullet\text{OH}$ são formados eletroquimicamente através de uma reação anódica, diretamente no efluente a ser tratado, não necessitando da adição de outras substâncias químicas. Apresenta eficiência na remoção de corantes e degradação de compostos recalcitrantes (GOMES, 2009).

- Coagulação

Este processo consiste na aplicação de produtos químicos, geralmente sais de alumínio ou ferro, que fazem com que os compostos em suspensão se aglomerem, formando partículas maiores. Essas partículas posteriormente são removidas através de sua precipitação ou floculação (CALVETE, 2011).

As técnicas de tratamento químico geralmente são caras e, embora o corante seja removido, existe a possibilidade de um problema de poluição secundária aparecer, devido ao excessivo uso de produtos químicos (XU et al., 1999; BASHA et al., 2012), que podem gerar substâncias mais tóxicas do que o próprio corante, como os trihalometanos, considerados mutagênicos e carcinogênicos (SAUER, 2002).

3.1.2.2 Tratamentos biológicos

No tratamento biológico, a matéria orgânica dissolvida e parte da matéria inorgânica são removidas pela ação de micro-organismos. Esta operação pode ocorrer de forma aeróbica ou anaeróbica (BELTRAME, 2000).

- Processos aeróbicos

Ocorrem pela ação de micro-organismos na presença de ar, onde a matéria orgânica e parte dos corantes são metabolizados e estabilizados por oxidação bioquímica (BITTON, 2005; DA-RIN et al., 2008). O tratamento aeróbico de lodo ativado é o processo biológico mais utilizado na indústria têxtil. Ele é realizado por um consórcio de bactérias e protozoários os quais, de forma cooperativa, processam o esqueleto carbonado dos corantes têxteis, reduzindo-os, progressivamente, a fragmentos descoloridos.

- Processos anaeróbicos

A matéria orgânica presente nos efluentes é quebrada, biodegradada e digerida através de micro-organismos na ausência de ar. Estes processos promovem a geração de biogás, uma mistura de diversos gases resultantes da decomposição anaeróbia (DA-RIN et al., 2008; CETESB, 2012).

Os tratamentos biológicos normalmente são a opção mais barata quando comparados a outros processos químicos e físicos (MÉNDEZ-PAZ; OMIL; LEMA, 2005; CRINI, 2006). Contudo, a capacidade de certos micro-organismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada, uma vez que variações do pH ou da concentração dos poluentes podem inibir ou paralisar o seu metabolismo (GEADA, 2006). Estes tratamentos também têm como inconveniente a alta produção de lodo e a necessidade de disponibilização de grandes áreas para implantação do processo (HASSEMER; SENS, 2002).

3.1.2.3 Tratamentos físicos

Os tratamentos físicos incluem técnicas estritas de filtração por membranas, processos de adsorção e mesmo alteração química de matriz mediante troca iônica, que oferece, nesta troca, cátions e ânions simples (ROBINSON et al., 2001; IQBAL; ASHIQ, 2007; BABURAJ et al., 2012; ZHANG et al., 2012).

- Filtração por membranas

Neste processo o efluente é forçado a atravessar uma membrana, que tem a capacidade de clarificar o efluente retendo os compostos nele presentes. As principais técnicas de membranas comercialmente disponíveis são: osmose reversa, microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração (BELTRAME, 2000; FIGUEIREDO, 2002; CALVETE, 2011).

- Adsorção

O processo de adsorção consiste na retenção dos compostos presentes no efluente na superfície de materiais adsorventes. É considerado um tratamento eficiente na remoção de poluentes aquosos e, por vezes, concentra em sua superfície substâncias específicas (ALVER; METIN, 2012). Tem despertado grande interesse por associar baixos custos com elevadas taxas de remoção (CALVETE, 2011).

Wan Ngah, Teong e Hanafiah (2011) consideraram a técnica de adsorção como uma das mais eficazes na remoção de corantes. Contudo, o adsorvente

utilizado deve possuir alta seletividade e capacidade de adsorção, devendo estar disponível em grandes quantidades e a baixo custo (MCKAY, 1995).

O adsorvente mais conhecido é o carvão ativado. Na indústria têxtil ele possui efeito positivo na adsorção de corantes catiônicos, mordentes e ácidos, contudo, possui menor efetividade na remoção de corantes dispersos, diretos e reativos (SAUER, 2002).

Outros materiais também estão sendo estudados como agentes adsorventes, com destaque para a argila e os resíduos agrícolas, como milho, palha de arroz, bagaço de cana de açúcar e resíduos de algodão (NIGAM et al., 2000; IMMICH, 2006; YU et al., 2011; ZHANG et al., 2012).

- Troca iônica

Este processo consiste na troca de íons simples de uma resina, ou outro componente polimérico, por íons complexos (e.g., os baseados em grupos ácidos sulfônicos ou bases quaternárias) presentes no efluente. Esta troca ocorre até que os sítios de ligação disponíveis na matriz clarificadora sejam saturados. É eficiente para remoção de corantes catiônicos e aniônicos, no entanto não é muito efetivo para corantes dispersos (NIGAM et al., 2000).

Os tratamentos convencionalmente utilizados nos processos têxteis são fundamentados em sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação combinados ao sistema biológico de lodos ativados, o que permite a remoção aproximada de 80 % dos corantes presentes no efluente (KUNZ et al., 2002).

Devido às estruturas complexas dos corantes, o tratamento é difícil e pode não ser eficiente dependendo da técnica utilizada. Immich (2006, p.27) afirma que “no presente momento não há nenhum processo singular capaz de realizar um tratamento adequado” de efluentes de indústrias têxteis, sendo utilizadas, segundo (CRINI, 2006), combinações de diferentes métodos para alcançar a qualidade desejada.

3.2 MATERIAIS LIGNO(HEMI)CELULÓSICOS

O material ligno(hemi)celulósico é a biomassa de maior presença no mundo, e, conseqüentemente, a maior fonte de energia (FONSECA et al., 2011). Compreende resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, palha de arroz, sabugo de milho, resíduos de algodão, entre outros), resíduos florestais e madeiras (ABDULKHANI et al., 2013). Seu uso potencial, além de apresentar vantagens econômicas, ambientais e estratégias, oferece baixo custo (AFONSO, 2012).

Os ligno(hemi)celulósicos são constituídos basicamente por celulose (40-50%), hemicelulose (20-30%), lignina (20-25%) e extrativos (5-8%) (KLUEPFEL, 1988; ORLANDO et al., 2002; FONTANA et al., 2013, *in press*).

A celulose, fração dominante dos ligno(hemi)celulósicos, é um homopolímero de unidades de anidro glucopiranoose, cerca de dez a quinze mil, interligadas exclusivamente por ligações do tipo β -1,4 (O'SULLIVAN, 1997). Essas ligações formam nas longas cadeias lineares, uma máxima interação através de ligações de hidrogênio, tanto interna quanto externa, que resulta em alto índice de cristalinidade e total insolubilidade em água e mesmo álcalis fortes ou ácidos diluídos.

A natureza cristalina da celulose implica em uma estrutura ordenada em que todos os átomos são fixados em posições exatas em relação aos outros, formando uma estrutura compacta. A acessibilidade de solventes e reagentes à molécula de celulose é reduzida devido à presença das regiões cristalinas. Isso se deve às ligações de hidrogênio que são formadas inter e intramolecular, pois os grupos OH das unidades de glucose são responsáveis tanto pela sua estabilidade quanto pelo seu comportamento físico e químico (CHRISTOFOLETTI, 2010). No entanto, a celulose não é puramente cristalina, apresentando regiões menos compactas, denominadas amorfas (PÉREZ; SAMAIN, 2010).

A estrutura compacta da celulose pode ser alterada no processo descrito como *swelling* (inchamento), no qual as fibras na presença de solução alcalina incham e as cadeias de celulose são rearranjadas, aumentando a área superficial e facilitando o acesso aos grupos hidroxilas, processo que favorece reações químicas com esse material (JIANG et al., 2012).

O termo hemicelulose é usado para os polissacarídeos que ocorrem normalmente associados à celulose, em paredes celulares (SILVA et al., 2009). Consiste de cadeias ramificadas de açúcares, de menor dimensão molecular baseadas, no caso das plantas angiospérmicas (madeiras duras e gramíneas) num esqueleto linear de dezenas de unidades de anidroxilopirranose também interligadas por β -1,4, mas com variada substituição através de α -L-arabinofuranose, ácido 4-O-metil-D-glucurônico e ácido acético (PÉREZ; SAMAIN, 2010). Nas gimnospermas (madeiras moles) o esqueleto linear é baseado em unidades de anidro manopirranose, intercaladas com resíduos de anidroglucopirranose, além de discretas ramificações com unidades de α -D-galactopirranose (FONTANA et al., 1984).

A composição deste heteropolímero pode variar enormemente, dependendo da espécie considerada (OGEDA; PETRI, 2010), podendo preencher até 35% do material da parede celular da fibra vegetal atuando como substância de reserva e sustentação (CHOWDHURY et al., 2011).

A lignina, por sua vez, é um composto heterogêneo, de média massa molecular (>200 , <500 g.mol⁻¹), de estrutura irregular, altamente recalcitrante e insolúvel em água e parcialmente solúvel em solventes orgânicos (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003). Esse biopolímero é formado pela polimerização oxidativa de três precursores fenilpropanóides monoméricos: álcool sinapílico (propanol siringil), álcool coniferílico (propanol guaiacil) e álcool cumarílico (propanol hidroxifenil), unidos entre si, e com os polissacarídeos da parede celular, por ligações éter e carbono-carbono (FASANELLA, 2008). A lignina possui interação covalente com a hemicelulose e interação física com a celulose (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

3.2.1 Fibra de Algodão

A cultura do algodão foi introduzida no Brasil em meados do século XVIII, com a revolução industrial na Europa. Do seu processamento, além da fibra, principal matéria-prima da indústria têxtil brasileira e mundial, são produzidos subprodutos como torta para ração animal e óleo, extraídos do caroço do algodão (CONAB, 2013b). A estimativa da produção brasileira para a safra 2013/2014 é de

aproximadamente 1,6 milhões de toneladas de plumas, sendo que destas, 570 mil toneladas devem ser exportadas (CONAB, 2013a), resultado que coloca o Brasil como o terceiro maior exportador do produto (MAPA, 2013).

As fibras nativas de algodão são compostas predominantemente por celulose (88-96%) acompanhada de um reduzido conteúdo de proteínas (1,1 a 1,9%), ceras (0,3-1%), pectinas (0,9 – 1,2%), ácidos, açúcares livres e pigmentos (0,5-1,3%) e minerais (0,7-1,6%) (MANGAT, 2009).

3.2.2 Biodegradabilidade da Celulose

Naturalmente a celulose é degradada por enzimas produzidas por alguns fungos e bactérias, chamadas genericamente de celulases, ou, mais apropriadamente, de complexos celulolíticos. Essas enzimas são capazes de hidrolisar as ligações glicosídicas β 1 \rightarrow 4 da celulose liberando como produto diversas cadeias curtas de celulose, oligossacarídeos, e ainda celobiose e glucose livre.

Um número de diferentes tipos de celulases é necessário para degradar a celulose, sendo que as enzimas são produzidas de forma independente e seu ataque conjunto na celulose cristalina causa uma decomposição sinérgica do polímero (LYND et al., 2002), como observado na Figura 2. Esse sistema enzimático é composto por três modos de catálise das fibras de celulose, capazes de atacar o substrato, sendo que a classificação das enzimas celulolíticas é feita com base no modo em que cada uma catalisa a quebra das fibras de celulose:

- As endo-glucanases (EG, endo-1,4- β -glucanase ou 1,4- β -glucanohidrolases) clivam as ligações internas nas microfibrilas que se encontram nas regiões amorfas da fibra de celulose, diminuindo o comprimento das cadeias e gerando novas extremidades livres, redutoras e não-redutoras;

- As exo-glucanases, frequentemente chamadas de celobiohidrolases (CBH, exo-1,4- β -glucanases ou 1,4- β -D-glucana celobiohidrolases), agem de maneira progressiva a partir das extremidades redutoras (CBH I) ou não-redutoras (CBH II) da celulose, liberando oligossacarídeos menores e principalmente celobiose. As

CBH podem atuar sobre a estrutura micro-cristalina da celulose, provocando a liberação das fibras.

- As β -glucosidases (BGL, celobiasas ou β -D-glicosídeo glucohidrolases) atuam nos resíduos de celodextrinas e mais intensamente na celobiose liberando glicose livre (LYND et al., 2002).

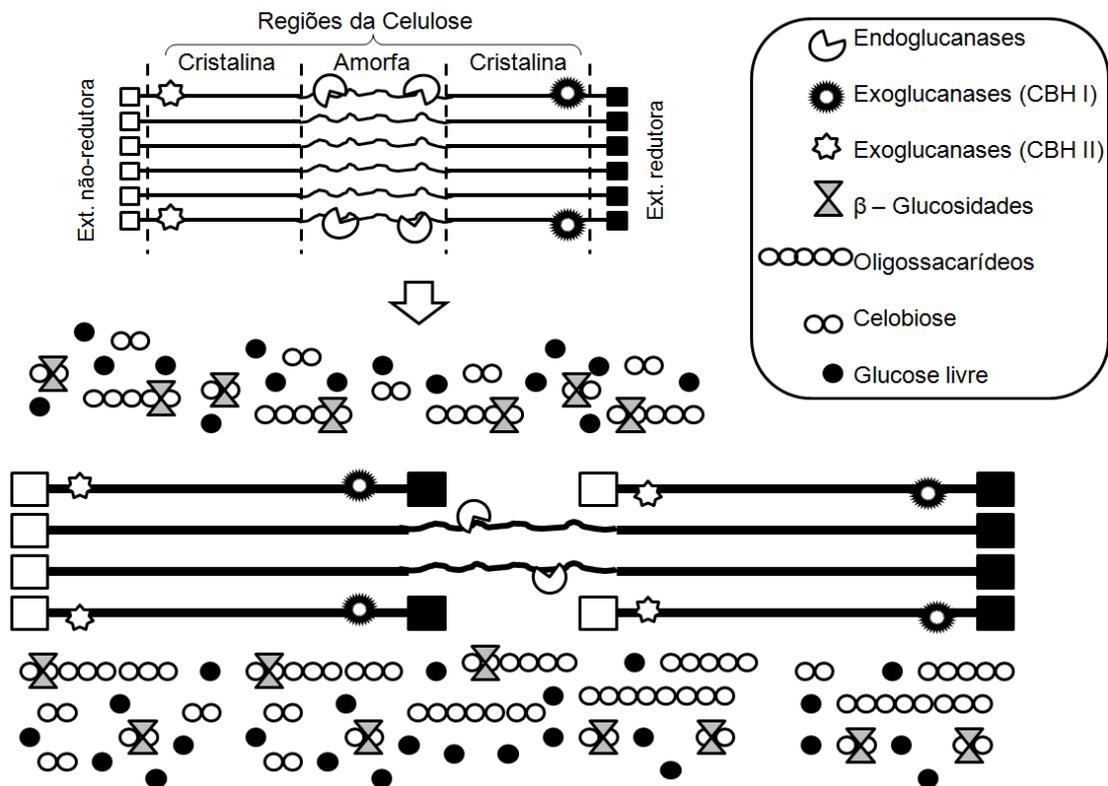


Figura 2 - Mecanismo de ação das enzimas celulolíticas
Fonte: (TIBONI, 2011)

3.3 TROCADORES IÔNICOS

Os grupamentos amino e carboxílicos são usados para gerar ou aumentar a capacidade de troca iônica de certos compostos. Nada e Hassan (2006) conseguiram resultados favoráveis na troca de cátions através da introdução de grupos carboxílicos em bagaço de cana de açúcar. Visando o tratamento de água contaminada com nitrato, Orlando et al. obtiveram implicações satisfatórias quando

introduziram grupamentos aminas (trocador aniônico) em resíduos agrícolas de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz.

3.3.1 Carboximetilcelulose (CMC)

A carboximetilação é utilizada para criar ou aumentar a quantidade de íons negativos de algum material. É realizada principalmente com o uso de ácido monocloroacético ou monocloroacetato de sódio. Diversos autores utilizam a técnica de carboximetilação para a introdução de grupos carboxílicos em ligno(hemi)celulósicos. Alguns deles buscam a completa substituição das hidroxilas da celulose, processo no qual o material derivatizado é transformado em hidrossolúvel, e.g. resíduos de palma de sagu, fibra de linho, casca e rebarba de algodão, casca de laranja (KUTSENKO et al., 2005; PUSHPAMALAR et al., 2006; YAŞAR; TOĞRUL; ARSLAN, 2007; CHENG; BISWAS, 2011). Outros almejam a substituição parcial, de forma que os ligno(hemi)celulósicos permaneçam insolúveis em água, mas com capacidade de retenção de compostos catiônicos, como em palha de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e amido de milho (CHEN; WANG, 2006; GONG et al., 2006; CARVALHO et al., 2011).

Neste processo, a celulose é mercerizada com NaOH, promovendo o inchamento das fibras e a disponibilização dos grupos OH mais internos. O NaOH funciona também como catalisador da reação formando estruturas alcóxido (O^-), que permitem a introdução do ácido monocloroacético na cadeia de celulose, via uma ligação éter formando um composto aniônico conforme reação representada na Figura 3 (ADINUGRAHA; MARSENO; HARYADI, 2005; WANG; WANG, 2008).

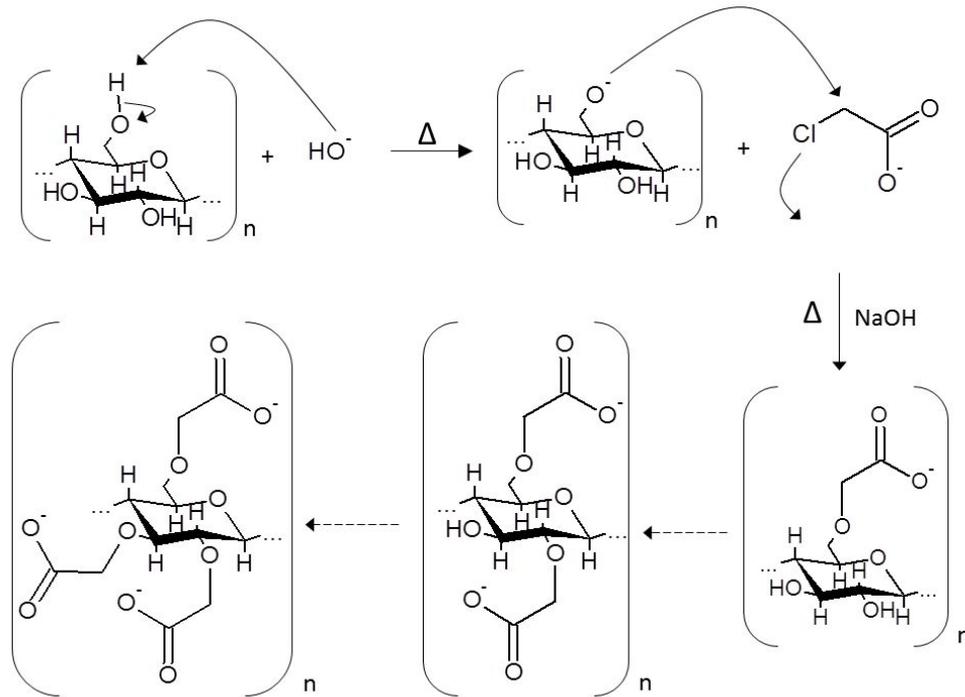


Figura 3 - Reação de carboximetilação

3.3.2 Dietilaminoetilcelulose (DEAE-celulose)

A síntese de DEAE-celulose é utilizada para criar ou aumentar a carga positiva de materiais. Ocorre principalmente através da inserção de um grupamento amino, sendo que diversos trabalhos utilizam essa técnica em ligno(hemi)celulósicos, como bagaço de cana-de-açúcar e tecido de algodão (ROUSSEAU; FERRELL; REARDON, 1984; CLARKE GAREGG; ROBERTS, 1996).

Assim como a carboximetilação, a síntese de DEAE⁺-celulose ocorre em meio alcalino forte, de modo que os grupos alcóxidos formados possibilitam a introdução do DEAE⁺reagente nas fibras de celulose, formando um composto catiônico mediante ligação éter. A reação de síntese de DEAE⁺-celulose está apresentada na Figura 4 (ROUSSEAU; FERRELL; REARDON, 1984).

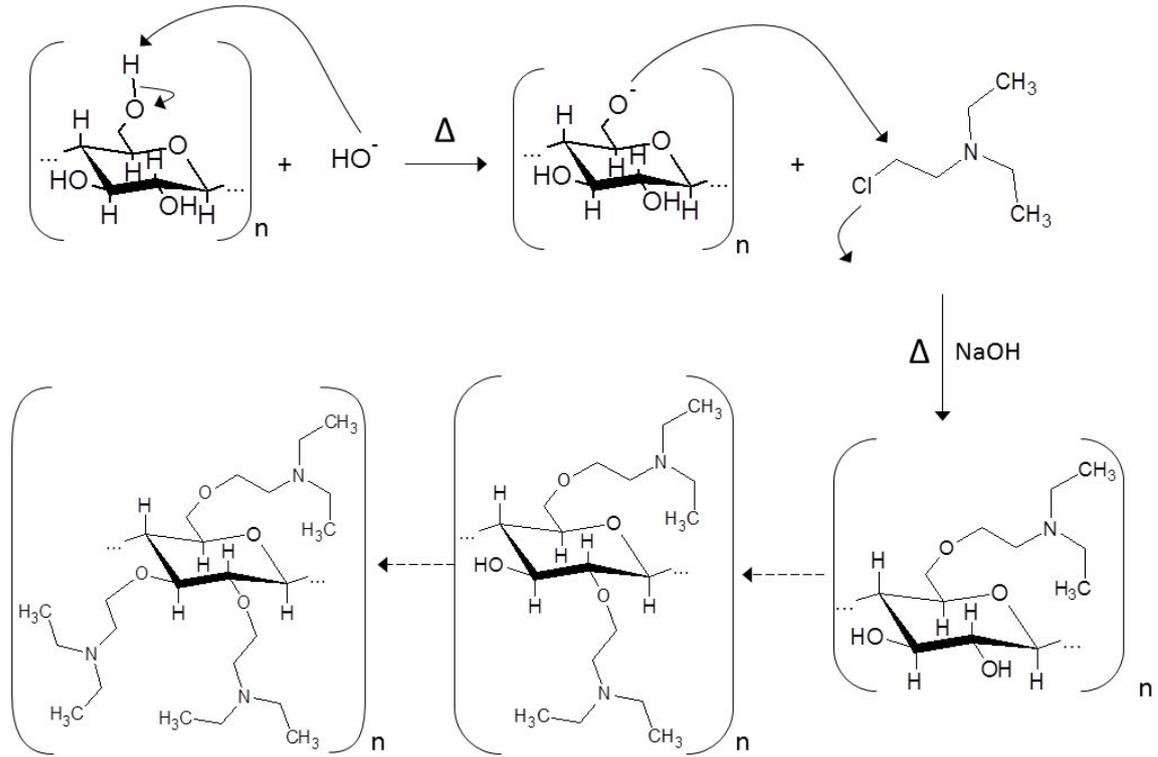


Figura 4 - Reação de síntese de DEAE⁺-celulose

4 METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Resíduos de Algodão

O resíduo de algodão (RA) ou “pó de varredura” foi fornecido pela Döhler S/A, indústria têxtil situada no município de Joinville - Santa Catarina. Ele é gerado principalmente durante o processo de fiação do algodão, onde as fibras mais curtas se desprendem e acumulam-se pela fábrica (Figura 5). Esse material é recolhido durante o processo de varrição, juntamente com outras impurezas como poeira e óleo, sendo destinado apenas à queima para geração de energia.



Figura 5 - Fiação das fibras e geração do resíduo de algodão pela empresa Döhler S/A.

Para fins comparativos na análise de retenção de corantes com as amostras derivatizadas, foi coletada também uma amostra de fibra de algodão nativo, ou seja, a matéria prima utilizada pela empresa. A coleta foi realizada previamente ao processo de pré-tratamento simples realizado pela Döhler, com o propósito de remover parte dos compostos cerosos presentes na fibra.

4.1.2 Corantes

Os corantes têxteis utilizados, da marca DyStar[®], foram doados pela indústria têxtil Döhler S/A, sendo um catiônico, C.I. *Basic Blue* 41(BB 41) e um aniônico, C.I. *Reactive Red* 239 (RR 239).

O corante BB 41, CAS 12270-13-2, representado na Figura 6, foi selecionado para os ensaios de retenção de corante em coluna de leito fixo e batelada, devido ao seu caráter catiônico por causa da presença do grupo amina quaternária. Sua solubilidade em água é de até 40 g.L⁻¹ a 20 °C, sendo o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) de 0,007 (determinado no Laboratório de Químico/Biotecnologia de Biomassas - LQBB).

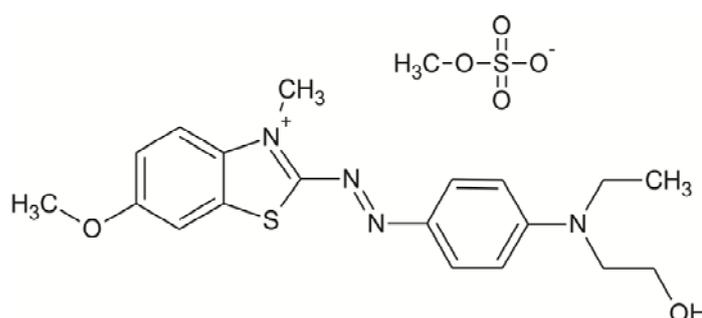


Figura 6 - Estrutura química do corante catiônico CI *Basic Blue* 41
Fonte: (SADEGHI-KIAKHANI; ARAMI; GHARANJIG, 2013)

O corante RR 239, CAS 89157-03-9, representado na Figura 7, foi selecionado para os ensaios de retenção de corante devido ao seu caráter aniônico por causa da presença de cinco grupos sulfona e por sua ampla utilização na

indústria têxtil, sendo seu K_{ow} de 0,002 (determinado no LQBB). Para a avaliação de retenção do corante foram utilizadas as metodologias de coluna de leito fixo e batelada.

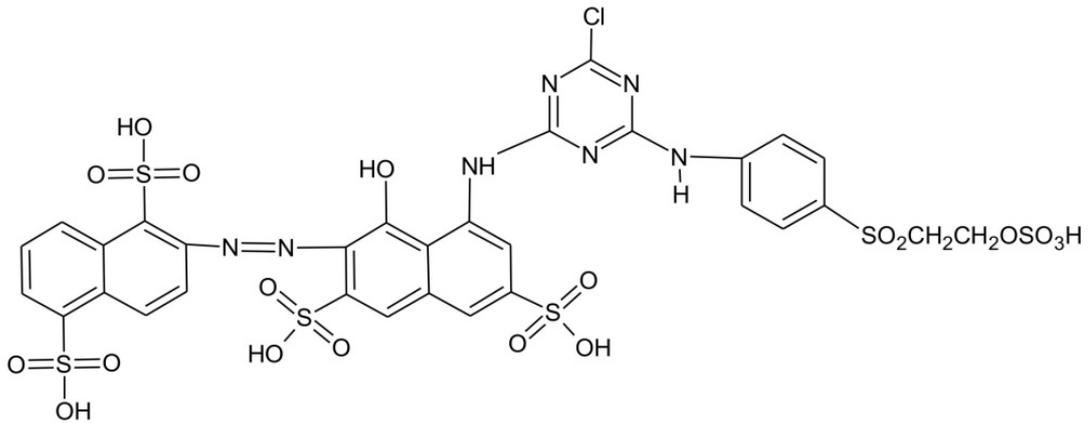


Figura 7 - Estrutura química do corante aniônico CI *Reactive Red 239*
Fonte: (LIU; CHIYOU, 2005)

4.2 DERIVATIZAÇÕES DO RESÍDUO DE ALGODÃO

4.2.1 Carboximetilação ou Síntese de CM^- -RA

A carboximetilação dos resíduos do processamento do fio de algodão foi realizada conforme descrito por Pushpamalar et al. (2006).

Os ensaios de carboximetilação foram realizados através de Planejamento Fatorial Fracionário 3^{3-1} com ponto central em triplicata, tendo como variáveis a concentração de hidróxido de sódio (NaOH), o volume de isopropanol (iPrOH) e a quantidade de ácido monocloroacético (AMCA), conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento fatorial fracionário 3^{3-1} com ponto central em triplicata para a reação de carboximetilação a partir do resíduo de algodão

Variáveis	(-)	0	(+)
NaOH (%)	10	20	30
iPrOH (mL)	0	20	40
AMCA (g)	1	2	3

O delineamento experimental resultou em nove experimentos, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Planejamento fatorial fracionário experimental para a derivatização de CM-RA

#	AMCA		iPrOH		NaOH	
CM 1	1g	(-)	0mL	(-)	10 %	(-)
CM 2	3g	(+)	20 mL	0	10 %	(-)
CM 3	2g	0	40 mL	(+)	10 %	(-)
CM 4	3g	(+)	0mL	(-)	20 %	0
CM 5.1	2g	0	20 mL	0	20 %	0
CM 5.2	2g	0	20 mL	0	20 %	0
CM 5.3	2g	0	20 mL	0	20 %	0
CM 6	1g	(-)	40 mL	(+)	20 %	0
CM 7	2g	0	0mL	(-)	30 %	(+)
CM 8	1g	(-)	20 mL	0	30 %	(+)
CM 9	3g	(+)	40 mL	(+)	30 %	(+)

Os ensaios foram conduzidos em erlenmeyers (125 mL) onde 2 g de RA foram previamente mercerizados durante 1 hora em 80 mL de NaOH mais o volume correspondente de isopropanol. Decorrido esse tempo, foi adicionado o AMCA e a reação de carboximetilação ocorreu durante o período de 1 h. Todo o procedimento foi realizado a 35 °C sob agitação de 200 rpm em agitador incubador (Gyrotory Water Bath Shaker, modelo G76). As amostras foram então filtradas a vácuo com funil de placa porosa nº 2 (40 a 100 μ m). O CM-RA foi lavado até a neutralidade do pH e em seguida liofilizado (Labconco, modelo FreeZone¹).

Adicionalmente, foram avaliadas seis amostras controle para representar a influência de cada um dos componentes no processo de obtenção de CM-RA, sendo o RA contendo os componentes isolados (H₂O, NaOH, iPrOH ou AMCA) ou ainda a mistura de dois deles (AMCA com NaOH ou iPrOH), conforme representado na Tabela 3.

Tabela 3 - Amostras controles para os experimentos de obtenção de CM⁻-RA

Controles	AMCA (g)	iPrOH(mL)	NaOH(%)	H ₂ O (mL)
RA + H ₂ O	0	0	0	80
RA + NaOH	0	0	30	0
RA + iPrOH	0	80	0	0
RA + AMCA	3	0	0	80
RA + NaOH + AMCA	3	0	30	0
RA + iPrOH + AMCA	3	80	0	0

O cálculo da concentração do NaOH tanto para os experimentos de carboximetilação quanto para dietilaminoetilação foram realizados considerando massa/volume. Neste caso, a quantidade de gramas de NaOH necessária para os experimentos foram dissolvidas em 100 mL de água de osmose reversa, sendo essa concentração apresentada neste trabalho em %.

A avaliação das perdas durante o processo de derivatização tanto para as amostras carboximetiladas, quanto para as dietilaminoetiladas foi realizada, na fração alcali-solubilizada, através da determinação de açúcares totais pelo método do fenol sulfúrico, conforme descrito por Dubois et al. (1956).

4.2.2 Dietilaminoetilação ou Síntese de DEAE⁺-RA

A derivatização com cloreto de 2-(Dietilamino)etil hidroclorado ((C₂H₅)₂NCH₂CH₂Cl·HCl) (DEAE⁺reagente) do RA foi realizada com base nas metodologias anteriormente descritas por Wong (1985) e Clarke Garegg e Roberts (1996).

Foram realizados três delineamentos experimentais. O primeiro foi feito através de Planejamento Fatorial Fracionário 3³⁻¹ com ponto central em triplicata, tendo como variáveis a concentração de NaOH, a temperatura e o tempo de reação, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Planejamento fatorial fracionário 3³⁻¹ com ponto central em triplicata para a síntese de DEAE⁺-RA

Variáveis	(-)	0	(+)
NaOH (%)	5	12,5	20
Tempo (min)	30	60	90
Temperatura (°C)	50	60	70

O delineamento experimental resultou em nove amostras, conforme descrito na Tabela 5.

Tabela 5 - Planejamento fatorial fracionário 3^{3-1} com ponto central para a derivatização do DEAE⁺-RA a partir do resíduo de algodão

#	NaOH		Tempo		Temperatura	
DEAE A	5	(-)	30	(-)	50	(-)
DEAE B	20	(+)	60	0	50	(-)
DEAE C	12,5	0	90	(+)	50	(-)
DEAE D	20	(+)	30	(-)	60	0
DEAE E.1	12,5	0	60	0	60	0
DEAE E.2	12,5	0	60	0	60	0
DEAE E.3	12,5	0	60	0	60	0
DEAE F	5	(-)	90	(+)	60	0
DEAE G	12,5	0	30	(-)	70	(+)
DEAE H	5	(-)	60	0	70	(+)
DEAE I	20	(+)	90	(+)	70	(+)

O segundo foi feito através de Planejamento Fatorial 2^2 , tendo como variáveis a concentração de NaOH e o tempo, conforme Tabela 6. A temperatura foi fixada a 70°C.

Tabela 6 - Planejamento fatorial 2^2 para a síntese de DEAE⁺-RA

Variáveis	(-)	(+)
NaOH (%)	20	30
Tempo (min)	90	120

As amostras analisadas através de planejamento fatorial são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Planejamento fatorial 2^2 para a derivatização do DEAE⁺-RA

#	NaOH		Tempo	
DEAE I	20	(-)	90	(-)
DEAE II	20	(-)	120	(+)
DEAE III	30	(+)	90	(-)
DEAE IV	30	(+)	120	(+)

A seguir, foi realizado um terceiro Planejamento Fatorial 3^2 , que apresentou como variáveis a concentração de NaOH e a quantidade de DEAE⁺reagente, como apresentando na Tabela 8. Foram fixados o tempo de reação (90 min) e a temperatura (70°C).

Os valores de DEAE⁺reagente foram escolhidos por representarem uma reação estequiométrica entre uma das três hidroxilas livres da celulose e o DEAE⁺reagente, indicando então que 100% de reação faria uma substituição de 33% das hidroxilas da celulose, sendo que 2,3 g representam uma relação estequiométrica 1:1, 2,87g uma relação 1:1,25 e 3,45 g uma relação 1:1,5. Estes valores em g, representam a estequiometria para 2 g de RA.

Tabela 8 - Planejamento fatorial 3^2 para a síntese de DEAE⁺-RA

Variáveis	(-)	0	(+)
NaOH (%)	5	12,5	20
DEAE ⁺ reagente (g)	2,3	2,87	3,45

O terceiro delineamento experimental resultou em nove amostras que são descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Planejamento fatorial 3^2 para a derivatização do DEAE⁺-RA

#	NaOH		DEAE ⁺ reagente	
DEAE 1	5	(-)	2,30	(-)
DEAE 2	5	(-)	2,87	0
DEAE 3	5	(-)	3,45	(+)
DEAE 4	12,5	0	2,30	(-)
DEAE 5.1	12,5	0	2,87	0
DEAE 5.2	12,5	0	2,87	0
DEAE 5.3	12,5	0	2,87	0
DEAE 6	12,5	0	3,45	(+)
DEAE 7	20	(+)	2,30	(-)
DEAE 8	20	(+)	2,87	0
DEAE 9	20	(+)	3,45	(+)

Os experimentos foram conduzidos em erlenmeyers (125 mL), com 2 g de RA que foram mercerizados durante 1 hora em 40 mL de NaOH nas diferentes concentrações sob temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$). Decorrido esse tempo, a temperatura foi ajustada de acordo com cada experimento e foram adicionados 2,3 g

de DEAE⁺reagente, referente à estequiometria pretendida da reação, para os dois primeiros delineamentos experimentais, e à quantidade de DEAE⁺reagente estabelecida para o terceiro planejamento fatorial, dissolvidos em 5 mL de água de osmose reversa. Todo o procedimento foi realizado sob agitação de 200 rpm em agitador incubador (Gyrotory Water Bath Shaker, modelo G76). O tempo de reação foi considerado a partir da adição do reagente principal (DEAE⁺reagente).

Adicionalmente, foram avaliadas amostras controle para representar a influência dos componentes no processo de obtenção de DEAE⁺-RA. Ao RA foram isoladamente adicionados os seguintes componentes: água e hidróxido de sódio nas concentrações de 5, 12,5 e 20 %, além da avaliação de uma amostra comercial de DEAE-celulose (Sigma) e ainda a matéria prima (fibra de algodão nativo) e o RA propriamente dito.

Ao final dos ensaios, as amostras foram filtradas a vácuo com funil de placa porosa nº 2 (40 a 100 µm). O DEAE⁺-RA foi lavado com água de osmose reversa até a neutralidade do pH e em seguida liofilizado (Labconco, modelo FreeZone¹).

4.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS DERIVATIZAÇÕES

O monitoramento da eficiência das derivatizações foi realizado através da análise da retenção de corantes estratégicos (testes em colunas de leito fixo e batelada) e também através do teste de biodegradabilidade acelerada (enzimas industriais da classe das celulases) dos materiais derivatizados.

4.3.1 Análise da Retenção de Corante

O monitoramento da eficiência da retenção de corantes estratégicos (catiônico e aniônico) nos materiais derivatizados foi realizado através de testes em colunas de leito fixo e também por batelada. Em ambos os casos, foram adicionadas soluções de corantes com concentração conhecida (500 mg.L⁻¹) e após os tratamentos a análise espectrofométrica se prestou à quantificação da parcela de

corante não captada em cada matriz. Esta análise se deu pela mensuração direta em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC) no comprimento de onda máximo de 601 nm para o corante BB 41 (corante catiônico) e 542 nm para o corante RR 239 (corante aniônico), determinados por varredura (190 a 1000 nm) das soluções.

A determinação das concentrações dos corantes (mg.L^{-1}) foi realizada através das respectivas equações da reta das curvas analíticas obtidas com concentrações variando de 1 a 40 mg.L^{-1} para o corante BB 41 ($y=45,82x$ e $R^2=0,999$) e de 1 a 70 mg.L^{-1} para o corante RR 239 ($y=22,72x$ e $R^2=0,999$) utilizando o *software* Excel. As leituras em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC) foram realizadas em cubetas de quartzo com capacidade de 1 mL. As amostras que apresentaram absorvância acima de 1,5 foram diluídas em água de osmose reversa conforme necessidade, de forma a garantir a confiabilidade dos dados.

4.3.1.1 Teste de retenção por colunas de leito fixo

O teste de retenção de colunas por leito fixo foi realizado com base na metodologia descrita por Ansari et al. (2012).

O ensaio foi realizado em pequena escala utilizando colunas de polietileno transparentes de 0,7 cm de diâmetro interno e 8,9 cm de comprimento. Elas foram empacotadas com 100 mg de material derivatizado e os controles conforme representado na Figura 8.

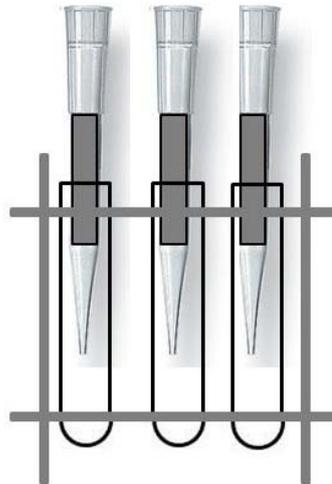


Figura 8 - Esquema do teste de retenção de corantes em colunas de leito fixo em pequena escala

Uma solução de corante com concentração pré-determinada (500 mg.L^{-1}) e valor de pH 6,80 (pH original para os dois corantes utilizados) foi passada através das colunas em fluxo livre, mediante adições sequenciais de 1 mL. A solução eluída das colunas foi coletada a cada mL para análise da concentração de corante remanescente através de espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC). A capacidade de retenção da coluna foi estimada considerando o primeiro mL de eluato em que o corante começou a ser detectado visualmente e em seguida confirmado pelo equipamento.

4.3.1.2 Teste de retenção do corante em batelada

A determinação da retenção de corante por parte das matrizes catiônicas e aniônicas em batelada foi realizada conforme descrito anteriormente por Ansari et. al (2012) e Jiang et. al (2012).

Os testes foram realizados em frascos de vidro do tipo “Penicilina” (capacidade para 20 mL), utilizando uma quantidade fixa da matriz captadora (0,05 g), em triplicata, que foram agitados a 160 rpm em agitador-incubador (Gyrotory Water Bath Shaker, modelo G76), numa solução aquosa de corante (10 mL) na concentração de 500 mg.L^{-1} a pH 6,80 (pH original dos corantes BB 41 e RR 239), à

25 °C por 24 h para garantir o equilíbrio de reação. Ao fim do período estabelecido, amostras do sobrenadante foram recolhidas e analisadas em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC) quanto à concentração residual (não retida) de corante.

A quantidade de corante retida pelo material derivatizado quando em equilíbrio (q_e) foi calculada utilizando a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{P} \quad 1$$

onde, C_i é a concentração inicial do corante (mg.L^{-1}), C_e é concentração final do corante após a retenção (mg.L^{-1}) quando o sistema está em equilíbrio, V é o volume (L) da solução experimental e P é o peso (g) do adsorvente. O resultado de q_e é expresso em mg.g^{-1}

4.3.2 Teste de Biodegradabilidade Acelerada

Para o teste de biodegradabilidade acelerada dos resíduos de algodão derivatizados foram feitas incubações com as enzimas celulase – endoglucanases e celobiohidrolases I e II (Cellic CTec 2 – VCNI0008) de *Trichoderma reesei* e β -glucosidade de *Aspergillus niger* (NS 50010 – DCN00213), fornecidas pela empresa Novozymes Latin America Ltda, de Araucária/PR, seguindo a metodologia já descrita (TIBONI et al., 2012).

As hidrólises foram realizadas com 100 mg de amostra (controles e derivatizadas) em solução de citrato sódico (50 mM pH 5,0) q.s.p 5 mL em frasco de vidro com tampa (capacidade para 20 mL), em agitador-incubador na velocidade 4, ou seja, 160 rpm (Gyrotory Water Bath Shaker – G76) por até 72 h (conforme tempo recomendado pelo fornecedor das enzimas) utilizando $2 \mu\text{L.mL}^{-1}$ de solução enzimática. Foram realizadas coletas de 600 μL nos tempos de 2, 24, 48 e 72 h para a análise dos açúcares redutores liberados.

Os resultados foram expressos em porcentagens de sacarificação nos incubados através do método de DNS (MILLER, 1959), descrito no item 4.3.2.1.

Todos os testes foram comparados com papel de filtro (PF) Whatman n.1, obtido no comércio de produtos químicos e para laboratório, que é composto exclusivamente por celulose vegetal após processo químico para remoção de outros ligantes e branqueamento do papel.

4.3.2.1 Determinação dos açúcares redutores

A determinação dos açúcares redutores foi realizada pelo método do ácido dinitrosalicílico (DNS) (MILLER, 1959). Os açúcares reduzem o reagente DNS na presença de hidróxido de sódio, para o composto 3-amino-5-nitrosalicílico, um produto de cor laranja-avermelhado, que pode ser facilmente mensurado em 540 nm.

Para realizar esse ensaio, primeiro foi necessário preparar o reagente a base de ácido 3,5-dinitrosalicílico, tartarato duplo de sódio e potássio e hidróxido de sódio, conforme consta na Tabela 10. As frações A e B foram levadas ao aquecimento separadamente até completa solubilização dos sais. Após a solubilização, as duas frações foram homogeneizadas e o volume acertado com água destilada para 500 mL de solução final. O teste tem uma faixa de detecção de 0,05 – 0,8 mg de açúcar redutor por amostra. A redução do reagente DNS ocorre a quente.

Tabela 10 - Composição reagente dinitrosalicílico (DNS)

A	Ác. 3,5-Dinitrosalicílico	5 g
	Solução NaOH 2M	100 mL
B	Tartarato duplo de Sódio e Potássio	150 mL
	H ₂ O destilada	300 mL

NOTA: O volume final deve ser completado para 500 mL

As amostras foram preparadas em triplicatas contendo de 0,05-0,8 mg de açúcar redutor em água de osmose reversa q.s.p 750 µL. A seguir, foram adicionados 500 µL do reagente DNS e levados a fervura em banho-maria durante 5

min. Decorrido este tempo, foram adicionados 3,75 mL de água de osmose reversa e após o resfriamento, foram realizadas as leituras em espectrofotômetro (Shimadzu UV-1650 PC) em 540 nm. O equipamento foi calibrado com uma amostra contendo apenas água e reagente DNS, processada da mesma forma que as demais amostras.

Os cálculos das quantidades de açúcar redutor (mg.amostra^{-1}) foram realizados através das equações da reta das curvas analíticas ($y=1,224x$ e $R^2=0,997$ para o CM^- -RA e $y=1,195x$ e $R^2=0,997$ para o DEAE^+ -RA) contendo seis pontos em triplicata, obtidas a partir de uma solução padrão de glucose na concentração de 2 mg.mL^{-1} em água de osmose reversa, através do *software* Excel.

4.4 AVALIAÇÃO DAS MELHORES MATRIZES OBTIDAS (CM^- -RA E DEAE^+ -RA)

As melhores matrizes obtidas de CM^- -RA e DEAE^+ -RA foram utilizadas nos testes para análise da influência da concentração inicial de corante, do tempo de contato para atingir o equilíbrio de retenção da presença de diferentes concentrações de cloreto de sódio nas soluções de corantes, além da biodegradabilidade acelerada dessas matrizes após retenção dos corantes.

4.4.1 Efeito da Concentração Inicial dos Corantes e do Tempo de Contato

A determinação do efeito da concentração inicial na retenção de corante por parte das matrizes selecionadas (catiônica e aniônica) foi realizada em batelada conforme descrito no item 4.3.1.2.

Foram utilizadas três diferentes concentrações, 100, 250 e 500 mg.L^{-1} dos corantes BB41 para a matriz aniônica e RR239 para a matriz catiônica.

Alíquotas do sobrenadante foram coletadas nos tempos 30, 60, 120, 180, 240, 300, 960, 1200 e 1440 min, para avaliar o tempo necessário para que ocorresse o equilíbrio na remoção dos corantes.

A determinação das concentrações dos corantes (mg.L^{-1}) foi realizada através das respectivas equações da reta das curvas analíticas conforme descrito no item 4.3.1 e a quantidade de corante retido foi determinada através da equação 1 (pag. 48).

4.4.2 Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio

O teste para avaliar a influência de sais na retenção de corante, considerando diferentes concentrações de NaCl, foi realizado em batelada, conforme descrito no item 4.3.1.2, porém considerando o tempo de contato de 6 h.

Foram adicionados aos corantes soluções de 0, 1, 10, 50 e 100 mM de NaCl, para um volume final de 10 mL utilizados nos ensaios.

A determinação da concentração dos corantes (mg.L^{-1}) foi realizada conforme descrito no item 4.3.1 e a quantidade de corante retido foi determinada através da equação 1 (pag. 49).

4.4.3 Ensaio de Biodegradabilidade Acelerada Após Teste em Batelada

Após o ensaio em batelada (4.3.1.2) as matrizes derivatizadas foram lavadas com água de osmose reversa para retirada do excesso de corante livre e em seguida foram liofilizadas.

As incubações com enzimas celulolíticas foram realizadas conforme descrito no item 4.3.2, sendo acrescentadas de duas amostras controle (RA e Whatman) e das amostras derivatizadas após retenção de corantes contendo apenas o tampão citrato sódico (sem a adição de enzimas), que foram utilizadas como controle na análise colorimétrica.

Foram analisadas as quantidades de açúcar redutor pelo método de DNS (item 4.3.2.1) e a liberação de corante (item 4.3.1) nos tempos: 0, 24, 48 e 72 h.

4.4.4 Análise dos Hidrolisados por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A partir dos hidrolisados das melhores matrizes, catiônica e aniônica, após incubação com as enzimas celulolíticas (item 4.3.2) num tempo total de 82 h, foram realizadas análises de açúcares (glucose e outros celo-oligossacarídeos) por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) utilizando cromatoplasmas de sílica gel 60 (Merck), fase móvel isopropanol: acetato de etila: água (7:1:2). Como agente revelador foi utilizado uma solução 0,5 % de orcinol sulfúrico (5 % de H₂SO₄ em metanol) com aquecimento até o aparecimento de manchas violáceas a negras.

Para as amostra de corante, o perfil cromatográfico foi analisador por Cromatografia em Camada Delgada (CCD) utilizando cromatoplasmas de sílica gel 60 (Merck), onde foram realizadas três corridas sequenciais progressivas, sendo a primeira até 1/3 da cromatoplasma, a segunda até 2/3 e a terceira até completar a corrida. As fases móveis foram clorofórmio : metanol : acetato de etila : ácido acético : água nas proporções 12 : 4 : 1 : 0,2 : 0,2 na primeira corrida, 12 : 6 : 0 : 2 : 0,3 na segunda e 12 : 12 : 0 : 2 : 0,3 na final.

4.4.5 Avaliação Preliminar da Regeneração das Matrizes Derivatizadas

A regeneração das matrizes foi avaliada após a eluição dos corantes no ensaio de coluna, conforme item 4.3.1.1, até a saturação. Em seguida foram lavadas com água de osmose reversa para remoção do corante livre.

Uma solução de 0,1 M de HCl foi eluída pela coluna de CM⁻-RA, seguida de uma solução de NaOH 0,1 M e de uma contendo NaOH 1 M. Para a amostra DEAE⁺-RA procedeu-se da mesma maneira, todavia a eluição sequencial ocorreu em ordem inversa, ou seja, NaOH 0,1M, seguido de HCl 0,1M e finalmente HCl 1M. O sistema de regeneração seguiu o protocolo preconizado pelos fabricantes de CMC e DEAE-Cellulose.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os parâmetros estudados foram analisados pelo teste de Kolmogorov-Smirnov para avaliar a normalidade da distribuição dos dados, que estão apresentados na forma de média \pm desvio padrão. As diferenças foram testadas pelos testes t de Student bicaudal, ANOVA e teste de Tukey. A associação linear das variáveis foi avaliada pelo teste de correlação de Pearson. Valores de $p < 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos. Todos os dados foram analisados utilizando o programa Statistica (Statsoft Inc. USA).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As perdas geradas no processo de derivatização do resíduo do algodão foram determinadas através da análise de açúcares totais na fração líquida após modificação química e verificou-se que todas as amostras, tanto as carboximetiladas quanto às dietilaminoetiladas, apresentaram perdas menores que 4 %. Quando comparado a outros ligno(hemi)celulósicos, o resíduo de algodão apresentou melhor aproveitamento de material, visto que as frações lignina e hemicelulose são parcial ou totalmente solubilizadas se introduzidas em meio reacional com álcali concentrado, com perdas que podem ultrapassar 30 % (O'SULLIVAN, 1997).

5.1 CARBOXIMETILAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ALGODÃO

Após o processamento das matrizes derivatizadas foi possível identificar diferenças visuais entre as amostras, onde aquelas obtidas com a maior concentração de NaOH apresentaram-se mais compactas que as demais. A Figura 9 apresenta o aspecto geral das matrizes e os controles utilizados nas respostas avaliadas.

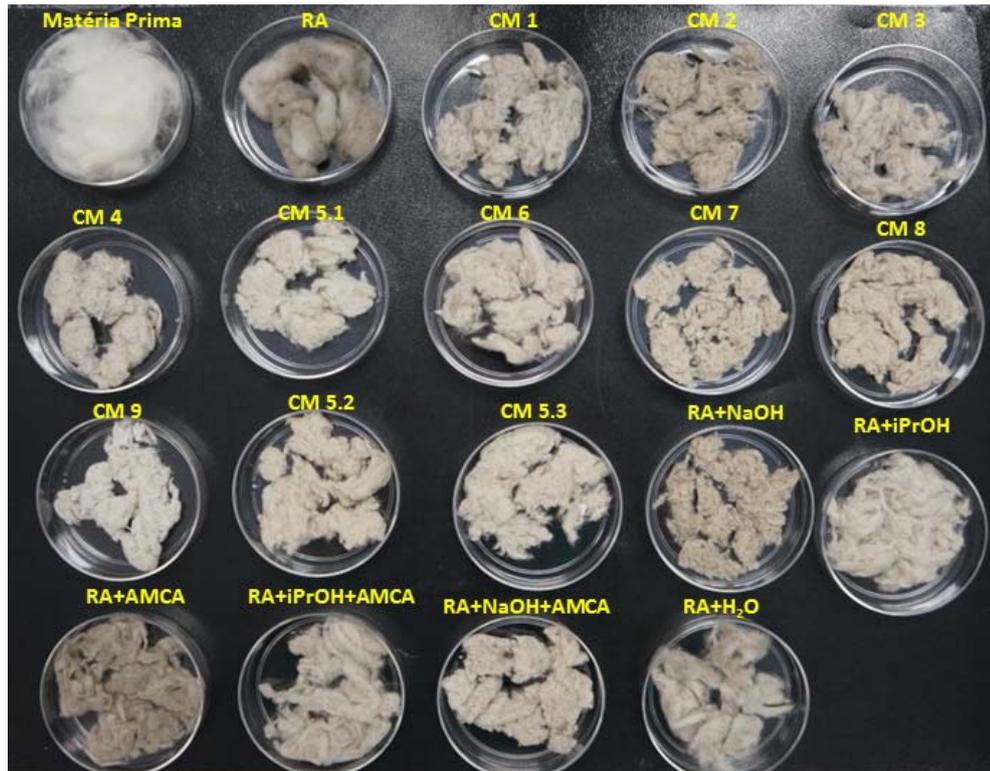


Figura 9 - Aspecto geral das matrizes carboximetiladas e seus controles

5.1.1 Ensaio de Retenção de Corante

5.1.1.1 Teste de retenção por colunas de leito fixo

Para o teste de retenção do corante *BB 41* na concentração de 500 mg.L^{-1} , além das amostras do planejamento (CM 1 a 9) e das seis amostras controle, foram avaliadas outras três amostras que não passaram por nenhum processo de tratamento, a matéria prima (fibra de algodão nativo), o RA e uma amostra comercial de CMC (Sigma). Dentre os controles, as amostras “matéria-prima” do algodão e “RA + iPrOH +AMCA” não apresentaram fluxo colunar e portanto não foram incluídas no gráfico (Figura 10).

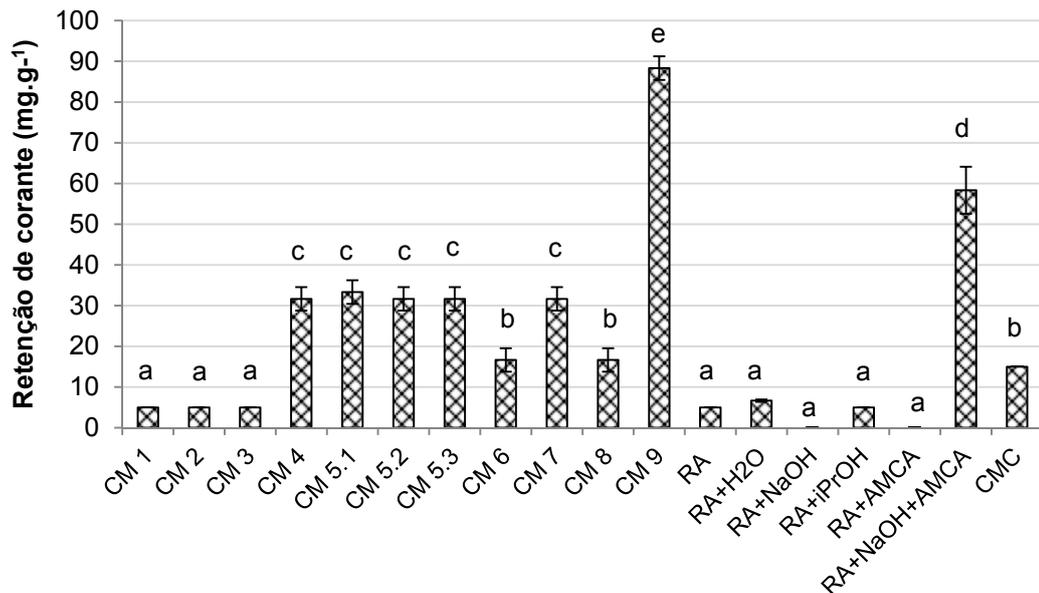


Figura 10 - Retenção do corante BB 41 nas colunas de CM-RA e controles
NOTA: Os controles matéria-prima e o RA + iPrOH +AMCA não apresentaram fluxo colunar. As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

Através do teste de Tukey, as amostras de resíduo de algodão (RA) foram divididas em cinco diferentes grupos, sendo que as três primeiras (CM 1 a 3), ou seja, aquelas que se originaram da menor concentração de hidróxido de sódio (10 %) apresentaram similaridade com as controles “RA”, “RA + H₂O”, “RA + NaOH”, “RA + iPrOH” e “RA + AMCA” nas quais o pré-tratamento não envolveu reação química catalisada completa, demonstrando que elas possuem uma capacidade ínfima de reter o corante catiônico *BB 41*, pois os valores ficaram entre 0 e 6,67 mg.g⁻¹ de corante retido. Já as amostras CM 6 e 8 apresentaram similaridade entre si, sendo que as mesmas foram obtidas a partir da menor concentração de AMCA no processo (1g) e apresentaram baixa capacidade de retenção do corante (16,67 mg.g⁻¹), semelhante à CMC utilizada como controle (15 mg.g⁻¹). As amostras CM 4, CM 5 (ponto central e triplicata) e CM 7 apresentaram retenção intermediária (média de 32 mg.g⁻¹), ainda assim, 2,1 vezes maior que a CMC. A amostra com maior capacidade de retenção do corante em colunas foi a CM 9, que apresentou um valor de 88,33 mg.g⁻¹. Ela foi obtida utilizando os reagentes nos níveis máximos, ou seja, 3 g de AMCA, 40 mL de isopropanol e 80 mL de uma solução a 30 % de NaOH num volume total reacional de ~125 mL para a anionização de 2 g de RA.

Quando a amostra CM 9 (a que foi aditivada de isopropanol na reação) foi comparada com a controle “RA + NaOH + AMCA” (que apresentou um valor de 58,33 mg.g⁻¹ de retenção de corante), foi verificado o aumento de 1,5 vezes na retenção de corante, contudo, deve-se considerar o custo da adição deste solvente, tanto para produção quanto para descarte ou regeneração, e da restrição de ordem ambiental, visto que este pode apresentar certa toxicidade podendo causar danos à fauna e flora aquática, além de ser inflamável. Ambas as amostras, CM 9 e “RA + NaOH + AMCA”, apresentaram valores de retenção superiores à CMC de 5,9 e 3,9 vezes, respectivamente.

Na análise do planejamento fatorial das amostras CM 1 a 9, a resposta em mg.g⁻¹ do corante BB 41 retido em colunas com o material carboximetilado obteve correlação de R² = 0,97 e R-Ajustado = 0,96 para o modelo linear. A ANOVA (Tabela 11) não foi significativa para a interação secundária entre o iPrOH e o AMCA (2*3). Para as demais variáveis, ou seja, as interações entre a concentração de NaOH e a quantidade de iPrOH (1*2) e entre o NaOH e o AMCA (1*3), bem como para as variáveis isoladas, a significância foi confirmada com valores de F_{1,24} > 5,72 (p<0,0001).

Tabela 11 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3³⁻¹ para a obtenção do CM⁻RA para a resposta de retenção do corante BB 41 nos ensaios em colunas

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) NaOH (%)	7401,39	1	7401,39	1278,96	0,0000
(2) iPrOH (mL)	868,06	1	868,06	150,00	0,0000
(3) AMCA (g)	3755,56	1	3755,56	648,96	0,0000
1*2	355,56	1	355,56	61,44	0,0000
1*3	1605,56	1	1605,56	277,44	0,0000
2*3	5,56	1	5,56	0,96	0,3370
Falta de Ajuste	341,41	2	170,71	29,50	0,0000
Erro Puro	138,89	24	5,79		
Total SQ	16796,97	32			

A significância dos efeitos foi calculada a partir do erro padrão dos efeitos de primeira (1,13) e de segunda ordem (1,70), multiplicado pelo valor de t_{tab0,95,24} = 2,064 resultando no valores de 2,33 e 3,51 mg.g⁻¹, respectivamente. A partir disto observou-se que o efeito mais importante para o aumento da retenção de corante foi a concentração de NaOH que acresceu a retenção de corante em 40,56 mg.g⁻¹ quando variou da menor para a maior concentração. O NaOH é um agente

catalisador, que promove o rearranjo da cadeia da celulose, reorganizando as ligações de hidrogênio inter-moleculares e, como consequência, melhor disponibilizando as hidroxilas livres da celulose (O'SULLIVAN, 1997), facilitando a introdução do grupo carboxílico. Neste processo, a celulose do tipo 1 (cadeias polissacarídeas paralelas) é transformada em celulose tipo 2 (cadeias antiparalelas, portanto alterando drasticamente a arquitetura nativa da celulose (PÉREZ; SAMAIN, 2010)).

A concentração do AMCA foi o segundo efeito mais significativo, seguido pela interação entre AMCA e NaOH, sendo que o aumento na retenção de corante foi de 28,89 e 28,33 mg.g⁻¹, respectivamente, quando estes passam do nível (-) para o (+). Quanto maior a quantidade de AMCA, maior a substituição das hidroxilas da celulose, implicando em maior retenção de corante. No entanto, quando o grau de substituição é superior a 0,4, o material se torna hidrossolúvel (HEYDARZADEH; NAJAFPOUR; NAZARI-MOGHADDAM, 2009), o que não é desejado neste projeto, sendo que a quantidade máxima de AMCA utilizada foi suficiente, teoricamente, para a substituição de apenas um dos três grupos hidroxila disponíveis.

Na Figura 11, a comparação do gráfico da direita com os dois que antecedem (central e esquerda), reforça a interpretação dos efeitos predominantes da concentração de NaOH (catalisador) e do reagente principal (AMCA) já que a influência da adição de iPrOH não se revela nos experimentos do centro e esquerda mesmo no caso de carga máxima de AMCA (3 g), pois o NaOH, em ambos os casos foi ainda limitante.

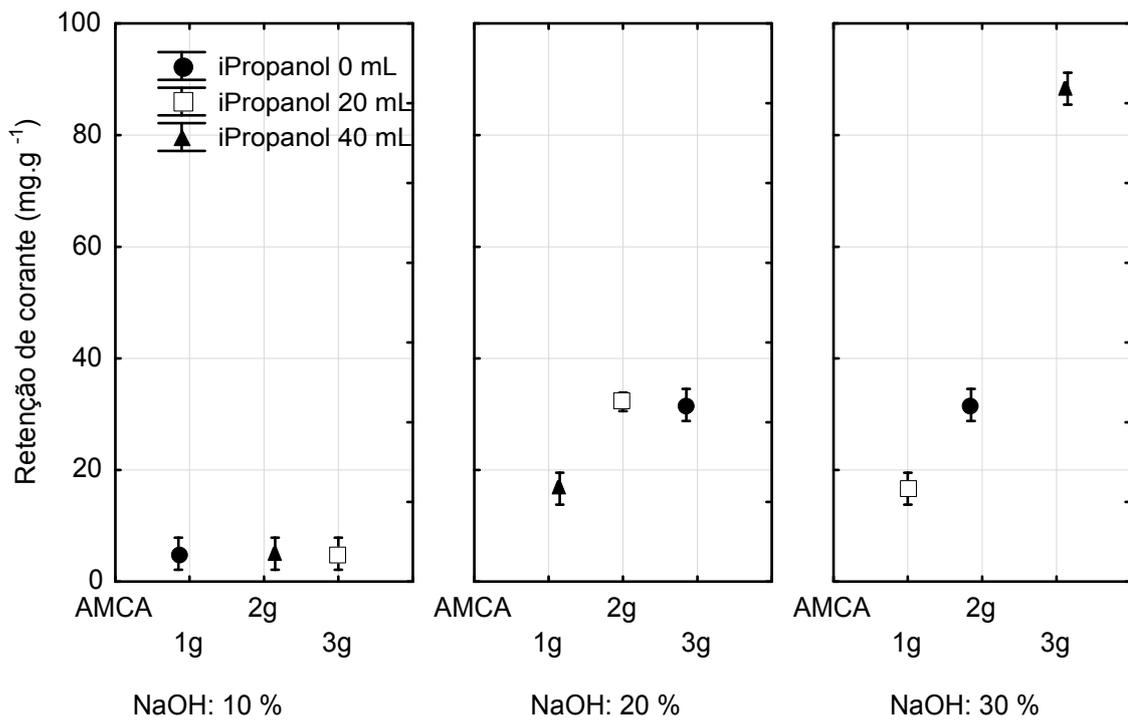


Figura 11 - Gráfico das médias de retenção do corante BB 41 em matrizes de CM-RA nos ensaios em colunas

Através do modelo linear plotado com auxílio do software Statistica, fixando os maiores níveis (+) de AMCA em 3 g e o NaOH em 30 %, percebe-se mais claramente na Figura 12 o efeito específico do iPrOH na resposta. A variação de 0 até 40 mL de iPrOH eleva 1,5 vezes a resposta de retenção de corante, ou seja, o valor retido passa de 61,41 para 90,30 mg.g^{-1} .

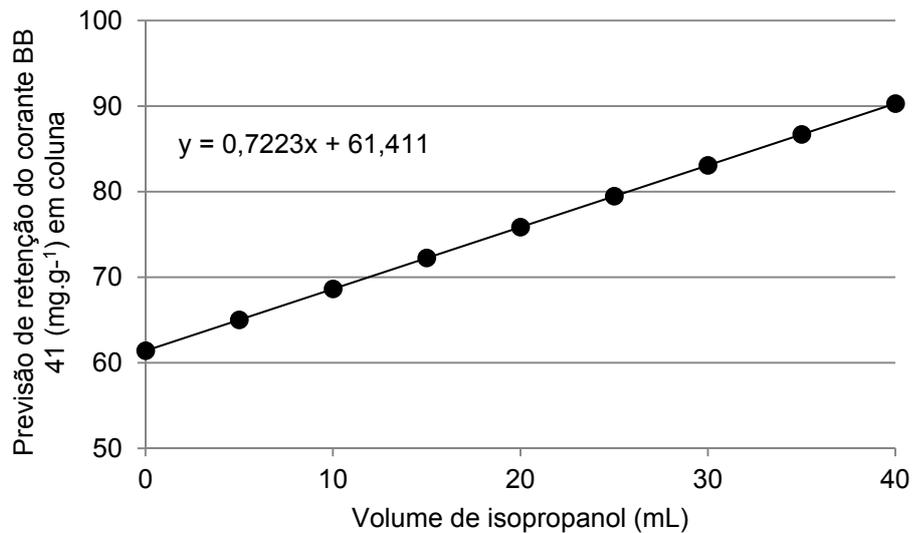


Figura 12- Avaliação do efeito da adição de isopropanol na retenção do corante BB 41 em colunas com matrizes carboximetiladas

O papel do solvente na reação de carboximetilação é proporcionar miscibilidade e acessibilidade do reagente eterificante para os centros de reação da cadeia de celulose, reduzindo a possibilidade de uma reação secundária para formação de glicolato, um subproduto da síntese de CMC (TIJSEN et al., 2001).

Outros solventes também são utilizados na carboximetilação, contudo, a eficiência da reação é maior quando a polaridade dos solventes diminui (PUSHPAMALAR et al., 2006).

Quando analisado o custo de produção de material derivatizado suficiente para reter 1 g de corante, verifica-se que a adição do solvente isopropanol não é justificada, apesar do aumento na retenção em 1,5 vezes quando o considerado o mesmo valor de massa, conforme apresentado na Tabela 12. O custo do RA não foi considerado nos cálculos devido ser um resíduo desprovido de valor econômico e gerado em abundância na indústria têxtil.

Tabela 12 - Análise de custo para produção de matriz carboximetilada para as amostras do delineamento experimental e uma amostra controle

Amostras	Quantidade de matriz necessária para reter 1 g de corante (g)	Custo para reter 1 g de corante
CM 1	200	R\$ 26,62
CM 2	200	R\$ 109,22
CM 3	200	R\$ 130,92
CM 4	32	R\$ 11,61
CM 5	30	R\$ 14,29
CM 6	60	R\$ 35,08
CM 7	32	R\$ 9,40
CM 8	60	R\$ 24,38
CM 9	11	R\$ 9,28
RA+NaOH+AMCA	17	R\$ 6,84

NOTA: Reagentes considerados na análise de custo: NaOH (1 kg – R\$ 7,90 – Vetec), AMCA (1 kg – R\$ 203,00 – Sigma), iPrOH (1 L – R\$ 21,00 – Vetec). Cotação dos reagentes realizada em jan/2014.

Para a retenção de 1 g de corante com a matriz que utiliza o isopropanol (CM 9) são necessários 11 g do material derivatizado a um custo de R\$ 9,28. Já para a retenção da mesma quantidade de corante pela amostra RA + NaOH + AMCA, sem o uso do isopropanol, são utilizados 17 g, mas com um custo bem abaixo R\$ 6,64, ou seja, ocorre uma redução de 28,45 % no custo de produção para a remoção de 1 g de corante quando a matriz derivatizante é preparada sem a adição do isopropanol. Além do incremento no custo de produção, a adição de isopropanol pode elevar os gastos com descarte deste material ou mesmo com sua recuperação, e ainda ser um agravante ambiental devido à sua inflamabilidade e capacidade de causar danos à flora e à fauna, o que desfavorece sua utilização.

5.1.1.2 Teste de retenção de corante em batelada

O teste de retenção do corante catiônico BB 41 em batelada também foi analisado na concentração de 500 mg.L⁻¹ comparativamente com duas das amostras controle (RA + NaOH + AMCA e CMC), conforme mostrado na Figura 13.

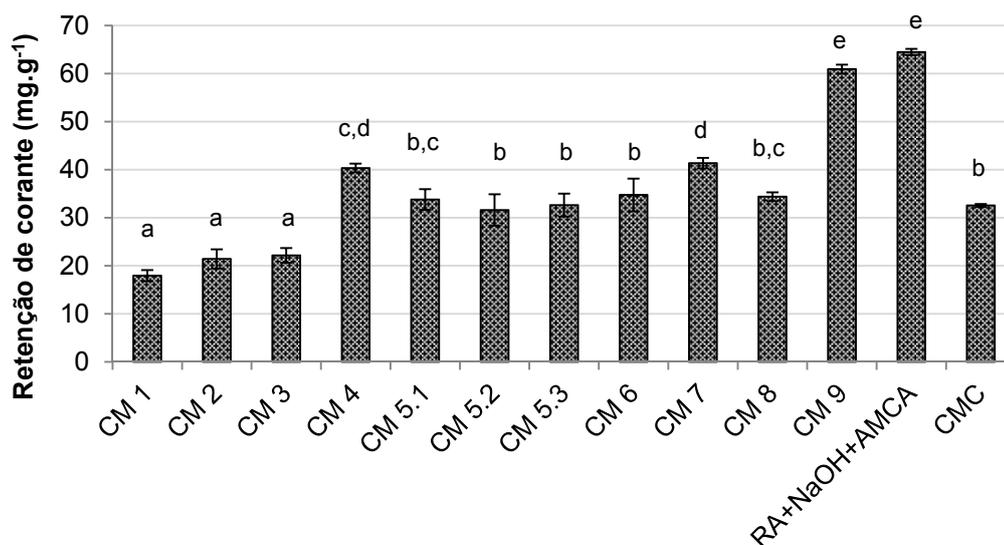


Figura 13 - Retenção do corante BB 41 para os ensaios em batelada das matrizes de CM⁻RA
NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento

A partir da análise estatística foi verificada a existência de diferença entre as amostras. As matrizes CM 1 a 3 apresentaram os menores valores na retenção do corante BB 41 (média de 20,51 mg.g⁻¹) e são justamente aquelas com as menores concentrações de NaOH no planejamento, repetindo o observado no teste de retenção em leito fixo. Nas amostras que apresentaram retenção intermediária, CM 4 a 8, os valores variaram de 31,62 a 41,36 mg.g⁻¹. Já a amostra CM 9, oriunda das maiores quantidades dos reagentes (AMCA = 3g, iPrOH = 40 mL e NaOH = 30 %), apresentou o valor mais elevado de retenção, igual a 60,93 mg.g⁻¹, ou seja, 3 vezes maior que quando usa-se menor concentração de NaOH, demonstrando assim a importância dos reagentes no processo de carboximetilação. Comparada com a sua versão mais simplificada “RA+NaOH+AMCA” (obtida na ausência de isopropanol) reteve valor aproximado (64,50 mg.g⁻¹) (Figura 14), não havendo diferença significativa e confirmando a não necessidade do aditivo isopropanol (questão de custo adicional e agravamento ambiental) quando objetiva-se o uso do derivatizado para remediação ambiental. Outros autores sugerem o uso do isopropanol para a máxima capacidade de carboximetilação (as três hidroxilas da celulose), sendo que este solvente demonstrou melhor desempenho quando comparado a outros solventes (e.g. metanol, etanol, n-butanol, acetona, dimetilformamida, DMSO – dimetilsulfóxido) (TIJSEN et al., 2001; PUSH-PAMALAR et al., 2006). O desempenho

da CMC em batelada ficou muito aquém ($32,56 \text{ mg.g}^{-1}$) dos melhores resultados com CM-RA ($64,50 \text{ mg.g}^{-1}$), ou seja, 2 vezes menor.



Figura 14 - Retenção do corante BB 41 (concentração inicial de 500 mg.L^{-1}) pela matriz RA + NaOH + AMCA após o ensaio em batelada
NOTA: À esquerda frasco contendo solução de corante mais a amostra de RA + NaOH + AMCA e à direita solução de corante na concentração de 500 mg.L^{-1} .

Outras matrizes já foram utilizadas para a remoção do corante BB 41, como exemplo o xisto betuminoso. Quando os autores variaram a temperatura de 25 para $50 \text{ }^\circ\text{C}$ em experimentos em batelada, houve um aumento na retenção de 55 para 118 mg.g^{-1} (MÜFTÜOĞLU et al., 2003). Também foi avaliada a torta ou farelo de semente de linho cujo melhor resultado foi de 573 mg.g^{-1} (LIVERSIDGE et al., 1997). Para isto, certamente, a presença no material ligno(hemi)celulósico nativo de triacilgliceróis residuais do tipo PUFA (*Poly Unsaturated Fatty Acids*) deve ter contribuído significativamente para tal desempenho, já que o corante tem na estrutura contribuição de grupos hidrofóbicos e, portanto, muito afins de tais lipídeos residuais. Resíduos de tecido de algodão preparados com altas concentrações de grupos carboxila, também foram avaliados na remoção de corantes e retiveram $185,63 \text{ mg.g}^{-1}$ e $118,21 \text{ mg.g}^{-1}$ dos corantes azul de metileno e e rodamina 6G, respectivamente (TIAN et al., 2014).

O comparativo entre retenção do corante em coluna vs batelada foi avaliado através do teste t de Student (Tabela 13). O método de batelada revelou-se mais eficiente para sete das matrizes avaliadas (CM 1 a 4 e CM 6 a 8) e ainda para o controle de CMC, onde a retenção ascendeu de $15,00 \text{ mg.g}^{-1}$ para $32,56 \text{ mg.g}^{-1}$. Para as matrizes CM 5.1 a 5.3 e o controle "RA+NaOH+AMCA" não houve diferença

estatística entre os valores, sendo este último, 2 vezes mais eficiente que o produto comercial.

Tabela 13 - Comparativo da retenção de corante pelos métodos de coluna e batelada

#	Retenção de corante (mg.g ⁻¹)	
	Coluna	Batelada
CM 1	5,00 ^a	17,94 ^b
CM 2	5,00 ^a	21,43 ^b
CM 3	5,00 ^a	22,16 ^b
CM 4	31,67 ^a	40,35 ^b
CM 5.1	33,33 ^a	33,80 ^a
CM 5.2	31,67 ^a	31,62 ^a
CM 5.3	31,67 ^a	32,63 ^a
CM 6	16,67 ^a	34,74 ^b
CM 7	31,67 ^a	41,36 ^b
CM 8	16,67 ^a	34,38 ^b
CM 9	88,33 ^a	60,93 ^b
Nativo	5,00 ^a	19,41 ^b
RA + NaOH	0,00 ^a	21,05 ^b
RA + NaOH + AMCA	58,33 ^a	64,50 ^a
CMC	15,00 ^a	32,56 ^b

NOTA: As letras diferentes nas linhas representam diferença estatística determinada pelo teste t de Student

A variação entre coluna e batelada provavelmente se deve ao tempo de contato insuficiente entre as moléculas de corante e a matriz derivatizada no sistema de colunas, sendo que em batelada o acesso aos sítios de ligação é superior devido ao maior tempo de exposição. Essa diferença também pode ser atribuída à canalização do eluente pela coluna. Resultados semelhantes foram encontrados por Tan, Ahmad e Hameed (2008) e Sadaf e Bhatti (2013, *in press*) no estudo da remoção de corante utilizando casca de amendoim e carvão ativado de resíduo da extração de óleo de palma.

Analisando o planejamento fatorial do experimento em batelada utilizando o corante BB 41 com o material derivatizado (CM⁻RA), a correlação linear obtida foi de $R^2 = 0,97$ e R-Ajustado = 0,96. A ANOVA foi significativa para todas as interações secundárias e também para as variáveis isoladas, confirmada com valores de $F_{1,24} > 5,72$, com destaque para a variável concentração de hidróxido de sódio que apresentou um valor de $F=522,34$ bem acima das demais variáveis e interações, conforme representado na Tabela 14. Quanto maior o valor de F, mais significativo

foi a diferença entre as respostas obtidas quando varia-se a concentração de NaOH do nível (-) para o (+).

Tabela 14 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3^{3-1} para a obtenção de CM⁻RA analisando a retenção do corante BB 41 nos ensaios em batelada

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) NaOH (%)	2906,30	1	2906,30	522,34	0,0000
(2) iPrOH (mL)	137,56	1	137,56	24,72	0,0000
(3) AMCA (g)	777,35	1	777,35	139,71	0,0000
1*2	38,74	1	38,74	6,96	0,0144
1*3	293,43	1	293,43	52,74	0,0000
2*3	40,03	1	40,03	7,20	0,0130
Falta de Ajuste	12,78	2	6,39	1,15	0,3338
Erro Puro	133,54	24	5,56		
Total SQ	4464,12	32			

Para os efeitos, a significância foi calculada a partir do erro padrão de primeira (1,11) e de segunda ordem (1,67) multiplicado pelo valor de $t_{tab0,95,24} = 2,064$ resultando no valores de 2,29 e 3,45 mg.g^{-1} , respectivamente.

Com base nisso, observou-se que todas as variáveis foram significativas (Figura 15), sendo que o mais importante para o aumento da retenção de corante nos experimentos em batelada, assim como ocorreu no estudo em coluna, foi a concentração de NaOH, que eleva em 25,41 mg.g^{-1} a retenção de corante quando varia do nível (-) para o (+). Já a interação entre isopropanol e AMCA (2*3), foi o único efeito apresentado que diminui a retenção de corante quando passa da menor para a maior concentração.

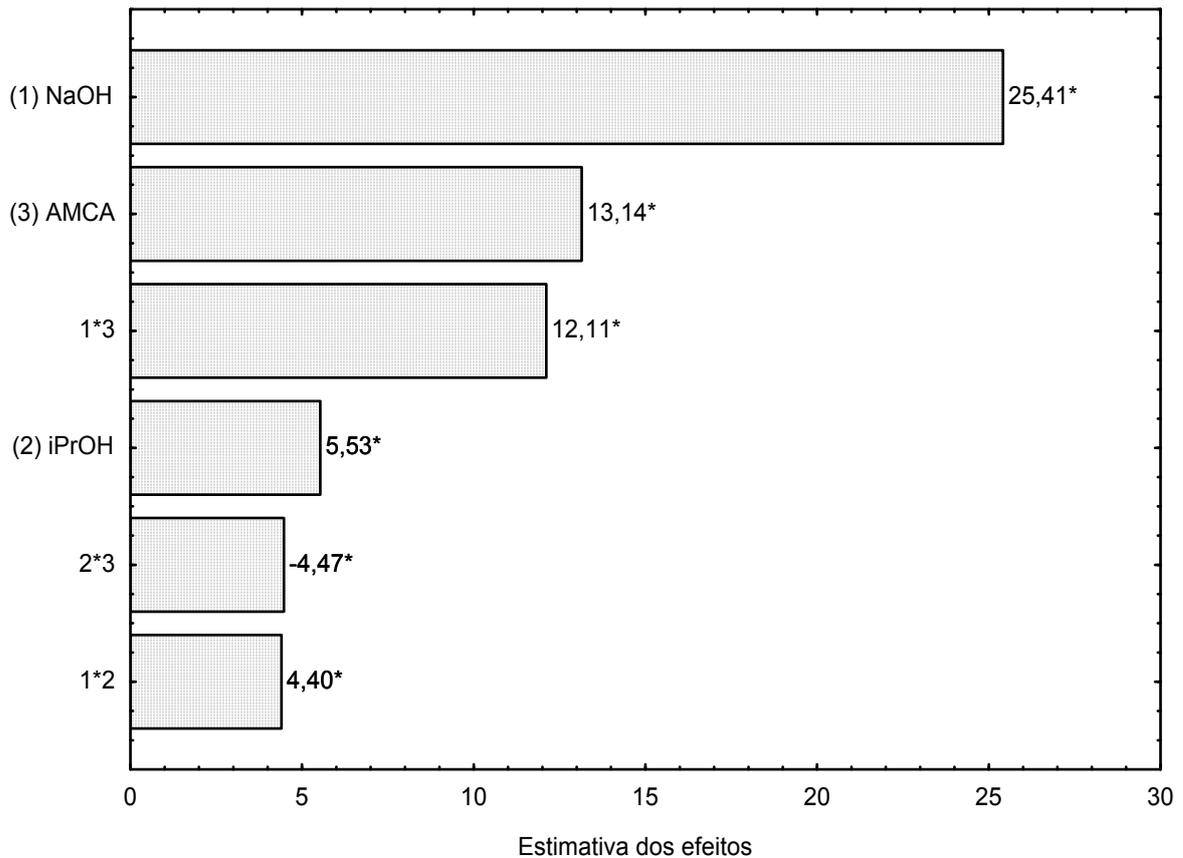


Figura 15 - Estimativa dos efeitos para resposta retenção do corante BB 41 nas matrizes de CM-RA nos ensaios em batelada

NOTA: Os asteriscos indicam os valores significativos estatisticamente (acima de 2,29 e 3,45 para os efeitos primários e secundários, respectivamente).

Com relação à superfície de resposta obtida para as variáveis AMCA e NaOH, fixando o isopropanol para 0 mL percebe-se a necessidade da alta concentração dos dois reativos para a aumento da resposta, conforme mostrado na Figura 16.

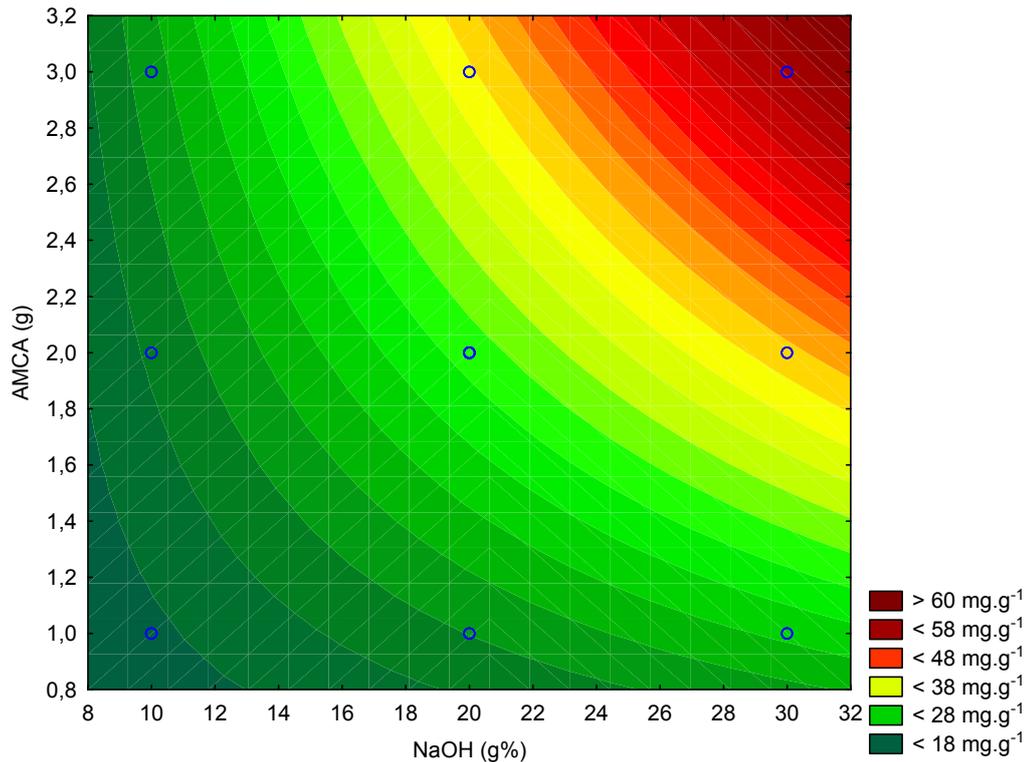


Figura 16 - Superfície de resposta para retenção de corante BB 41 em CM-RA nos ensaios em batelada

Cabe realçar que no confronto com a literatura de uso de outros modelos ligno(hemi)celulósicos nativos, a captação do corante têxtil catiônico *Basic Blue 9*, por exemplo (Figura 17), obteve valores como 20,35, 20,8 e 59,17 mg.g^{-1} de matriz nativa (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002; FERRERO, 2007; HASSAN et al., 2014, *in press*). O melhor resultado obtido aqui neste trabalho, ou seja, teste de retenção do corante BB 41 em coluna com a matriz CM 9 reteve 88,33 mg.g^{-1} , representando 4 e 1,4 vezes mais eficiente do que tais dados de literatura, com a ressalva de que o corante que foi aqui empregado (BB 41) é estruturalmente diferente do explorado pelos autores (*Basic Blue 9*), embora ambos tenham o fator carga centrado em uma base nitrogenada quaternária .

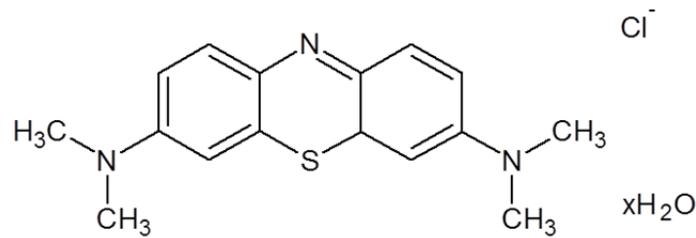


Figura 17 - Estrutura do corante C.I. *Basic Blue 9*

5.1.2 Ensaio de Biodegradabilidade Acelerada

Para o ensaio de biodegradabilidade acelerada dos resíduos de algodão carboximetilados utilizando enzimas celulolíticas foram realizadas coletas das amostras em 2, 24, 48 e 72 h de hidrólise. A partir da determinação da porcentagem de sacarificação mostrada na Figura 18, foi selecionado o tempo de 72 h de hidrólise para as análises estatísticas (Tukey e planejamento fatorial). Com este experimento foi possível observar que as amostras controles “RA + H₂O”, “RA + AMCA”, “RA”, “RA + iPrOH + AMCA”, matéria prima e “RA + iPrOH” apresentaram maior resistência na hidrólise enzimática com valores que variaram de 12,68 a 23,67 %, apresentados na ordem crescente. Estas amostras são justamente as do RA que não foram tratadas com NaOH e apresentaram biodegradabilidades semelhantes ao CMC. A baixa hidrólise desse material pode ser devido à ausência de meio alcalino nestes controles o que mantém a cristalinidade da celulose inalterada, dificultando a ação das enzimas celulolíticas. Já as que tiveram a adição de NaOH no processo de carboximetilação apresentaram maior susceptibilidade à hidrólise enzimática, tal como o controle com papel de filtro Whatman que é normalmente utilizado nos ensaios com enzimas celulolíticas (TIBONI, 2011), com destaque para a amostra CM 8, cuja biodegradabilidade foi de 91% em 72 h.

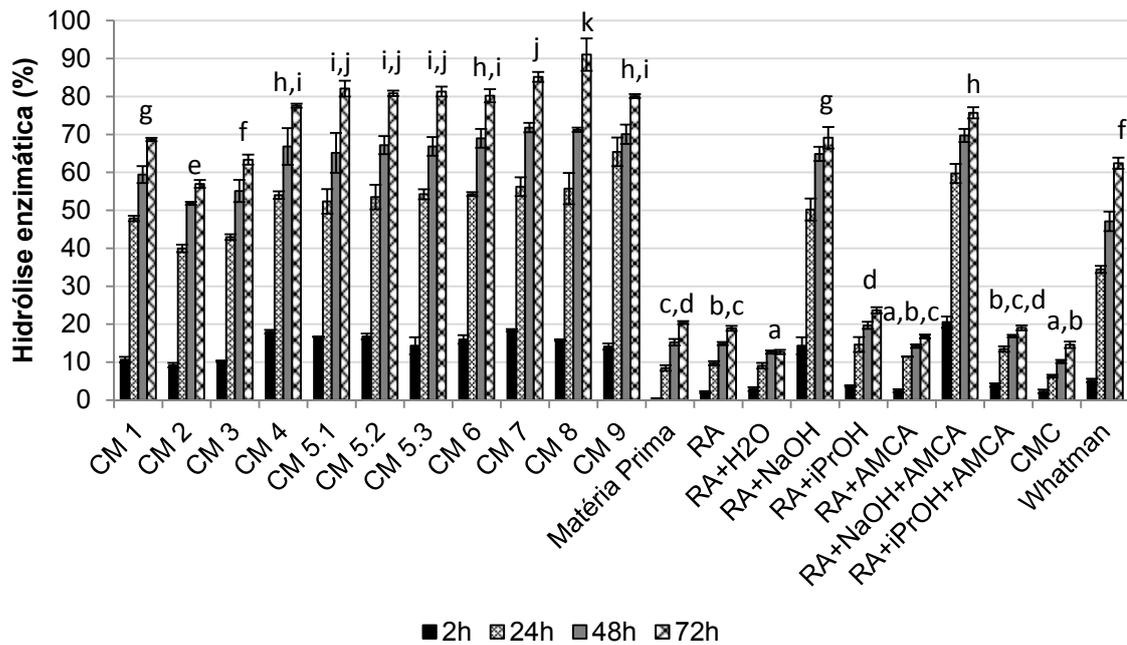


Figura 18 - Teste de biodegradabilidade acelerada para as amostras de CM⁻RA comparativamente com os controles

NOTA: As letras representam diferença estatística entre as amostras de 72 h de hidrólise determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

As alterações na estrutura da celulose através de meio alcalino podem contribuir com a biodegradabilidade do material, devido ao rearranjo das ligações de hidrogênio. Contudo, ao contrário do que geralmente ocorre, a ligação do grupo carboximetil se dá preponderantemente no carbono 2 (HEYDARZADEH; NAJAFPOUR; NAZARI-MOGHADDAM, 2009) da molécula de glucose, e não no carbono 6 que é aquele com a hidroxila mais disponível e que causa o menor impedimento estérico (SIDLEY CHEMICAL, 2013). Somente quando o grau de substituição é muito elevado e os substituintes estão distribuídos uniformemente é que a estrutura é menos afetada pelo ataque das enzimas celulasas (SIDLEY CHEMICAL, 2013). Isto pode justificar a alta biodegradabilidade das matrizes obtidas no delineamento experimental que foram planejadas para terem apenas uma das hidroxilas substituídas. Também justifica a baixa hidrólise da amostra de CMC (14,57 %) que possui maior grau de substituição fazendo com que o impedimento estérico da degradação enzimática seja ainda maior.

A partir da análise do planejamento para as amostras no tempo de 72h, foi possível observar uma correlação linear de $R^2 = 0,88$ e $R\text{-Ajustado} = 0,86$. Conforme

mostrado na Tabela 15, a ANOVA não foi significativa para as interações secundárias entre o a concentração de NaOH e isopropanol (2*3). Para as demais variáveis, ou seja, as interações secundárias entre isopropanol e AMCA (1*2), NaOH e AMCA (1*3) e as variáveis isoladas, a significância foi confirmada com valores de $F_{1,24} > 5,72$ e $p < 0,05$. Ressalta-se que, assim como nas respostas anteriores de retenção de corante em coluna e batelada, a variável NaOH foi a mais significativa, com o valor de F bem acima do tabelado e valor de $p \leq 0,0001$, indicando grande influência na respostas. Porém, há que se levar em consideração que concentrações de NaOH superiores a 30 % poderiam favorecer a formação de glicolato de sódio, um subproduto da carboximetilação. Há relatos na literatura de que o aumento na proporção de NaOH para AMCA causa uma competição entre a reação principal (carboximetilação) e uma reação secundária, ou seja, quando a concentração de NaOH é muito elevada, a rota da carboximetilação é desviada para a formação do glicolato de sódio (TIJSEN et al., 2001).

Tabela 15 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3^{3-1} para CM⁻RA frente ao ensaio de biodegradabilidade acelerada por enzimas celulolíticas

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) AMCA (g)	319,63	1	319,63	111,71	0,0000
(2) iPrOH (mL)	29,99	1	29,99	10,48	0,0035
(3) NaOH (%)	2.264,76	1	2.264,76	791,51	0,0000
1*2	98,60	1	98,60	34,46	0,0000
1*3	15,32	1	15,32	5,75	0,0296
2*3	10,14	1	10,14	3,54	0,0719
Falta de Ajuste	284,83	2	142,42	49,77	0,0000
Erro Puro	68,67	24	2,86		
Total SQ	3.066,94	32			

A significância dos efeitos, calculada a partir do erro padrão, de primeira (0,79) e de segunda ordem (1,20) multiplicado pelo valor de $t_{\text{tab},0,95,24} = 2,064$ resulta em 1,63 e 2,48 % de hidrólise, respectivamente.

A partir desses valores observou-se que apenas o efeito da interação entre NaOH e iPrOH (2*3) não é significativo. O NaOH apresentou o maior efeito, elevando em 22,43% a biodegradabilidade do material derivatizado quando aumenta da menor para a maior concentração. A interação entre o NaOH e o AMCA (1*3) também apresentou efeito positivo aumentando a hidrólise em 2,77%. Para as demais variáveis, o efeito foi negativo, sendo que o aumento na quantidade de

AMCA, reduziu a hidrólise enzimática em 8,43 % (devido ao aumento da substituição da celulose), a interação entre AMCA e iPrOH (1*2) reduziu em 7,02 % e o isopropanol foi responsável pela redução de 2,58 % da biodegradabilidade frente às enzimas celulolíticas. Este efeito é melhor visualizado na Figura 19 onde é possível verificar que a adição de isopropanol não é a variável mais significativa para a biodegradabilidade, reforçando a não necessidade do uso deste solvente nas derivatizações posteriores.

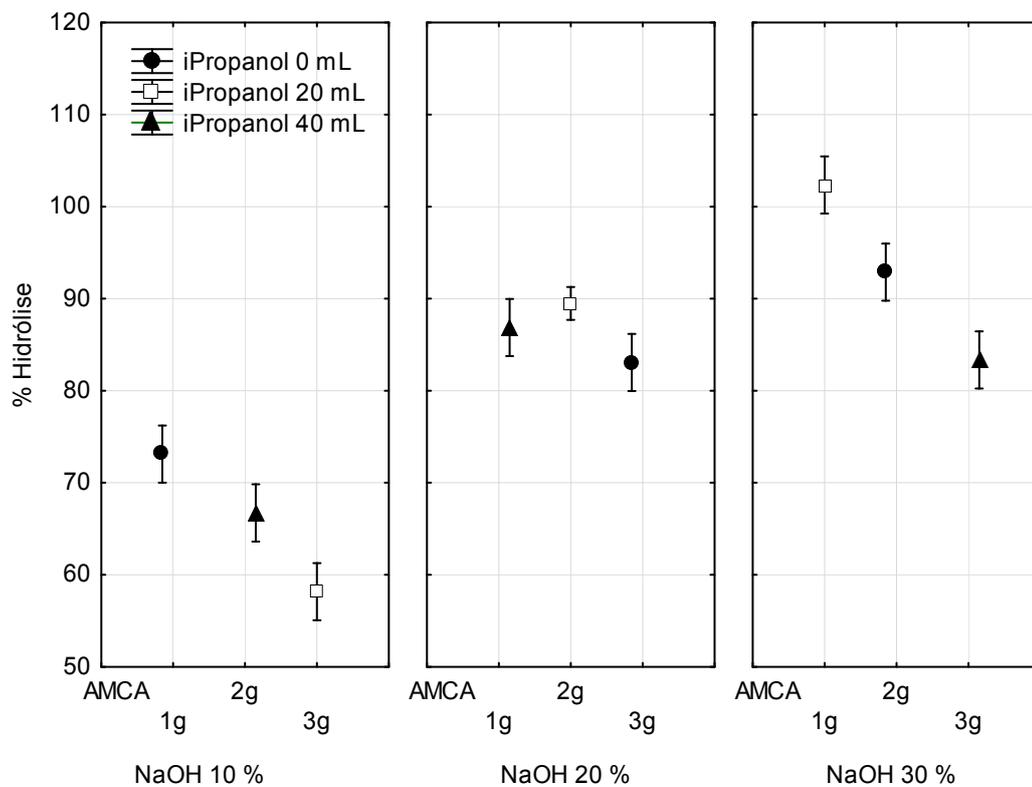


Figura 19 - Gráfico das médias de porcentagem de hidrólise no teste de biodegradabilidade acelerada das amostras de CM-RA

A maior degradabilidade das amostras tratadas com NaOH pode ser explicada devido à modificação química causada pela alteração da estrutura das ligações de hidrogênio durante a mercerização, que pode facilitar o acesso e a ação catalítica das enzimas celulolíticas (BOYER; REDMOND, 1983).

5.2 DIETILAMINOETILAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ALGODÃO

5.2.1 Primeiro Planejamento Fatorial

O primeiro planejamento fatorial utilizou como variáveis: a concentração de NaOH (%), tempo (min) e temperatura (°C) da reação. As amostras obtidas após a derivatização, bem como os controles utilizados nos ensaios de retenção de corante são mostrados na Figura 20.



Figura 20 - Aspecto geral das amostras dietilaminoetiladas e seus controles

Analisando os dados de retenção do corante RR 239 nas colunas de DEAE⁺-RA obtidas a partir do primeiro planejamento fatorial, mostrado na Figura 21, foi possível observar que todas as amostras apresentaram baixa retenção (média de 12,27 mg.g⁻¹) quando comparadas com a amostra controle de DEAE-Celulose (55 mg.g⁻¹), com uma diferença de 4,5 vezes.

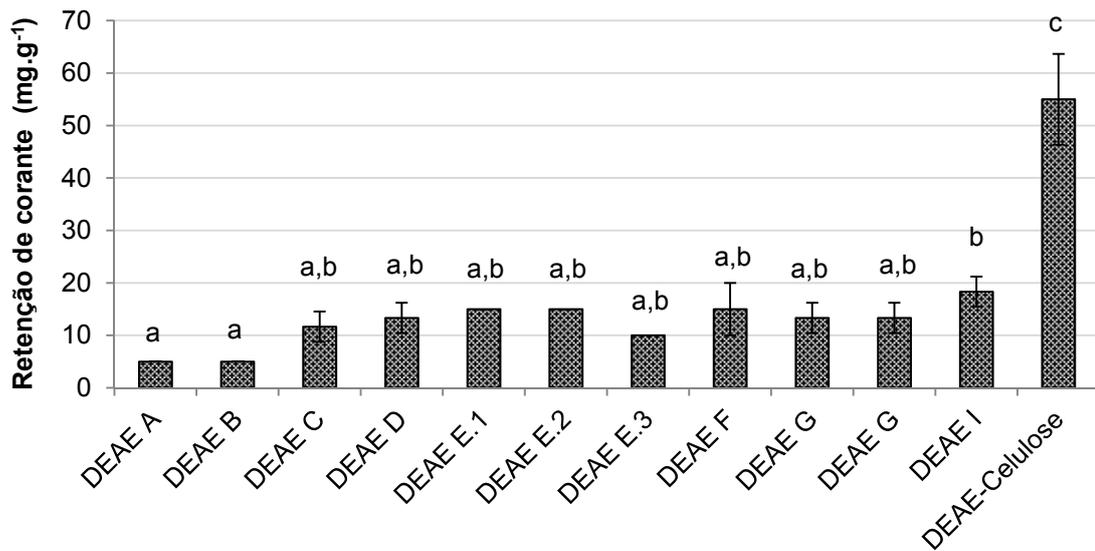


Figura 21 - Retenção do corante RR 239 nas colunas com DEAE⁺-RA do primeiro planejamento fatorial

NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

Na análise do planejamento fatorial das amostras DEAE A até I, a resposta em mg.g^{-1} do corante RR 239 retido em colunas no material derivatizado obteve correlação de $R^2 = 0,68$ e $R\text{-Ajustado} = 0,61$ para modelo linear. Devido ao ajuste reduzido e à resposta estar abaixo da obtida utilizando o DEAE-Celulose (padrão), não foram analisados os efeitos das variáveis. Analisando a ANOVA (Tabela 16), as variáveis NaOH e tempo foram significativas, portanto foram mantidas no segundo planejamento, enquanto a variável temperatura foi fixada em 70°C , já que a interação entre este fator e NaOH também foi significativa e foi um fator limitante do equipamento utilizado.

Tabela 16 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3^{3-1} para DEAE⁺-RA na resposta de retenção do corante RR 239 nos ensaios em colunas

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) NaOH (%)	272,22	1	272,22	35,64	0,0000
(2) Tempo (min)	88,89	1	88,89	11,64	0,0023
(3) Temperatura ($^\circ\text{C}$)	5,56	1	5,56	0,73	0,4022
1*2	3,12	1	3,12	0,41	0,5285
1*3	58,68	1	58,68	7,68	0,0106
2*3	42,01	1	42,01	5,50	0,0276
Falta de Ajuste	26,42	2	13,21	1,73	0,1988
Erro Puro	183,33	24	7,64		
Total SQ	654,54	32			

Com relação ao teste de retenção do corante em batelada apresentado na Figura 22, apesar de haver diferença estatística entre os dados do planejamento (amostras DEAE A até I com média de $74,49 \text{ mg.g}^{-1}$) e a amostra controle de DEAE-Celulose ($88,32 \text{ mg.g}^{-1}$), a diferença foi de apenas 1,2 vezes, ou seja, demonstrando que as matrizes respondem de forma distinta dependendo da variante operacional selecionada (coluna vs batelada). Assim como ocorreu com as matrizes carboximetiladas, o tempo de contato do eluente com a matriz pode justificar a maior retenção de corante no teste em batelada em comparativo com o de coluna.

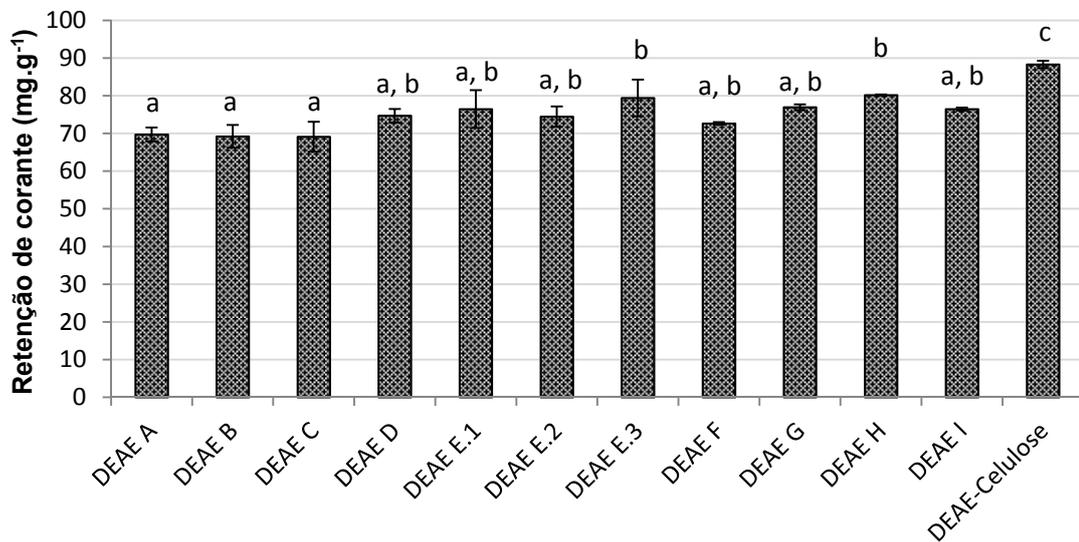


Figura 22 - Retenção do corante RR 239 em batelada nas matrizes de DEAE⁺-RA e DEAE-Celulose do primeiro planejamento fatorial

NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

Na análise do planejamento fatorial das amostras DEAE A até I, apesar das respostas em mg.g^{-1} do corante RR 239 retido em batelada com o material derivatizado terem sido superiores às obtidas comparativamente com as colunas ($p < 0,0001$), a correlação obtida tanto para os modelos linear ($R^2 = 0,44$ e R-Ajustado = $0,31$) quanto para modelo quadrático ($R^2 = 0,28$ e R-Ajustado = $0,17$) foram muito baixas, sendo considerado que o experimento não foi ajustado. Analisando a ANOVA (Tabela 17) somente a variável NaOH e a sua interação com a temperatura foram significativas. Esse resultado reforça o segundo planejamento onde foram

variados as concentrações de NaOH (%) e o tempo de reação (min), enquanto a temperatura foi fixada em 70°C.

Tabela 17 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3^{3-1} para DEAE⁺-RA na resposta de retenção do corante RR 239 nos ensaios em batelada

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) NaOH (%)	218,80	1	218,80	25,47	0,0000
(2) Tempo (min)	5,35	1	5,35	0,62	0,4379
(3) Temperatura (°C)	8,02	1	8,02	0,93	0,3436
1*2	7,81	1	7,81	0,91	0,3499
1*3	43,86	1	43,86	5,10	0,0332
2*3	13,60	1	13,60	1,58	0,2204
Falta de Ajuste	149,84	2	74,92	8,72	0,0014
Erro Puro	206,20	24	8,59		
Total SQ	637,18	32			

Já com relação ao ensaio de biodegradabilidade apresentado na Figura 23, observa-se uma maior diferença entre as amostras (DEAE A até I) na resposta de porcentagem de sacarificação, com destaque para as amostras DEAE G e H que apresentaram valores de 50,25 e 52,09 % de hidrólise, ou seja, aproximadamente 2,6 vezes maiores que a amostra de RA (resíduo de algodão) que apresentou hidrólise de 19,63 %. Contudo, a biodegradabilidade dessas duas amostras foi em média 1,6 e 1,3 vezes menor que as amostras controle RA + NaOH, que contém apenas NaOH, e Papel de filtro Whatman, respectivamente, indicando que a reação de dietilaminoetilação reduz a hidrólise desses materiais.

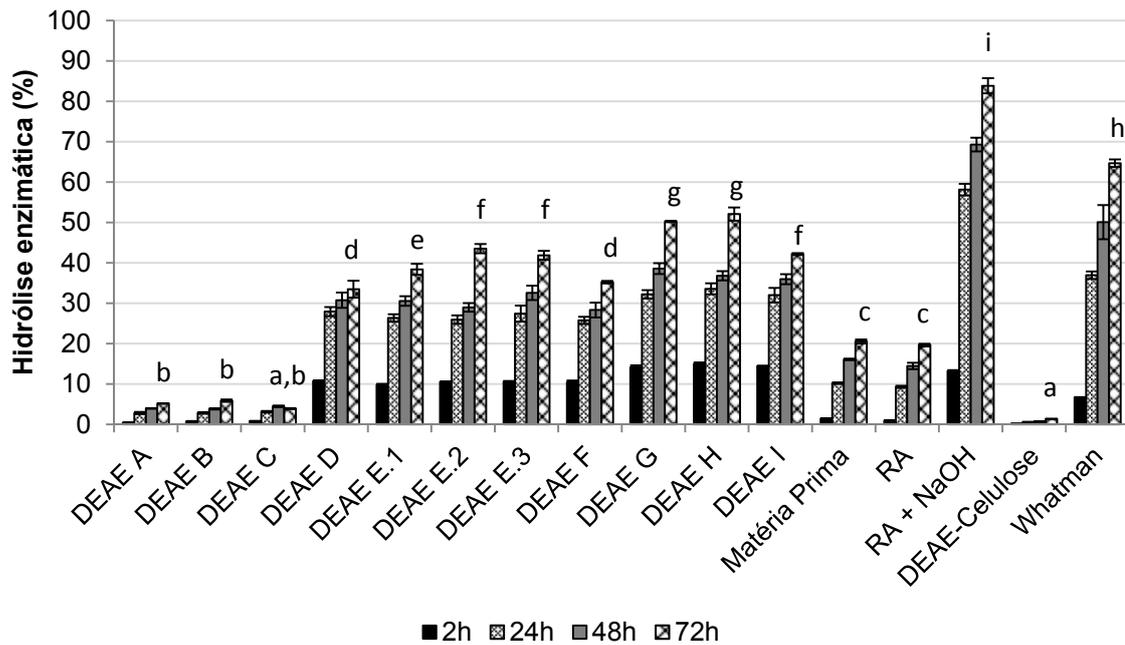


Figura 23 - Teste de biodegradabilidade acelerada para as amostras de DEAE⁺-RA no primeiro planejamento fatorial

NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey para 72h de hidrólise com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

5.2.2 Segundo Planejamento Fatorial

De acordo com as respostas obtidas através do primeiro planejamento fatorial, foi avaliada a necessidade de um segundo planejamento. Neste, foram variadas as concentrações de NaOH e o tempo de reação, mantendo a temperatura fixa em 70°C. As respostas retenção do corante RR 239 (coluna e batelada) e a biodegradabilidade acelerada foram avaliadas.

A avaliação da retenção do corante nas colunas de DEAE⁺-RA, Figura 24, mesmo nas condições mais severas, mostrou uma baixa capacidade retentiva das amostras quando comparadas com o controle de DEAE-Celulose (55 mg.g⁻¹). O aumento da quantidade de catalisador (NaOH) e do tempo de reação não aumentaram a resposta, reforçando a hipótese de que a reação não está sendo efetiva devido à quantidade limitante do reativo DEAE⁺reagente e não devido às condições estarem sendo ineficazes para a ocorrência da ligação. Os melhores resultados foram apresentados para as menores concentrações de NaOH (20 %), DEAE I e II (média de 18,33 mg.g⁻¹), ou seja, 3 vezes menor que o resultado obtido

com o controle comercial. Analisando o planejamento observou-se que a única variável significativa através da ANOVA é o tempo de reação ($p < 0,0001$), porém obtendo um efeito negativo com relação à resposta.

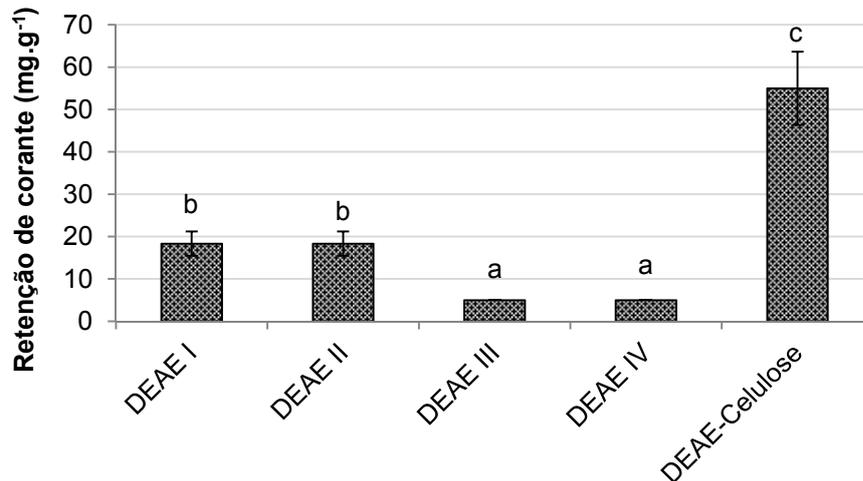


Figura 24 - Retenção do corante RR 239 em colunas das matrizes de DEAE⁺-RA no segundo planejamento fatorial

NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

Da mesma forma que observado no planejamento anterior, a retenção de corante em batelada (Figura 25) foi mais efetiva que as respostas obtidas em coluna, porém o efeito negativo do aumento da soda não fica evidente. Analisando o planejamento fatorial, da mesma forma que ocorreu com a coluna, a única variável significativa através da ANOVA foi o tempo ($p = 0,0238$), também com efeito negativo com relação à resposta.

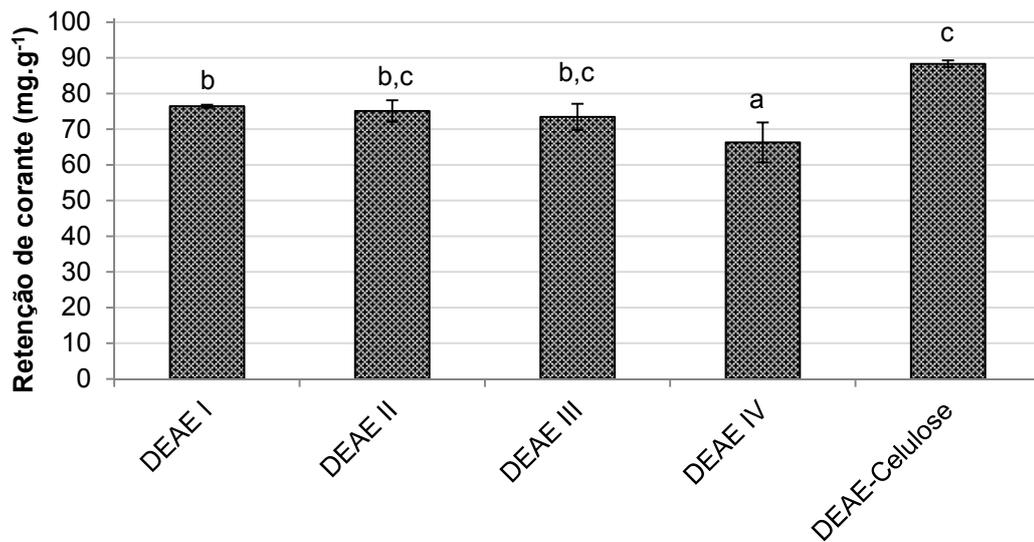


Figura 25 - Retenção do corante RR 239 em batelada nas matrizes de DEAE⁺-RA no segundo planejamento fatorial

NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,005$ e $n=3$ por experimento.

Em relação ao ensaio de biodegradabilidade acelerada (Figura 26), observa-se aumento da resposta porcentagem de hidrólise das amostras do planejamento experimental quando comparadas com os controles matéria prima e RA (2,22 vezes) e com o DEAE-Celulose (33,58 vezes). O impedimento estérico causado devido à introdução do reativo DEAE⁺ reagente que substitui todos os grupos hidroxilas de celulose na amostra comercial, explica a baixa ação enzimática na sua biodegradabilidade (SIDLEY CHEMICAL, 2013).

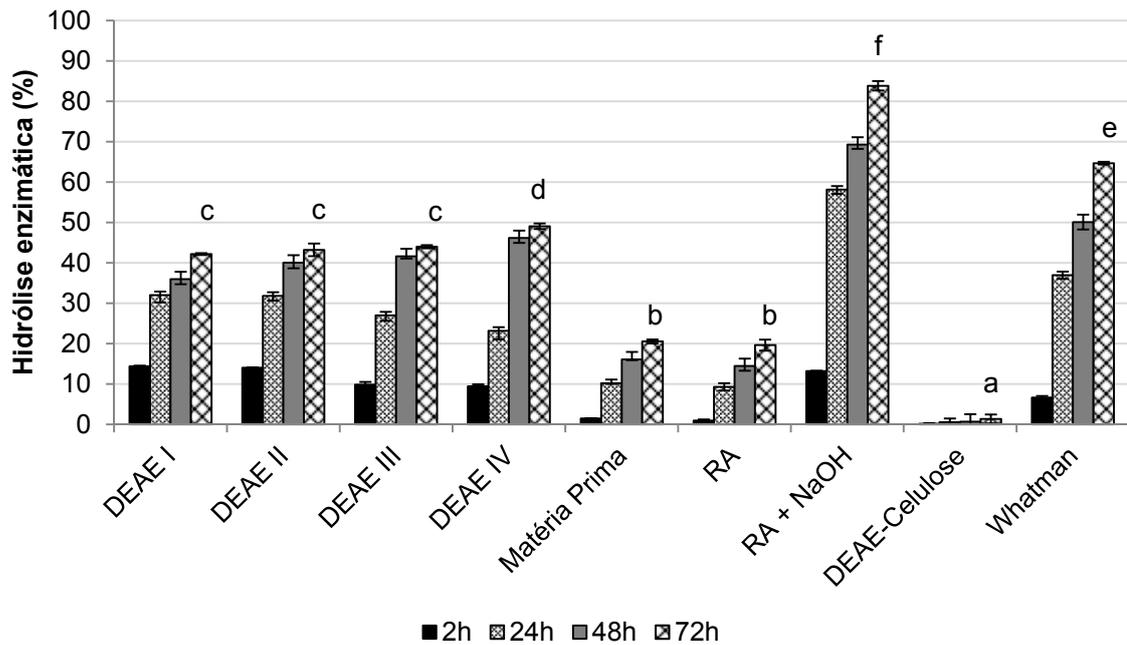


Figura 26 - Teste de biodegradabilidade acelerada para as amostras de DEAE⁺-RA do segundo planejamento fatorial

As respostas obtidas através do segundo planejamento fatorial indicaram que a baixa retenção de corante em colunas e alta degradação dos DEAE⁺-RA frente às enzimas celulolíticas comparativamente com o padrão comercial, podem ter ocorrido devido à quantidade de DEAE⁺reagente empregada, suficiente para derivatizar apenas uma das três hidroxilas livres da celulose. Com isso houve a necessidade da realização do terceiro planejamento fatorial, onde a temperatura (70°C) e o tempo (90 min) foram fixados, e foram variadas a concentração de NaOH e a quantidade de DEAE⁺reagente utilizado.

5.2.3 Terceiro Planejamento Fatorial

5.2.3.1 Teste de retenção de corante por colunas de leito fixo

Para o teste de retenção do corante RR 239 na concentração de 500 mg.L⁻¹, além das amostras do planejamento (DEAE 1 a 9), foram avaliadas mais quatro

amostras controles conforme apresentado na Figura 27. Através do teste de Tukey, as amostras foram divididas em cinco diferentes grupos. Os controles de RA com H₂O, NaOH 12,5 e 20 % não retiveram corante. A retenção máxima obtida com o planejamento (60,0 mg.g⁻¹) foi equivalente (p=0,3738) à resposta obtida com o controle comercial DEAE-Celulose (55,0 mg.g⁻¹). As melhores respostas foram obtidas pelos experimentos que continham maior concentração de NaOH e quantidade de DEAE⁺reagente.

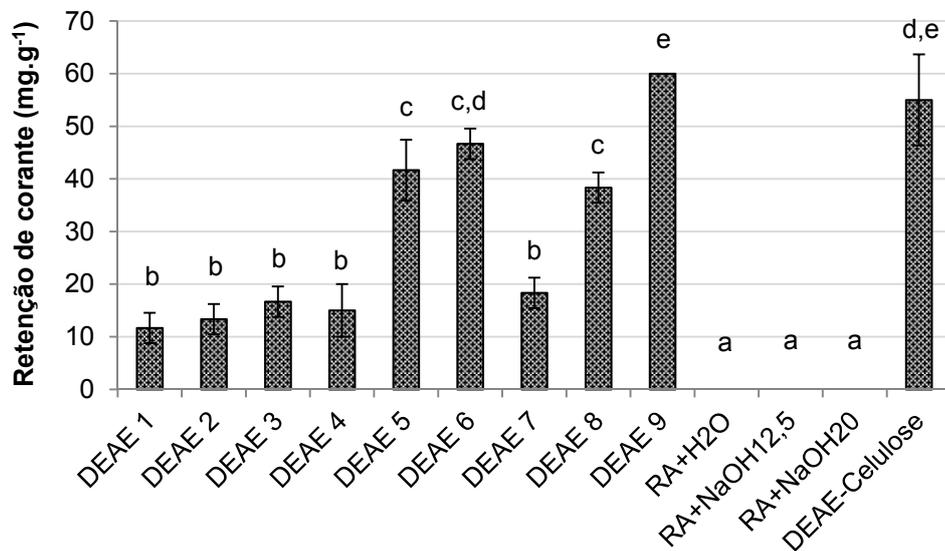


Figura 27 - Retenção do corante RR 239 em colunas das matrizes de DEAE⁺-RA do terceiro planejamento fatorial

NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

Na análise do planejamento fatorial das amostras DEAE 1 a 9, a resposta em mg.g⁻¹ do corante RR 239 retido em colunas com o material derivatizado com DEAE⁺reagente obteve correlação de $R^2 = 0,79$ e R-Ajustado = 0,77 para modelo linear. A ANOVA (Tabela 18) foi significativa ($p < 0,0001$) para todas as variáveis, incluindo a interação secundária entre a concentração de NaOH e quantidade de DEAE⁺reagente (1*2).

Tabela 18 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3^2 para a derivatização do resíduo de algodão para a obtenção de DEAE⁺-RA na resposta de retenção do corante RR 239 nos ensaios em colunas

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) NaOH (%)	2824,43	1	2824,43	193,67	0,00000
(2) DEAE ⁺ reagente	3054,44	1	3054,44	209,45	0,00000
1*2	1008,318	1	1008,31	69,14	0,00000
Falta de Ajuste	1488,38	5	297,68	20,41	0,00000
Erro Puro	350,00	24	14,58		
Total SQ	8713,64	32			

A significância dos efeitos, calculada a partir do erro padrão dos efeitos de primeira (1,80) e de segunda ordem (2,20), multiplicando pelo valor de $t_{\text{tab}0,95,24} = 2,064$ resultou nos valores de significância acima de 3,71 e 4,54 mg.g^{-1} , respectivamente. A partir disto observou-se que todas as variáveis foram significativas, com destaque para a quantidade de DEAE⁺reagente que eleva em 26,05 mg.g^{-1} a retenção de corante quando varia do nível (-) para o (+). O NaOH (%) aumenta 25,05 mg.g^{-1} a quantidade de corante retido quando altera da menor para a maior concentração. Já para a interação entre as duas variáveis o aumento na retenção de corante foi de 18,33 mg.g^{-1} . Isto pode se melhor visualizado através das médias apresentadas na Figura 28, onde vê-se que a retenção do corante aumenta na proporção que a concentração de NaOH e quantidade de DEAE⁺reagente se eleva, sendo que a melhor resposta obtida (DEAE 9) foi com o nível máximo de ambas as variáveis, NaOH 20 % e 3,45 g de DEAE⁺reagente.

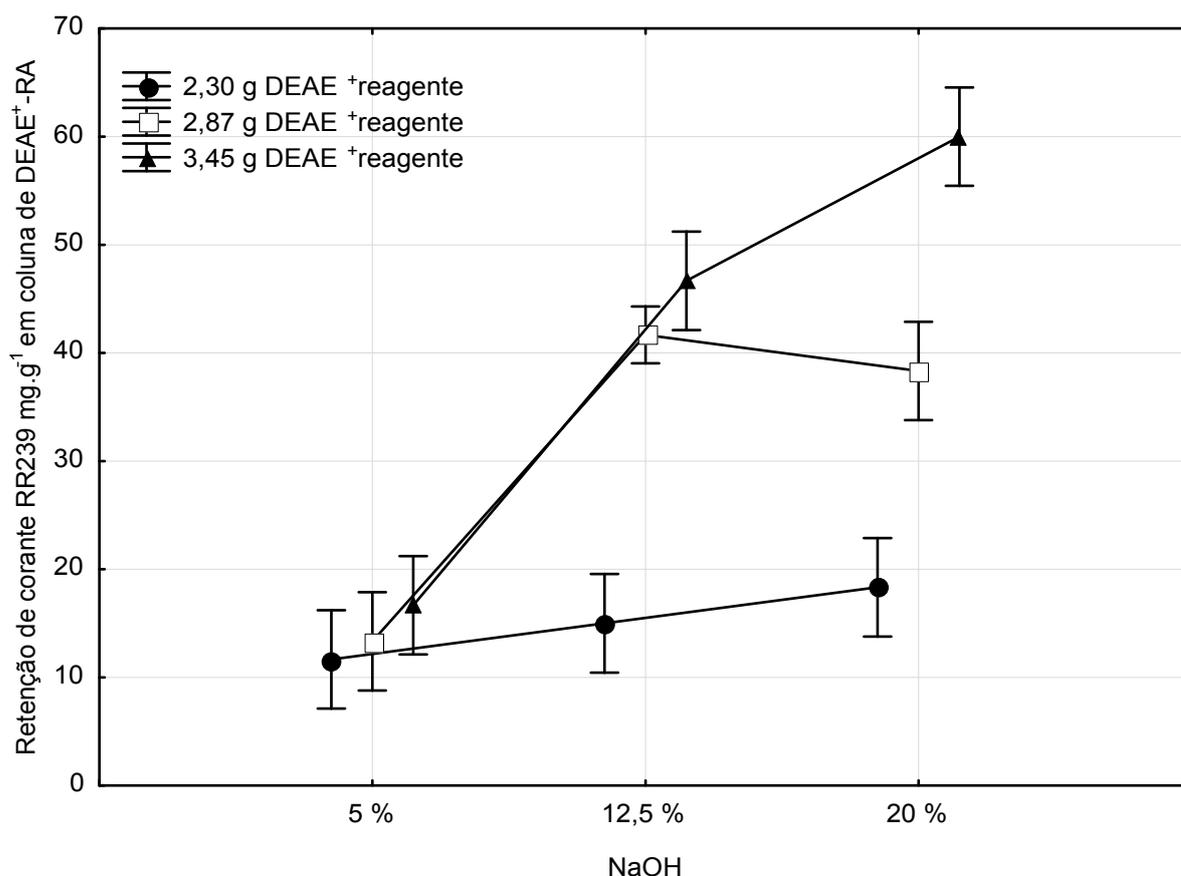


Figura 28 - Gráfico das médias de retenção do corante RR239 em DEAE⁺-RA nos ensaios em colunas

Para a concentração de NaOH de 5 % não foi observado diferença significativa entre as três quantidades de DEAE⁺reagente, indicando que a baixa concentração do catalisador não foi suficiente para que a reação de dietilaminoetilação ocorresse.

A maior diferença observada foi quando a concentração de NaOH estava em seu nível máximo (20 %) e a quantidade de DEAE⁺reagente alterou consideravelmente a retenção do corante RR239.

A quantidade de DEAE⁺reagente foi inicialmente limitada devido ao seu alto custo, porém o aumento da resposta adquirido nas mesmas condições, NaOH 20 % utilizando 2,3 g vs. 3,45 g de DEAE⁺reagente, aumentou de 18,33 para 60,0 mg.g⁻¹ a retenção do corante RR 239, respectivamente, ou seja, 3,3 vezes maior.

Quando analisado o custo de produção de material derivatizado suficiente para reter 1 g de corante (Tabela 19), verifica-se que embora o incremento na quantidade de DEAE⁺reagente inicialmente represente um acréscimo no custo de

produção, o aumento na retenção de corante em 3,3 vezes torna esse material o com melhor custo/benefício. O custo do RA não foi considerado nos cálculos devido ser um resíduo desprovido de valor econômico e gerado em abundância na indústria têxtil.

Tabela 19 Análise de custo para produção de matriz dietilaminoetilada as amostras do delineamento experimental

Amostras	Quantidade de matriz necessária para reter 1 g de corante (g)	Custo para reter 1 g de corante
DEAE 1	86	R\$ 75,00
DEAE 2	75	R\$ 81,37
DEAE 3	60	R\$ 78,00
DEAE 4	67	R\$ 59,00
DEAE 5	24	R\$ 26,27
DEAE 6	21	R\$ 28,07
DEAE 7	54	R\$ 48,82
DEAE 8	26	R\$ 28,82
DEAE 9	17	R\$ 21,83

NOTA: Reagentes considerados na análise de custo: NaOH (1 kg – R\$ 7,90 – Vetec), DEAE⁺reagente (1 kg – R\$ 750,00 – Sigma). Cotação dos reagentes realizada em jan/2014.

5.2.3.2 Teste de retenção de corante em batelada

Assim como ocorrido com a derivatização do CM⁻-RA, a DEAE⁺-RA obteve melhores respostas de retenção de corante em batelada quando comparado com os resultados obtido por coluna ($p < 0,0001$).

Para o teste de retenção do corante RR 239 na concentração de 500 mg.L⁻¹, além das amostras do planejamento (DEAE 1 a 9), foram avaliadas mais sete amostras controles conforme apresentado na Figura 29.

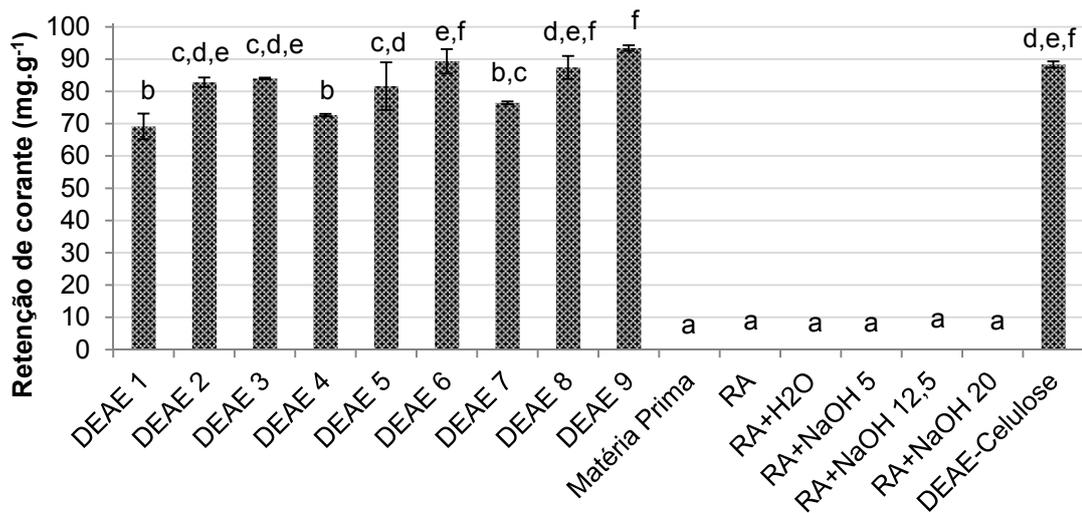


Figura 29 - Retenção do corante RR 239 em batelada nas matrizes de DEAE⁺-RA obtidas no terceiro planejamento fatorial

NOTA: As letras representam diferença estatística determinada pelo teste de Tukey com $\alpha=0,05$, confirmada por ANOVA com $p < 0,0001$ e $n=3$ por experimento.

Através do teste de Tukey, as amostras foram divididas em seis diferentes grupos. Dos controles, apenas o DEAE-Celulose reteve corante ($88,32 \text{ mg.g}^{-1}$), sendo menor que a retenção máxima obtida com o planejamento ($93,41 \text{ mg.g}^{-1}$) com o experimento DEAE 9 ($p=0,0024$) (Figura 30). Dentre as respostas obtidas pelo planejamento, os melhores resultados foram obtidos com as concentrações de DEAE⁺reagente nos níveis 0 e (+).



Figura 30 - Amostras após o ensaio em batelada

NOTA: À esquerda a amostra de DEAE-Celulose, no centro a matriz derivatizada DEAE 9 e à direita a amostra de corante na concentração de 500 mg.L^{-1} .

Comparando a retenção de corante pelos testes em coluna e batelada através do teste t de Student (Tabela 20), percebe-se que houve diferença significativa entre todas as amostras do planejamento e ainda para a amostra DEAE-Celulose. Já para os controles Nativo e RA + NaOH, não houve retenção do corante em nenhuma das análises realizadas.

Tabela 20 - Comparativo da retenção de corante pelos métodos de coluna e batelada

#	Retenção de corante (mg.g ⁻¹)	
	Coluna	Batelada
DEAE 1	11,67 ^a	69,13 ^b
DEAE 2	13,33 ^a	82,84 ^b
DEAE 3	16,67 ^a	84,01 ^b
DEAE 4	15,00 ^a	72,66 ^b
DEAE 5.1	41,67 ^a	81,63 ^b
DEAE 6	46,67 ^a	89,33 ^b
DEAE 7	18,33 ^a	76,44 ^b
DEAE 8	38,33 ^a	87,41 ^b
DEAE 9	60,00 ^a	93,41 ^b
Nativo	0,00 ^a	0,00 ^a
RA + NaOH	0,00 ^a	0,00 ^a
DEAE-Celulose	55,00 ^a	88,32 ^b

NOTA: As letras diferentes nas linhas representam diferença estatística determinada pelo teste T de Student

Da mesma forma como ocorreu para a carboximetilação, a variação entre coluna e batelada provavelmente se deve ao tempo de contato insuficiente entre as moléculas de corante e a matriz derivatizada no sistema de colunas.

Na análise do planejamento fatorial das amostras DEAE 1 a 9, a resposta em mg.g⁻¹ do corante RR 239 retido em batelada com o material derivatizado com DEAE⁺reagente, obteve correlação de R² = 0,73 e R-Ajustado = 0,70 para o modelo linear. A ANOVA (Tabela 21) foi significativa (p<0,002) para as variáveis NaOH e DEAE⁺reagente, porém não houve significância na interação entre elas.

Tabela 21 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3^2 para a derivatização do resíduo de algodão para a obtenção de DEAE⁺-RA na resposta de retenção do corante RR 239 nos ensaios em batelada

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) NaOH (%)	226,74	1	226,74	13,04	0,0014
(2) DEAE ⁺ reagente	1174,48	1	1174,48	67,55	0,0000
1*2	3,37	1	3,37	0,19	0,6638
Falta de Ajuste	101,05	5	20,21	1,16	0,3561
Erro Puro	417,30	24	17,39		
Total SQ	1922,74	32			

A significância das variáveis, calculada a partir do erro padrão dos efeitos de primeira (1,97) e de segunda ordem (2,41), multiplicando pelo valor de $t_{tab0,95,24} = 2,064$ resultou nos valores de significância acima de 4,07 e 4,97, respectivamente. Assim como no ensaio em coluna, o DEAE⁺reagente foi o efeito de maior influência nos resultados, sendo que ocorre um aumento de 16,15 mg.g⁻¹ de corante retido quando a quantidade do reativo altera de 2,3 para 3,45 g. A variação da menor para a maior concentração de NaOH promove um incremento de 7,10 mg.g⁻¹ de corante retido enquanto a interação entre essas duas variáveis não foi considerada significativa (Figura 31).

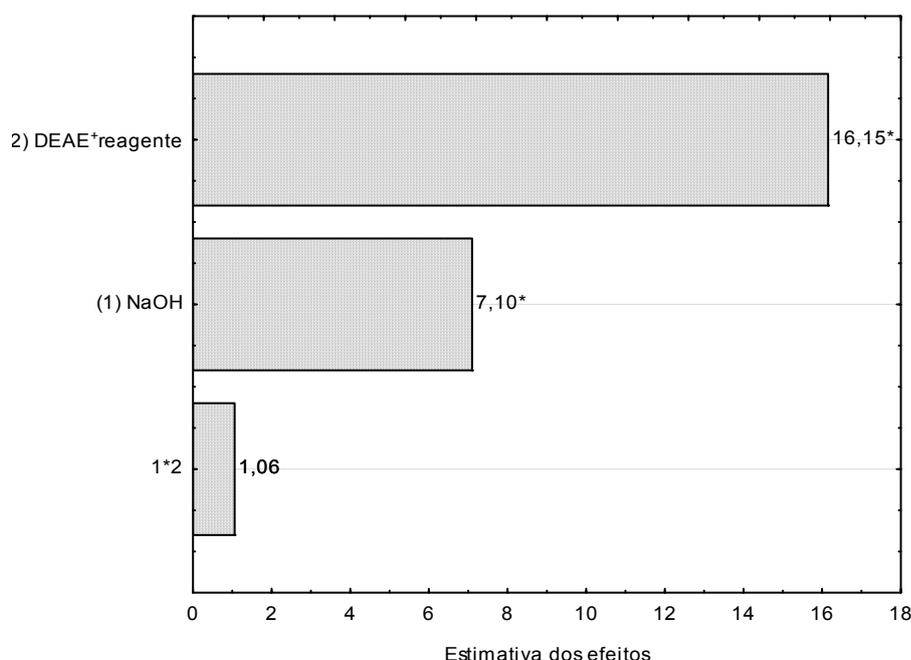


Figura 31 - Estimativa dos efeitos para resposta retenção do corante RR 239 (mg.g⁻¹) em batelada de DEAE⁺-RA

NOTA: Os asteriscos indicam os valores significativos estatisticamente (acima de 4,07 e 4,97 para os efeitos primários e secundários, respectivamente).

Analisando as médias obtidas apresentadas na Figura 32, vê-se que a retenção efetiva do corante aumenta quando o NaOH passa da menor para a maior concentração, porém, isso é intensificado nas maiores quantidades de DEAE⁺reagente, sendo que a melhor resposta obtida com o experimento em batelada (DEAE 9), também foi a melhor resposta obtida para a coluna.

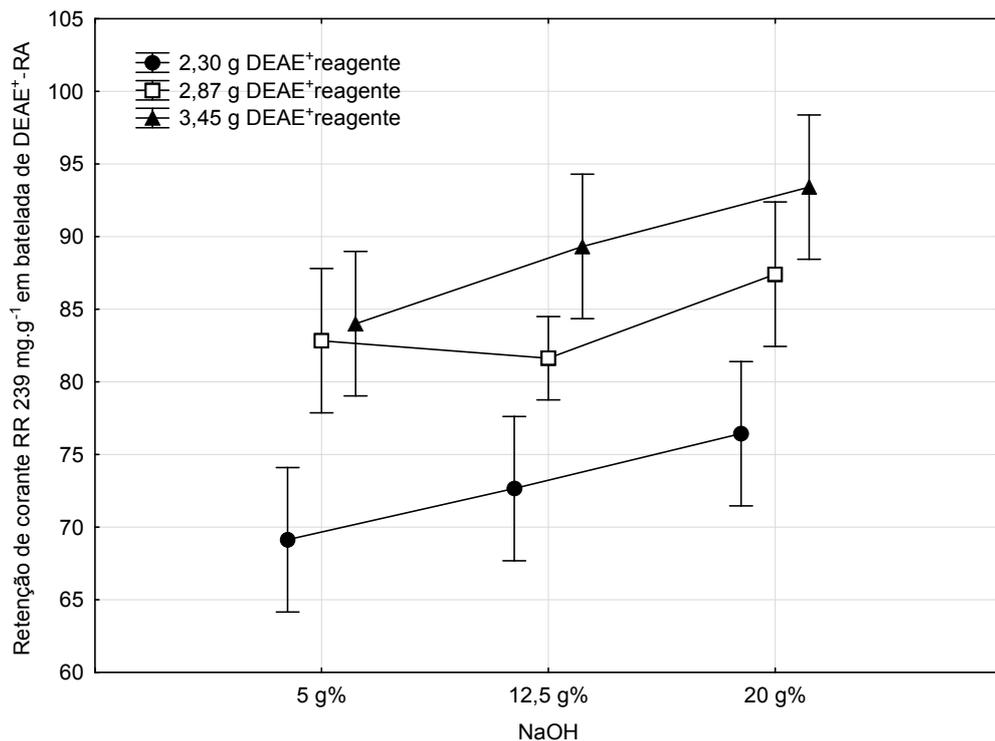


Figura 32 - Gráfico das médias de retenção do corante RR239 nas matrizes de DEAE⁺-RA nos ensaios em batelada

Através da superfície de resposta obtida entre as variáveis NaOH e DEAE⁺reagente, percebe-se a necessidade da alta concentração do DEAE⁺reagente para a aumento da resposta, conforme visto na Figura 33. Ainda, quando considerado a quantidade máxima de DEAE⁺reagente (3,45 g) com o nível intermediário da concentração de NaOH (12,5 %), a retenção de corante já atinge valor considerável, entre 85 e 90 mg.g⁻¹. Esse resultado reafirma a hipótese de que a quantidade limitante do reativo DEAE⁺reagente é determinante para a resposta de retenção do corante.

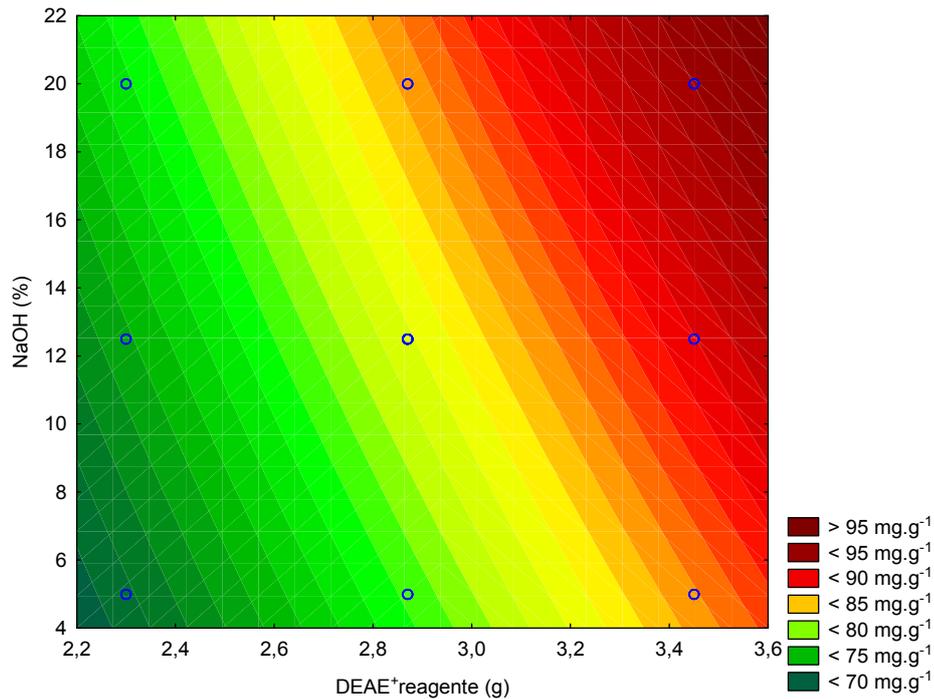


Figura 33 - Superfície de resposta para retenção de corante RR 239 em batelada de DEAE⁺-RA

Dentre as várias matrizes nativas ou quimicamente preparadas para a remoção do corante RR 239 foram reportadas na literatura a utilização do mineral zeolite modificado com hexametilenediamina ou brometo de hexadecil-trimetil (BENKLI et al., 2005; ALVER; METIN, 2012). O primeiro trabalho obteve retenção máxima de 40,56 mg.g⁻¹, menor que os resultados aqui encontrados de 60 mg.g⁻¹ para coluna e 93,41 mg.g⁻¹ para batelada, ou seja, uma diferença de 1,5 e 2,3 vezes, respectivamente.

Já para a remoção de outros corantes reativos, como é o caso do corante ácido C.I. *Reactive Red* 120 (6 grupos sulfônicos; fortemente nitrogenado) representado na Figura 34, chama a atenção a eficiência da casca de pistache com retenção de 324,88 mg.g⁻¹.

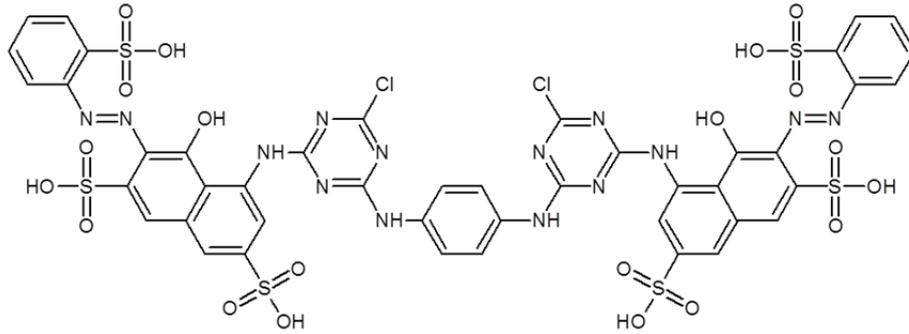


Figura 34 - Estrutura do corante C.I. *Reactive Red 120*

5.2.3.3 Ensaio de biodegradabilidade acelerada

Para o ensaio de biodegradabilidade acelerada dos resíduos de algodão derivatizado com DEAE⁺reagente também foram realizadas coletas das amostras em 2, 24, 48 e 72 h de hidrólise. A partir da porcentagem de hidrólise, foi selecionado o tempo de 72 h de incubação para as análises do planejamento fatorial. A Figura 35 contém o gráfico das porcentagens de sacarificação das amostras do delineamento experimental (DEAE 1 até 9) e de oito controles, avaliados em todos os tempos.

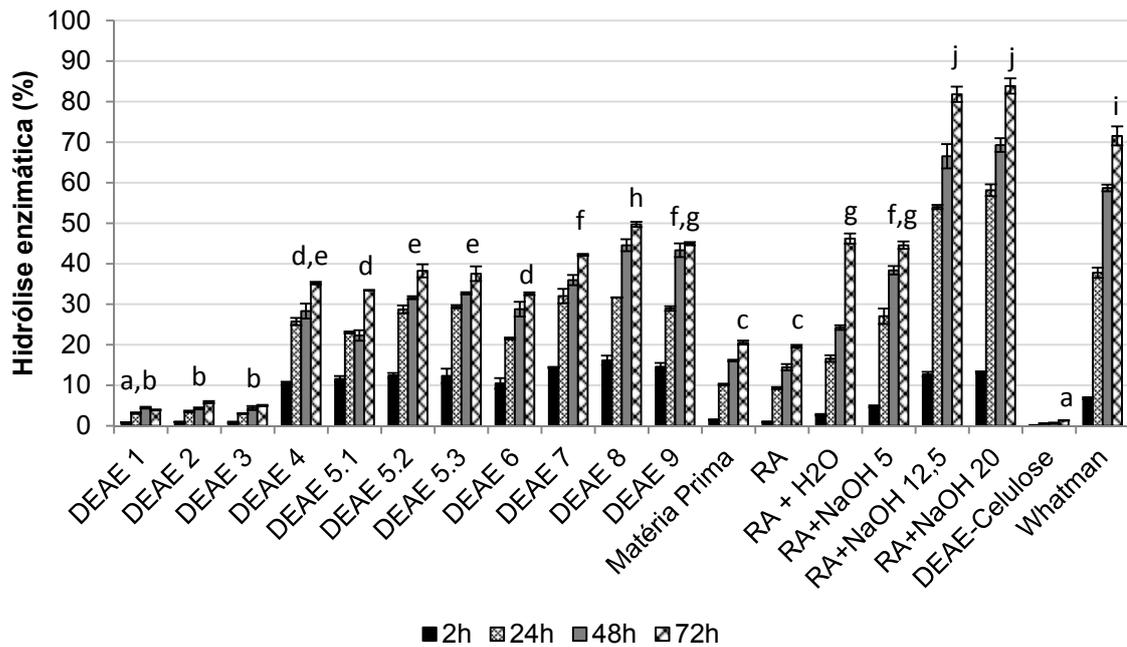


Figura 35 - Teste de biodegradabilidade acelerada para as amostras de DEAE⁺-RA no terceiro planejamento fatorial

Através do teste de Tukey, as amostras foram divididas em 10 diferentes grupos. Aquelas derivatizadas com a menor concentração de NaOH (5%) resultaram em menores hidrólises. Este fato pode ser justificado devido à cristalinidade da celulose, onde sua estrutura compacta dificulta o ataque enzimático e mesmo a entrada de pequenas moléculas como a água (PÉREZ; SAMAIN, 2010). Concentrações menores de NaOH, como no caso de 5 %, podem não ter rearranjado toda a arquitetura intra-molecular das cadeias de celulose (O'SULLIVAN, 1997), fator este, que contribuiria para a redução da hidrólise. Isto pode ser visualizado através dos três controles contendo apenas NaOH, onde as amostras com concentrações de 12,5 e 20 % apresentaram hidrólise de aproximadamente 1,9 vezes maior que o NaOH na concentração de 5 %. No entanto, quando comparamos os controles “matéria prima” e “RA”, os quais não foram submetidos a nenhum tratamento alcalino e cuja celulose permanece inalterada, verifica-se que estes apresentaram porcentagem de hidrólise maior (~ 2,2 vezes) que as amostras submetidas à menor concentração de NaOH. Neste caso, além da concentração do catalisador (NaOH) outro fator pode estar influenciando a biodegradabilidade do material. A redução relativa da hidrólise também pode ser devido ao raio atômico do reativo DEAE⁺reagente, que causaria um impedimento estérico à ação enzimática

(SIDLEY CHEMICAL, 2013). Este fato se repete nas amostras submetidas às concentrações maiores de NaOH, e que ainda assim apresentaram hidrólise menor que os controles “RA+NaOH 12,5” e “RA+NaOH 20”. Este resultado corrobora ainda com a proposição de que a reação de dietilaminoetilação foi efetiva. Para o DEAE-Celulose, que apresentou hidrólise de apenas 1,32 %, o impedimento estérico à ação enzimática é maior devido ao fato de que todas as hidroxilas livres da celulose se apresentam substituídas por DEAE⁺reagente.

Na análise do planejamento fatorial das amostras de DEAE 1 a 9, a resposta em % de hidrólise no teste de biodegradabilidade com o material derivatizado com DEAE⁺reagente obteve correlação de $R^2 = 0,88$ e R-Ajustado = 0,87 para modelo linear. A ANOVA (Tabela 22) foi significativa ($P < 0,0001$) apenas para a variável NaOH.

Tabela 22 - ANOVA para ajuste linear do planejamento 3² para a derivatização do resíduo de algodão para a obtenção de DEAE⁺-RA na resposta de porcentagem de hidrólise no ensaio em de biodegradabilidade

Fatores	SQ	G.L.	MQ	F	p
(1) NaOH (%)	7.454,34	1	7.454,34	3.225,87	0,0000
(2) DEAE ⁺ reagente	0,59	1	0,59	0,25	0,6187
1*2	1,97	1	1,97	0,85	0,3653
Falta de Ajuste	965,23	5	193,05	83,54	0,0000
Erro Puro	55,46	24	2,31		
Total SQ	8.476,81	32			

A significância dos efeitos, calculada a partir do erro padrão dos efeitos de primeira (1,86) e de segunda ordem (2,28), multiplicando pelo valor de $t_{tab0,95,24} = 2,064$ resultou nos valores de significância acima de 3,84 e 4,70, respectivamente. A partir disto observou-se que o único efeito significativo para o aumento da porcentagem de hidrólise foi a concentração de NaOH (%) que eleva em 40,70 % a biodegradabilidade da matriz quando varia do nível (-) para o (+). A quantidade de DEAE⁺reagente e a interação entre as variáveis não foram significativas. Esse resultado também é visualizado no gráfico de médias apresentado na Figura 36, onde observa-se que a porcentagem de hidrólise aumenta à medida que o agente catalisador NaOH mais concentrado é utilizado.

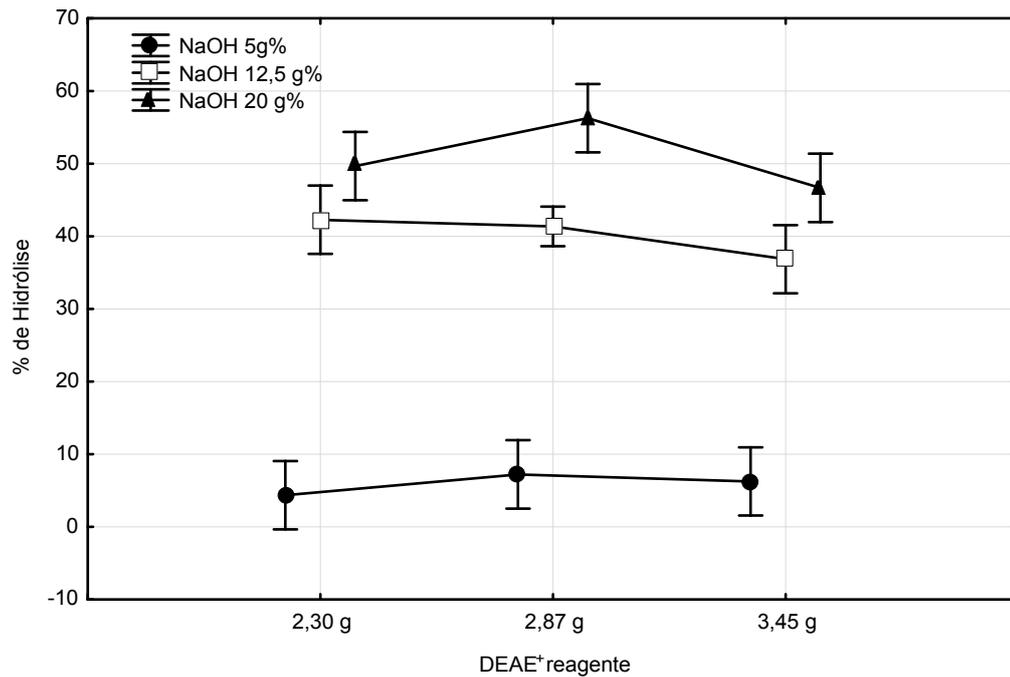


Figura 36 - Gráfico das médias de porcentagem de hidrólise nas matrizes de DEAE⁺-RA nos ensaios em colunas

Esse resultado confirma os efeitos do NaOH no aumento da hidrólise de resíduos celulósicos frente a enzimas do complexo celulolítico. A síntese de DEAE⁺-RA, substituindo apenas um grupo hidroxila da celulose foi suficiente para que houvesse a retenção de corante, e ainda aumenta a capacidade de biodegradabilidade do material derivatizado comparativamente com a “matéria-prima” (fibra de algodão nativo) e o “RA”.

5.3 AVALIAÇÃO DAS MELHORES MATRIZES OBTIDAS

Para a análise das melhores matrizes obtidas através dos delineamentos experimentais de carboximetilação e dietilaminoetilação dos resíduos de algodão foram analisadas as respostas: efeito da concentração inicial e do tempo de contato na retenção de corantes, efeito da concentração de cloreto de sódio, biodegradabilidade acelerada das matrizes após retenção de corante e ainda a regeneração das matrizes.

Para a carboximetilação a matriz selecionada foi o controle RA+NaOH+AMCA, obtido com NaOH 30% e 3 g de AMCA, que apresentou resultados próximos à melhor matriz do planejamento experimental (CM 9), mas com a vantagem de não utilizar o isopropanol no seu processo de produção. Já para a dietilaminoetilação, a melhor amostra obtida foi o DEAE 9, feita a partir de NaOH 20% e 3,45 g de DEAE⁺reagente.

5.3.1 Efeito da Concentração Inicial dos Corantes e do Tempo de Contato

Os resultados mostraram que a capacidade de retenção das duas matrizes derivatizadas, RA + NaOH + AMCA e DEAE 9, no tempo de equilíbrio, foram gradualmente aumentadas de 18,62 a 66,74 mg.g⁻¹ e de 20 a 87,62 mg.g⁻¹, respectivamente, através do aumento da concentração inicial de corante de 100 a 500 mg.L⁻¹ (Figura 37 A). Mesmo em diferentes concentrações iniciais de corante, a matriz dietilaminoetilizada mostrou-se mais eficiente na retenção do RR239, visto que nas concentrações mais baixas (100 e 250 mg.L⁻¹) o corante foi total, ou quase totalmente removido, apresentando porcentagem de remoção de 100 e 99,98 %, respectivamente (Figura 37 B). Isto indica a alta eficiência da matriz derivatizada.

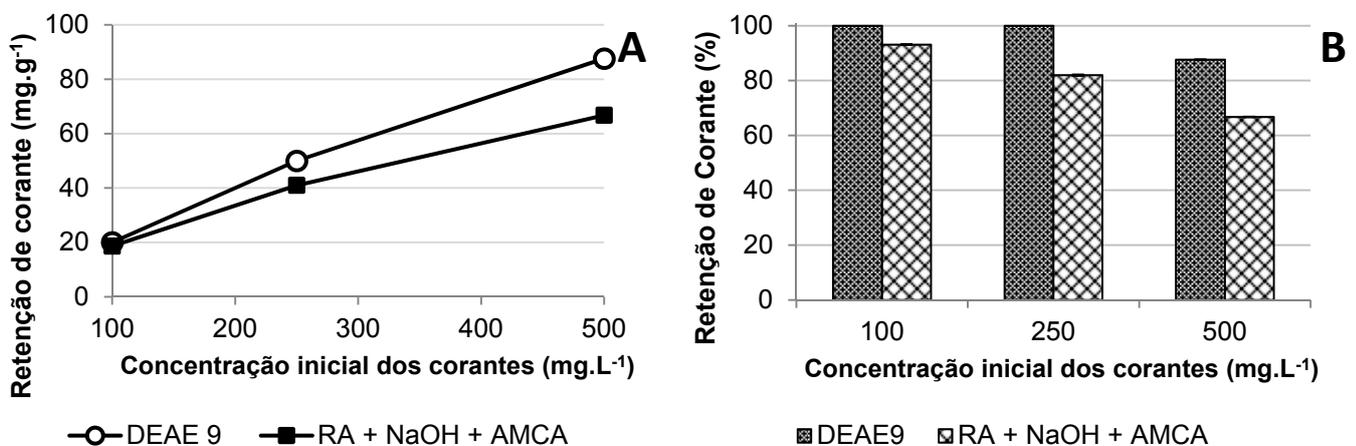


Figura 37 - Efeito da concentração inicial na retenção dos corantes BB 41 e RR239 em matrizes de CM⁻RA e DEAE⁺RA

NOTA: A) Retenção do corante em mg.g⁻¹; e B) Retenção do corante em %.

A concentração inicial do corante desempenha um papel significativo em seu processo de retenção. Ela atua como uma importante força motriz para reduzir a resistência de toda a transferência de massa das moléculas de corante entre as fases sólida e aquosa (NOREEN et al., 2013; SADAF; BHATTI, 2013, *in press*). Assim, quanto maior for a concentração inicial de corante, maior será a capacidade de retenção pela matriz. Segundo Sadaf e Bhatti (2013, *in press*), as maiores concentrações iniciais de corante impulsionam o processo de retenção pelas matrizes derivatizadas. Trabalhando com casca de amendoim nativo, modificada com ácido clorídrico e imobilizada, Noreen et al. (2013) obtiveram um aumento na retenção de corante de cerca de duas vezes quando elevaram a concentração inicial de 10 para 200 mg.L⁻¹, em seguida, a retenção manteve-se constante mesmo aumentando a concentração do corante até 600 mg.L⁻¹. Outros pesquisadores também relataram resultados semelhantes para a remoção de corantes de soluções aquosas quando a concentração inicial foi variada (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008; AUTA; HAMEED, 2013; SADAF; BHATTI, 2013, *in press*).

Para a análise do tempo de contato os resultados mostraram que a capacidade de retenção de corante para as duas matrizes derivatizadas (RA + NaOH + AMCA e DEAE 9) aumentou rapidamente na fase inicial, alcançando um valor constante, em determinado tempo, para além do qual os corantes não foram adicionalmente removidos da solução (Figuras 38 e 39).

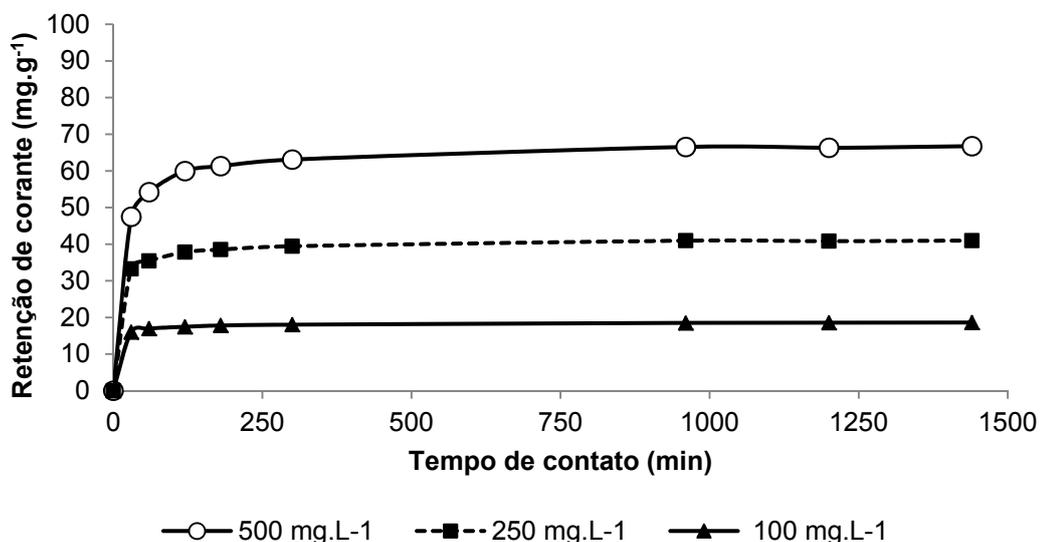


Figura 38 - Efeito do tempo de contato em diferentes concentrações iniciais na retenção de corante pela matriz carboximetilada (RA + NaOH + AMCA)

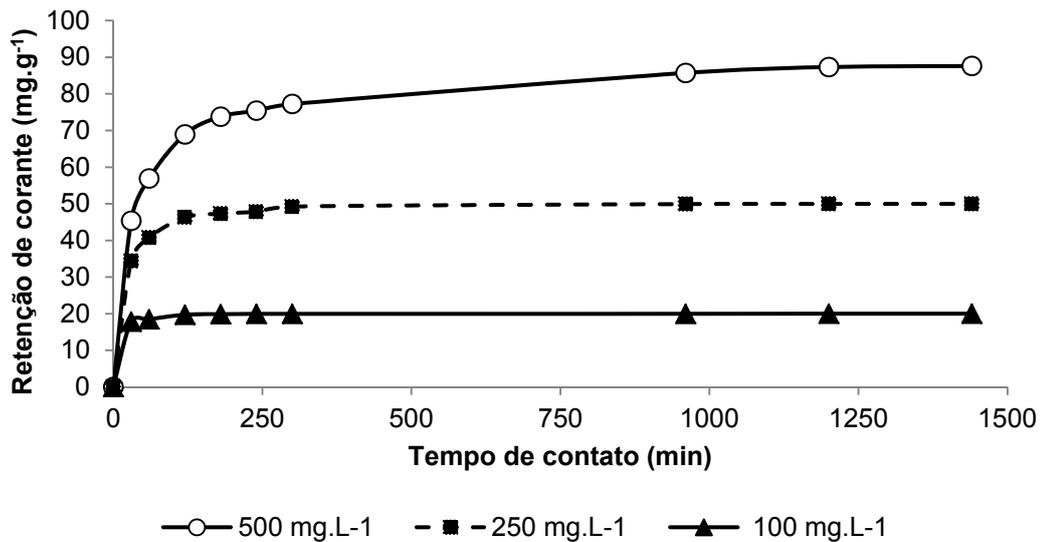


Figura 39 - Efeito do tempo de contato em diferentes concentrações iniciais na retenção de corante pela matriz dietilaminoetilada (DEAE 9)

A retenção máxima de corante no tempo de equilíbrio para a amostra RA + NaOH + AMCA foi de 18,62, 40,98 e 66,74 mg.g⁻¹ para as concentrações iniciais de 100, 250 e 500 mg.L⁻¹, respectivamente. As concentrações de 100 e 250 mg.L⁻¹ atingiram o equilíbrio em 120 min, enquanto para a amostra contendo corante mais concentrado a estabilidade foi atingida em 300 min.

Para a matriz DEAE 9, a concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ reteve todo o corante nos primeiros 60 min de teste. Com a concentração de 250 mg.L⁻¹, o ensaio atingiu o equilíbrio em 180 min, sendo que a amostra mais concentrada de corante levou entre 300 e 980 min para ficar estável. No tempo de equilíbrio, a retenção máxima de corante apresentada foi de 20, 49,99 e 87,61 mg.g⁻¹ para as concentrações iniciais de 100, 250 e 500 mg.L⁻¹, respectivamente.

A avaliação do tempo de equilíbrio é um fator importante na seleção da matriz derivatizada e sua aplicação em escala prática (NOREEN et al., 2013), sendo que a quantidade de corante retido no tempo de equilíbrio reflete a capacidade máxima de retenção da matriz derivatizada sob as condições de funcionamento.

A alta taxa de remoção no início do tempo de contato pode ser devido à grande quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície das matrizes derivatizadas para a retenção do corante. No decorrer do tempo, esses sítios de troca iônica provavelmente tornaram-se escassos, resultando na diminuição da taxa de retenção. Resultado similar foi obtido por Jiang et al. (2012) utilizando bagaço de

cana modificado para remoção do corante Eosina Y, onde a taxa de retenção (100 e 500 mg.L⁻¹) foi intensa nos primeiros 120 min e atingiu o equilíbrio após 360 min. Para a concentração de 200 mg.L⁻¹ a estabilidade de retenção ocorreu após 600 min, sendo a taxa de retenção muito rápida nos primeiros 360 min. Em estudos realizados com carvão ativado preparado de resíduo da extração de óleo de palma, o tempo de contato necessário para concentrações de 50 a 200 mg.L⁻¹ entrarem em equilíbrio foi de 240 a 330 min. Para concentrações maiores (300 a 500 mg.L⁻¹) foram necessários 1.800 min para o equilíbrio ser atingido (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008)

5.3.2 Efeito da Concentração de Cloreto de Sódio

O efeito da presença de eletrólitos na capacidade de retenção das matrizes carboximetilada e dietilaminoetilada para remoção dos corantes BB41 e RR239 foi analisado utilizando NaCl em concentrações que variaram de 0 a 100 mM (Figuras 40 e 41), uma vez que as indústrias têxteis consomem grandes quantidades de sais durante o processo de tingimento. A presença desses sais nos efluentes têxteis é um dos fatores que controlam as interações eletrostáticas e não eletrostáticas entre a superfície da matriz derivatizada e das moléculas de corante e, portanto, afetam a capacidade de retenção (SADAF; BHATTI, 2013, *in press*).

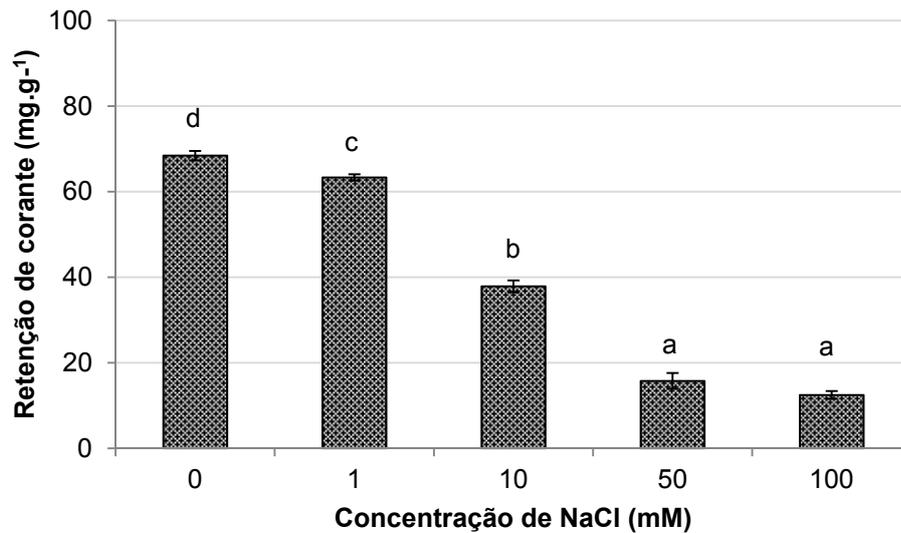


Figura 40 - Efeito da presença de cloreto de sódio na capacidade de remoção do corante BB41 pela matriz RA + NaOH + AMCA

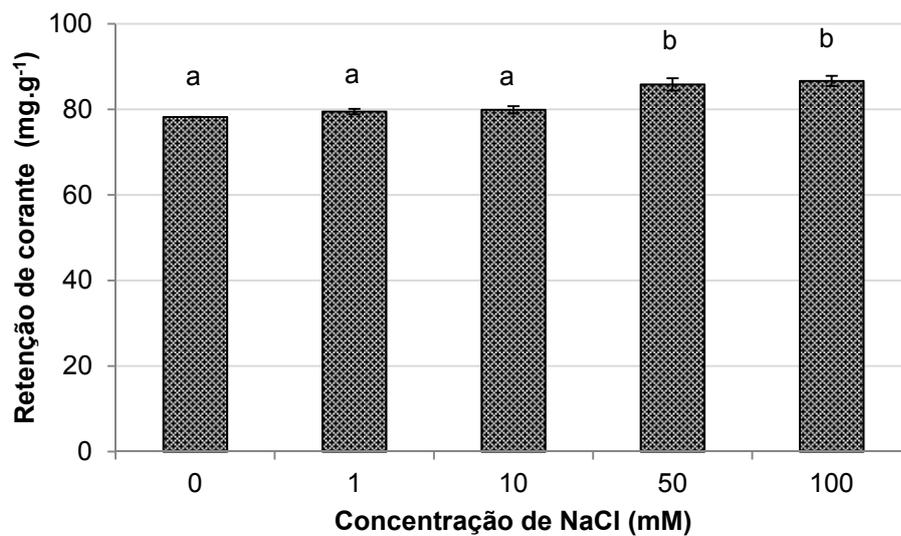


Figura 41 - Efeito da presença de cloreto de sódio na capacidade de remoção do corante RR239 pela matriz DEAE 9

Através do teste de Tukey, verificou-se que a amostra carboximetilada com diferentes concentrações de NaCl foi dividida 4 grupos. O aumento de 0 até 50 mM na concentração de sal reduziu consideravelmente a retenção de corante, sendo que um equilíbrio foi atingido a partir de 50 mM. A variação na retenção de corante entre a amostra sem adição de NaCl e a com a maior concentração (100 mM) foi de 54,31 mg.g⁻¹, ou seja, houve uma redução de 4,85 vezes.

Para a amostra de DEAE 9, a adição do eletrólito foi favorável na retenção de corante, mas com menor variação. As amostras contendo de 0 a 10 mM não apresentaram diferença significativa, mas diferenciam-se das com concentração de 50 a 100 mM que também não foram diferentes entre si. Neste caso a variação da média de retenção de corante entre os dois grupos identificados pelo teste de Tukey foi de apenas $7,04 \text{ mg.g}^{-1}$, representando um aumento de 8,15 %.

A diferença entre as amostras carboximetilada e dietilaminoetiladas provavelmente se deve pela afinidade das matrizes derivatizadas pelos íons adicionados na solução de corante, sendo que o Na^+ pode substituir mais facilmente o corante do que o Cl^- . Outros pesquisadores também relataram resultados semelhantes na remoção de corantes em soluções contendo diferentes concentrações de sais inorgânicos (NOREEN et al., 2013; SADAF; BHATTI, 2013, *in press*; AUTA; HAMEED, 2014)

5.3.3 Teste de Biodegradabilidade Acelerada Após Retenção de Corante

As enzimas celulolíticas, chamadas genericamente de celulases, são capazes de hidrolisar as ligações glicosídicas β 1 \rightarrow 4 da celulose liberando como produto diversas cadeias curtas de celulose, oligossacarídeos (endoglucanase), e ainda celobiose (celobiohidrolase) e glucose livre (β -glucosidase). Estas enzimas são produzidas por vários micro-organismos, sugerindo a capacidade de degradação de celulose (TIBONI, 2011). Por este motivo, as amostras após a retenção de corante em batelada (Figura 42) foram analisadas para avaliar a capacidade das enzimas em hidrolisar este material.



Figura 42 - Amostras derivatizadas após a retenção de corantes no ensaio em batelada

Os resultados indicam que houve redução na porcentagem de hidrólise quando comparadas as matrizes derivatizadas sem corante e após a retenção nos ensaios em batelada. Para a amostra de RA + NaOH + AMCA, a presença de corante reduziu em 4,10 % a biodegradabilidade, enquanto para a matriz DEAE 9 a redução chegou a 37,36 % após 72 h de incubação com as enzimas celulolíticas. Isto indica que o impedimento estérico causado pelo RR239 é maior que do BB41 (Figuras 43 e 44).

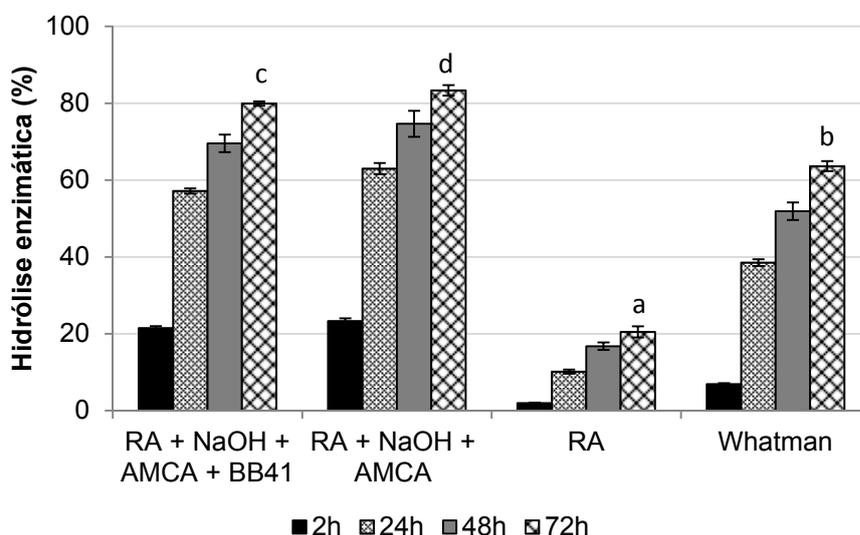


Figura 43 - Efeito do corante na biodegradabilidade da matriz carboximetilada
 NOTA: As amostras consideradas no teste de Tukey foram as de 72 h de incubação enzimática.

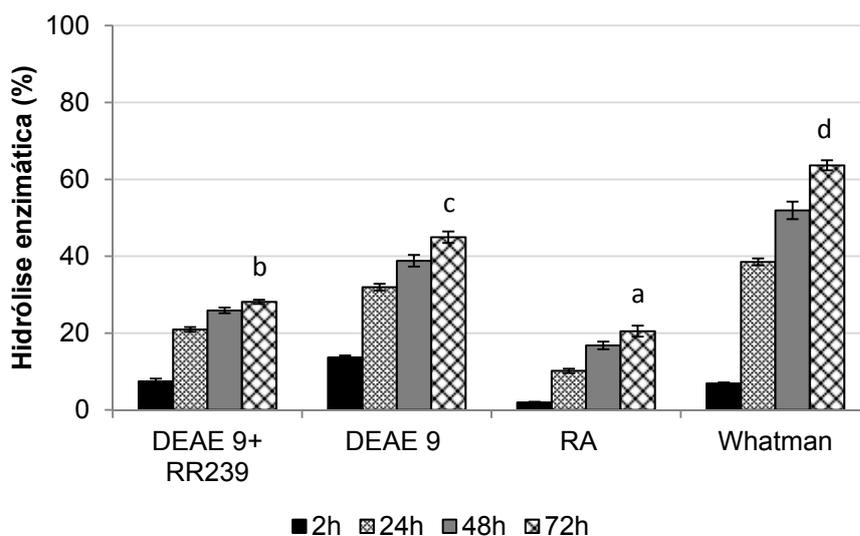


Figura 44 - Efeito do corante na biodegradabilidade da matriz dietilaminoetilada
NOTA: As amostras consideradas no teste de Tukey foram as de 72 h de incubação enzimática.

Em seu trabalho com tecido de algodão tingido com corante reativo Yamada et al. (2005) observaram que esses foram hidrolisados com mais dificuldade do que o algodão nativo, verificando que os modos de ação de celulases em algodão tornam-se mais complicados pela existência de corantes, justificando a redução da biodegradabilidade das matrizes carboximetilada e dietilaminoetiladas após a retenção de corante.

5.3.3.1 Análise colorimétrica de liberação dos corantes

Comparando as amostras foi possível observar que a matriz RA + NaOH + AMCA + BB41 liberou mais corante do que a matriz DEAE 9 + RR239 (Figura 45). Contudo, as matrizes carboximetiladas incubadas sem enzimas também apresentaram alta liberação de corante. Isto é um indicativo de que a afinidade entre a matriz derivatizada e o corante não é elevada, sendo que o corante é liberado independente da hidrólise da celulose.

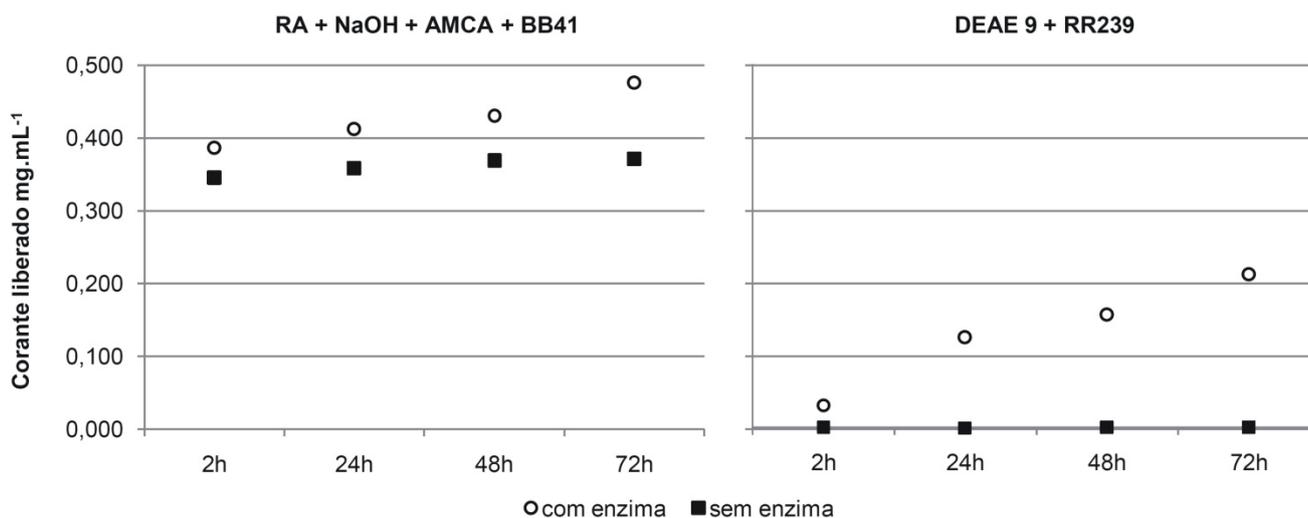


Figura 45 - Efeito da liberação de corantes durante ensaio de biodegradabilidade e sem a ação das enzimas

Para as amostras de DEAE, o corante somente foi liberado na presença de enzimas celulolíticas. Neste caso, a afinidade entre o material derivatizado e o corante foi notavelmente maior.

Em seu trabalho de tingimento de celulose bacteriana com o corante remazol azul brilhante em comparativo com outros materiais como o algodão hidrófilo, Tiboni (2011) verificou que a liberação de corante possui correlação com a liberação de glucose, entretanto, a redução na porcentagem de hidrólise foi de 61 e 78 % para a celulose bacteriana e o algodão, respectivamente, devido principalmente às ligações covalentes formadas, neste caso, entre o corante e as matrizes por ela utilizada.

A varredura dos hidrolisados em cada um dos tempos (2, 24, 48 e 72 h), realizada em espectrofotômetro, mostrou que não houve deslocamento do espectro dos corantes, indicando que mesmo com a hidrólise, o grupo cromóforo do corante permanece inalterado.

5.3.4 Análise por Cromatografia em Camada Delgada

O resultado da análise dos produtos de hidrólise utilizando Cromatografia em Camada Delgada (CCD), tendo como fase móvel, isopropanol: acetato de etila: água (7:1:2), é mostrado na Figura 46.

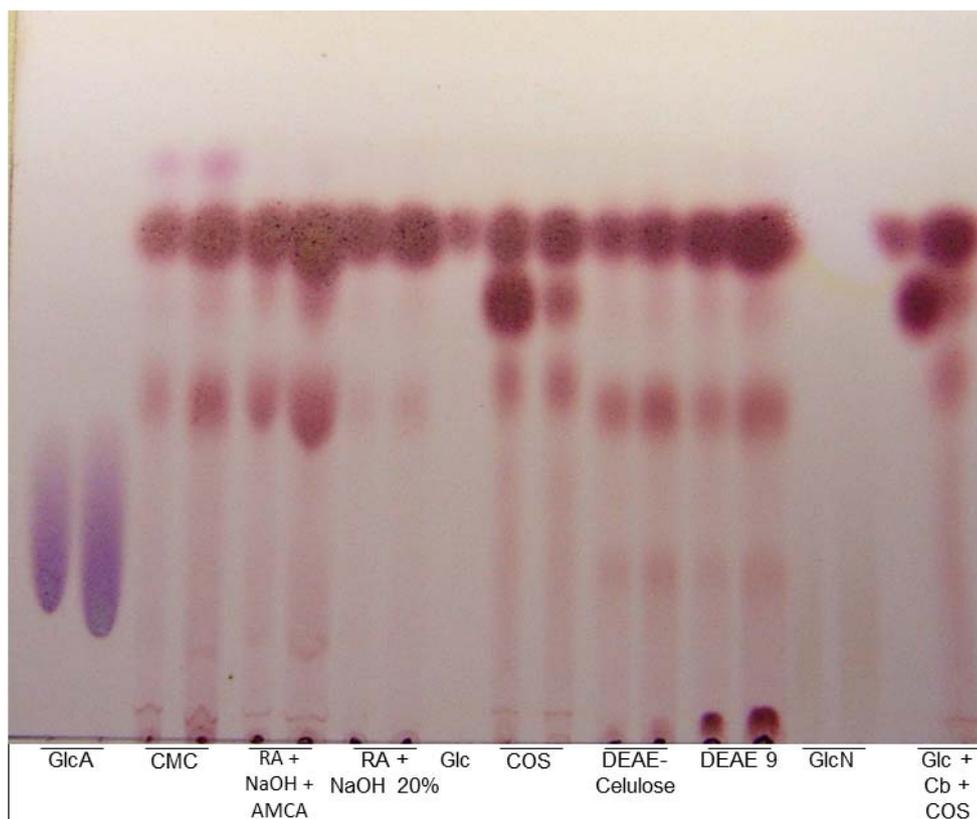


Figura 46 - Cromatografia em camada delgada dos produtos de hidrólise com enzimas celulolíticas das matrizes CMC, RA + NaOH + AMCA, RA + NaOH, DEAE-Celulose e DEAE 9
NOTA: Os hidrolisados tiveram como controles: GlcA (ácido glucurônico), Glc (glucose), COS (celo-oligossacarídeos), GlcN (glucosamina) e Cb (celobiose).

Através da cromatografia foi possível verificar que ocorre à hidrólise enzimática de praticamente toda celulose a glucose livre com traços de celotriose na amostra controle contendo apenas NaOH (RA + NaOH).

Os perfis cromatográficos obtidos tanto para o hidrolisado de CM⁻-RA quanto de DEAE⁺-RA foram distintos, exibindo, além de glucose, pelo menos 2 componentes adicionais na zona de migração entre celobiose e celopentose, além de oligossacarídeos de maior grau de polimerização, estes sugestivamente decorrentes da inserção dos grupos funcionais, respectivamente ácido (CM⁻) e básico (DEAE⁺), cuja melhor caracterização requer a aplicação de técnicas analíticas mais sofisticadas tais como ESI-MS/MS ou ¹³C-RMN (investigação ainda em curso).

5.3.5 Avaliação Preliminar da Regeneração das Matrizes Derivatizadas

A regeneração das matrizes trocadoras de íons torna mais eficiente e rentável o processo de remoção de corantes em larga escala, além de ser ambientalmente desejável. A Figura 47 mostra os resultados do ensaio preliminar de regeneração das colunas carboximetilada e dietilaminoetilizadas com vistas à sua reutilização.

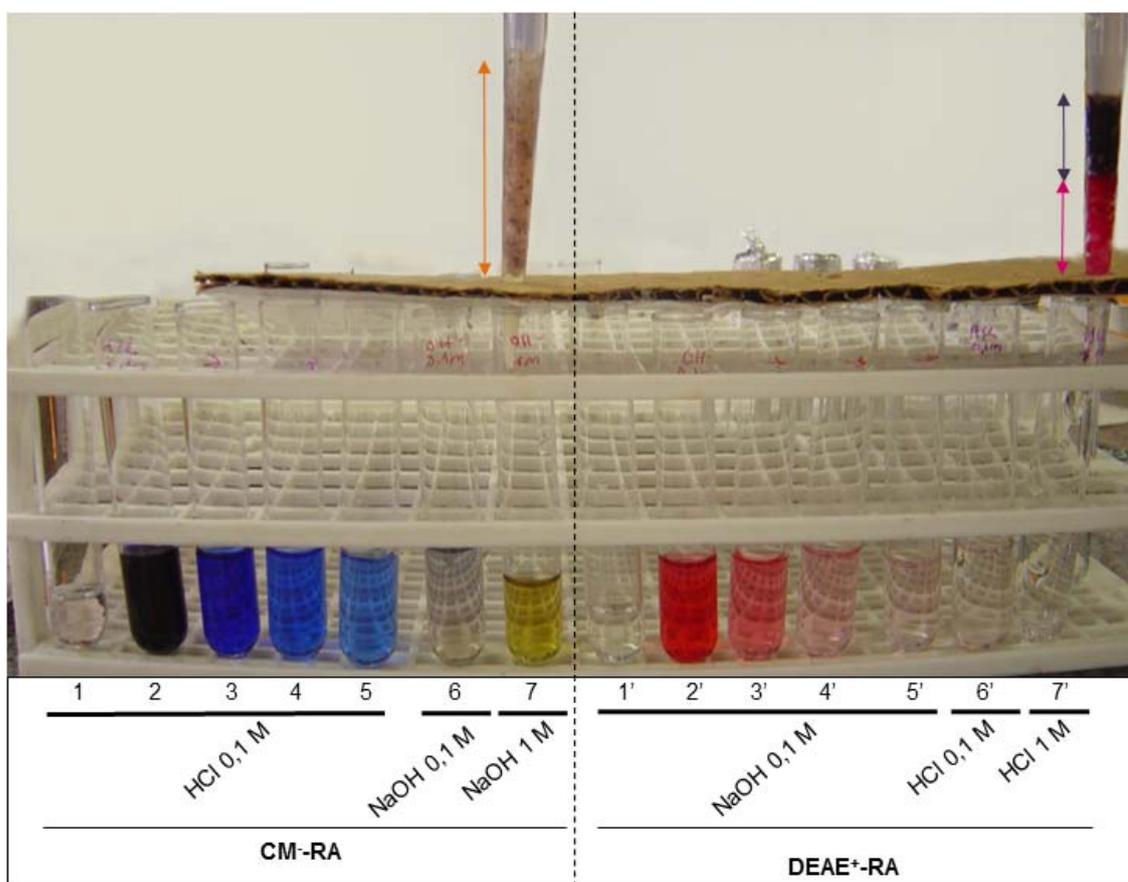


Figura 47 - Ensaio preliminar da regeneração das colunas

NOTA: Nas amostras 1 a 5 ocorreu a adição de HCl 0,1 M, na 6, NaOH 0,1 M e na 7 NaOH 1M. Para as amostras 1' a 5' a adição foi de NaOH 0,1 M, seguida de HCl 0,1 M (6') e de HCl 1 M (7').

Tendo em conta o pK_{a1} (4,7 e 11,5) para dos grupos iônicos inseridos nas amostras de RA (AMCA e DEAE⁺reagente, respectivamente), que são definidos, em ambos os casos, como trocadores iônicos fracos, a matriz aniônica (CM⁻-RA) é quase completamente regenerada logo na primeira eluição com HCL 0,1M (frações 2 a 5). Contudo, um resíduo de cor é eluída com a adição de álcali forte (NaOH 1M,

fração 7), mas neste caso, com degradação molecular refletida pela transição de cor. Comportamento oposto foi observado com a matriz catiônica (DEAE⁺-RA) já que a eluição alcalina inicial (NaOH 0,1M; frações 2'a 4') remove cerca de 1/4 da matéria corada enquanto os remanecentes 3/4 permanecem fortemente ligados à matriz trocadora. Este dado parece corroborar com o perfil de cromatografia em camada delgada (Figura 48) do corante RR 239 que apresenta uma composição mais heterogênea que o BB 41, apresentado dois componentes distintos, sendo um deles menor e com menos afinidade com a fase estacionária, o qual possivelmente é removido da coluna.

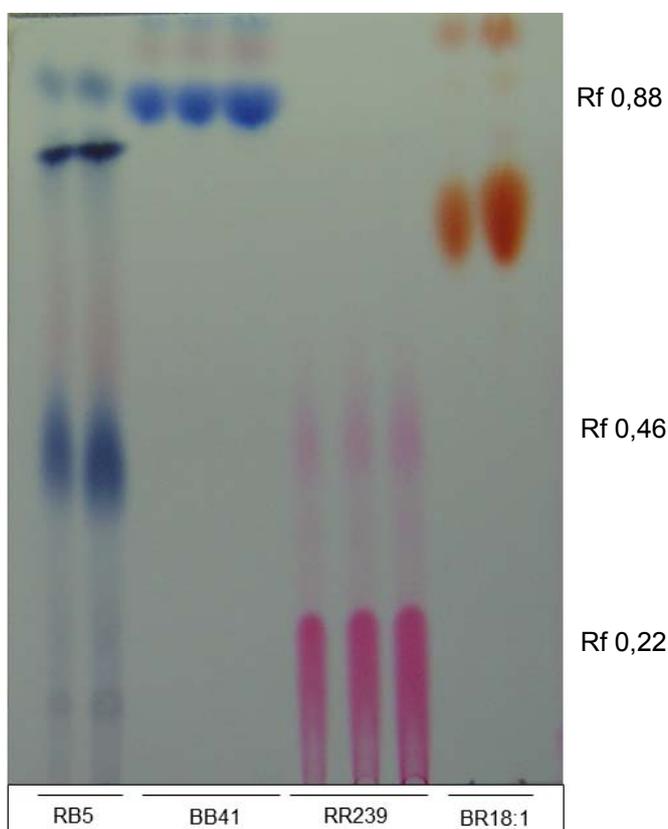


Figura 48 - Perfil cromatográfico dos corantes BB 41 e RR 239

NOTA: Como controle foram utilizados o corante ácido *Reactive Black 5* (RB5) e o corante básico *Basic Red 18:1* (BR18:1).

Pouco comumente os corantes têxteis, devido ao fator de custo na preparação e purificação, correspondem a um único componente químico. O corante ácido RR 239 é ilustrativo para um corante industrial heterogêneo exibindo um componente principal centrado no Rf = 0,16 e outro secundário em Rf = 0,44.

Contrariamente, o corante catiônico BB 41 se apresentou como praticamente puro com um alto $R_f = 0,88$ acompanhado de traços de componentes menores mais próximos acima deste.

A possibilidade de regeneração das matrizes reduz os descartes com o material já saturado pelo corante, sendo que na indústria parceira deste projeto, os resíduos gerados no processamento têxtil são encaminhados a um aterro particular, para onde essas matrizes poderão também ser encaminhadas.

Diversos trabalhos de pesquisa têm sido direcionados na busca e aplicação de matrizes naturais, *e.g.*, resíduos do tipo ligo(hemi)celulósico, disponíveis em grande quantidade e de relativo baixo custo para tratamento de efluentes têxteis. Igualmente bem explorada é a derivatização de tais resíduos para incrementar a capacidade retentora de corantes, com ênfase para as derivatizações anionizantes (carboximetilação) e cationizantes (dietilaminoetilação ou aminações similares). O resíduo do processamento dos fios de algodão (RA) ou “pó de varredura” (resíduo de algodão) gerado em grande volume na indústria têxtil foi então eleito como matéria-prima de partida para a derivatização aniônica e catiônica. A vantagem do RA em relação a outros ligo(hemi)celulósicos é a ausência das frações hemicelulose e lignina, que são total ou parcialmente solubilizadas pelo álcali presente no meio reacional, e exigem, muitas vezes, a utilização de um reativo (*e.g.* epícloridrina) capaz de fazer ligações covalentes entre os três componentes majoritários (celulose, hemicelulose e lignina), reduzindo suas perdas. Os derivados de RA aqui obtidos se revelaram eficientes para a remoção, respectivamente, de corantes residuais básicos e ácidos, com a vantagem do RA ser coletado na própria unidade fabril, sendo assim uma alternativa para o aproveitamento deste resíduo no tratamento de um problema ainda maior, a remoção de corantes residuais presentes nos efluentes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A carboximetilação dos resíduos de algodão (RA), através de planejamento fatorial, resultou em 6 matrizes com retenção de corante igual ou superior à amostra comercial de CMC;
- A dietilaminoetilação dos resíduos de algodão (RA), através de três planejamentos fatoriais sequenciais, resultou em 2 amostras com retenção de corante igual ou superior à amostra comercial de DEAE-Celulose;
- A retenção dos corantes têxteis, *Basic Blue 41* e *Reactive Red 239*, através de testes em coluna e batelada utilizando as matrizes CM^- -RA e $DEAE^+$ -RA, respectivamente, apresentou como os melhores resultados a matriz trocadora catiônica CM 9 (88, 33 $mg.g^{-1}$ para coluna e 60,93 $mg.g^{-1}$ para batelada) e a matriz trocadora aniônica DEAE 9 (60 $mg.g^{-1}$ para coluna e 93,41 $mg.g^{-1}$ para batelada);
- O custo adicional e problemas ambientais que podem ser causados pela adição de isopropanol na produção da matriz CM^- -RA, mesmo aumentando a retenção de corante, não justificam sua utilização;
- A biodegradabilidade das amostras obtidas de CM^- -RA e $DEAE^+$ -RA utilizando enzimas celulolíticas apresentou resultados de 92,78 % de hidrólise para a amostra CM 9 e 46,50 % para a DEAE 9, maiores que o obtido com a amostra controle, sem o tratamento;
- A matriz de $DEAE^+$ -RA se mostrou eficiente na retenção de corantes independente da concentração inicial utilizada. Para a amostra de CM^- -RA a retenção melhora com o aumento da concentração;
- A presença de cloreto de sódio reduz a retenção de corante para a matriz de CM^- -RA, enquanto que para a matriz $DEAE^+$ -RA a retenção é levemente acrescida;
- A presença de corante reduz a biodegradabilidade das matrizes por enzimas celulolíticas, sendo que a maior interferência ocorre na matriz $DEAE^+$ -RA, contudo a hidrólise ainda é maior do que a amostra de RA.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Avaliar os dados quanto às isotermas de Langmuir e Freudlinch;
- Avaliar a retenção de diferentes corantes;
- Avaliar as matrizes utilizando efluente têxtil;
- Avaliar a eficiência das derivatizações através de RMN;
- Avaliar a retenção de corantes através da interação entre as duas matrizes derivatizadas;
- Buscar novas alternativas para o descarte das matrizes já saturadas com corante.

REFERÊNCIAS

ABDULKHANI, A.; HOJATI MARVAST, E.; ASHORI, A.; KARIMI, A. N. Effects of dissolution of some lignocellulosic materials with ionic liquids as green solvents on mechanical and physical properties of composite films. **Carbohydrate Polymers**. v.95, n.1, p.57-63, 2013.

ABIQUIM, A. B. D. I. Q. **Corantes e pigmentos**. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em 07 de out. de 1013, 2013.

ADINUGRAHA, M. P.; MARSENO, D. W.; HARYADI. Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*musa cavendishii lambert*). **Carbohydrate Polymers**. v.62, n.2, p.164-169, 2005.

AFONSO, L. C. **Produção de celulases por cultivo em estado sólido e aplicação na hidrólise de bagaço de cana-de-açúcar**. 2012. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ALVER, E.; METIN, A. Ü. Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. **Chemical Engineering Journal**. v.200–202, n.0, p.59-67, 2012.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.-S.; LEE, D.-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v.92, n.3, p.263-274, 2002.

ANSARI, R.; SEYGHALI, B.; MOHAMMAD-KHAH, A.; ZANJANCHI, M. A. Highly efficient adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using sawdust modified by cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide. **Journal of Surfactants and Detergents**. v.15, n.5, p.557-565, 2012.

ARAMI, M.; LIMAE, N. Y.; MAHMOODI, N. M. Evaluation of the adsorption kinetics and equilibrium for the potential removal of acid dyes using a biosorbent. **Chemical Engineering Journal**. v.139, n.1, p.2-10, 2008.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v.105, n.0, p.199-206, 2013.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**. v.237, n.0, p.352-361, 2014.

BABURAJ, M. S.; ARAVINDAKUMAR, C. T.; SREEDHANYA, S.; THOMAS, A. P.; ARAVIND, U. K. Treatment of model textile effluents with paa/chi and paa/pei composite membranes. **Desalination**. v.288, n.0, p.72-79, 2012.

BASHA, C. A.; SENDHIL, J.; SELVAKUMAR, K. V.; MUNISWARAN, P. K. A.; LEE, C. W. Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems. **Desalination**. v.285, n.0, p.188-197, 2012.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BENKLI, Y. E.; CAN, M. F.; TURAN, M.; ÇELIK, M. S. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. **Water Research**. v.39, n.2–3, p.487-493, 2005.

BITTON, G. **Wastewater microbiology**. Disponível em: <[http://www2.hcmuaf.edu.vn/data/quoctuan/Wastewater%20Microbiology%20\(Wiley%20Series%20in%20Ecological%20and%20Applied%20Microbiology\)%20by%20Gabriel%20Bitton.pdf](http://www2.hcmuaf.edu.vn/data/quoctuan/Wastewater%20Microbiology%20(Wiley%20Series%20in%20Ecological%20and%20Applied%20Microbiology)%20by%20Gabriel%20Bitton.pdf)>. Acesso em 25 de jun. de, 2013.

BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: Applications in effluent treatment. **Environmental Science & Technology**. v.38, n.18, p.4905-4909, 2004.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHER, M. Lignin biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**. v.54, p.519-546, 2003.

BOYER, R. F.; REDMOND, M. A. Effect of chemical modification of cellulose on the activity of a cellulase from *aspergillus niger*. **Biotechnology and Bioengineering**. v.25, n.5, p.1311-1319, 1983.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**. v.31, n.1, p.114-122, 2008.

CALVETE, T. **Casca de pinhão – in natura e carvão ativo – adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. 76f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CARVALHO, W. S.; MARTINS, D. F.; GOMES, F. R.; LEITE, I. R.; GUSTAVO DA SILVA, L.; RUGGIERO, R.; RICHTER, E. M. Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres. **Biomass and Bioenergy**. v.35, n.9, p.3913-3919, 2011.

CEGARRA, J. Biotecnologia aplicada aos processos de química têxtil. **Química Têxtil**. v.58, p.5-14, 2000.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Reatores**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/mudancas-climaticas/biogas/Biog%C3%A1s/20-Reatores>>. Acesso em 24 de nov. , 2012.

CHEN, Y.-X.; WANG, G.-Y. Adsorption properties of oxidized carboxymethyl starch and cross-linked carboxymethyl starch for calcium ion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.289, n.1–3, p.75-83, 2006.

CHENG, H. N.; BISWAS, A. Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation. **Carbohydrate Polymers**. v.84, n.3, p.1004-1010, 2011.

CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**. v.265, n.1–3, p.159-168, 2011.

CHRISTOFOLETTI, G. B. **Estudo dos efeitos de etapas de pré-tratamento na hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 143f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CLARKE GAREGG, M. A.; ROBERTS, E. J. **Removal of color, polysaccharides, phenolics and turbidity from sugar-containing solutions and derived fibrous residues therefore**. Pedido de patente no sob nº US5504196 A, em 1996.

COLOUR-INDEX. **Pigments**. Disponível em: <Erro! A referência de hiperlink não é válida.>. Acesso em 30 de nov. , 2012.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_10_09_12_34_boletim_portugues_outubro_2013.pdf>. Acesso em 10 de nov. de, 2013.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Perspectivas para a agropecuária: Safra 2013/2014**. Brasília: vol. 1, p. 154, 2013b.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**. v.97, n.9, p.1061-1085, 2006.

DA-RIN, B. P.; VIEIRA NETO, J. N.; CUNHA, M. F.; RAMOS, R. **Tratamento de esgotos**. Rio de Janeiro: Nova Cedai, 2008. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/30366989/3/Caracteristicas-fisicas>>. Acesso em 23 de mar. 2013.

DE SOUZA, S. M. D. A. G. U.; BONILLA, K. A. S.; DE SOUZA, A. A. U. Removal of cod and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v.179, n.1–3, p.35-42, 2010.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**. v.28, n.3, p.350-356, 1956.

FASANELLA, C. C. **Ação das enzimas ligninolíticas produzidas por aspergillus neger e penicillium sp. Em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente**. 2008. 80f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2008.

FERRERO, F. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust. **Journal of Hazardous Materials**. v.142, n.1–2, p.144-152, 2007.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: Modeling, simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**. v.20, n.1, p.129-141, 2000.

FIGUEIREDO, S. A. R. C. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina**. 2002. 430f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2002.

FONSECA, B.; MOUTTA, R. D.; FERRAZ, F. D.; VIEIRA, E.; NOGUEIRA, A.; BARATELLA, B.; RODRIGUES, L.; HOU-RUI, Z.; DA SILVA, S. Biological detoxification of different hemicellulosic hydrolysates using *issatchenkia occidentalis* cctcc m 206097 yeast. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**. v.38, n.1, p.199-207, 2011.

FONTANA, J. D.; CORREA, J. B. C.; DUARTE, J. H.; BARBOSA, A. M.; BLUMEL, M. Aqueous phosphoric acid hydrolysis of hemicelluloses from sugarcane and sorghum bagasses. **Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals**. n.14, p.175-186, 1984.

FONTANA, J. D.; TIBONI, M.; GRZYBOWSKI, A.; PALACIO, A. M. C.; BALDO, G. R. **The diluted thermopressurized aqueous phosphoric pretreatment of ligno(hemi)cellulosics**. p. 25, 2013, *in press*.

FREITAS, K. R. D. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 151f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

GEADA, O. M. R. N. D. **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho**. 2006. 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2006.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil alaranjado remazol 3r utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 128f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GONG, R.; JIN, Y.; CHEN, F.; CHEN, J.; LIU, Z. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. **Journal of Hazardous Materials**. v.137, n.2, p.865-870, 2006.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Química Nova**. v.23, n.1, p.71-78, 2000.

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of cu(ii), cd(ii) and pb(ii) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. **Water Research**. v.43, n.18, p.4479-4488, 2009.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. Treatment of textile dye effluents using coagulation–flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**. v.235, n.1–3, p.330-339, 2009.

HASSAN, W.; FAROOQ, U.; AHMAD, M.; ATHAR, M.; KHAN, M. A. Potential biosorbent, haloxylon recurvum plant stems, for the removal of methylene blue dye. **Arabian Journal of Chemistry**. n.0, 2014, *in press*.

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

HEYDARZADEH, H. D.; NAJAFPOUR, G. D.; NAZARI-MOGHADDAM. Catalyst-free conversion of alkali cellulose to fine carboxymethyl cellulose at mild conditions. **World Applied Sciences Journal**. v.6, n.4, p.564-569, 2009.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de azadirachta indica como adsorvente**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

IQBAL, M. **Textile dyes**. Pakistan:Rehbar Publishers Karachi, 2008. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/4890326/Textile-Dyes-by-Mansoor-Iqbal>>. Acesso em 25 de mai. 2013.

IQBAL, M. J.; ASHIQ, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**. v.139, n.1, p.57-66, 2007.

JIANG, G.-B.; LIN, Z.-T.; HUANG, X.-Y.; ZHENG, Y.-Q.; REN, C.-C.; HUANG, C.-K.; HUANG, Z.-J. Potential biosorbent based on sugarcane bagasse modified with tetraethylenepentamine for removal of eosin y. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.50, n.3, p.707-712, 2012.

KAMEL, S.; ABOU-YOUSEF, H.; YOUSEF, M.; EL-SAKHAWY, M. Potential use of bagasse and modified bagasse for removing of iron and phenol from water. **Carbohydrate Polymers**. v.88, n.1, p.250-256, 2012.

KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; DE ARMAS, E. D. Biodegradação de efluente têxtil por *pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**. v.28, n.4, p.629-632, 2005.

KLUEPFEL, D. **Screening of prokaryotes for cellulose- and hemicellulose-degrading enzymes**. Academic Press. Volume 160: p. 180-186, 1988.

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

KUTSENKO, L. I.; BOCHEK, A. M.; VLASOVA, E. N.; VOLCHEK, B. Z. Synthesis of carboxymethyl cellulose based on short fibers and lignified part of flax pedicels (boon). **Russian Journal of Applied Chemistry**. v.78, n.12, p.2014-2018, 2005.

LIU, H.-L.; CHIOU, Y.-R. Optimal decolorization efficiency of reactive red 239 by uv/tio2 photocatalytic process coupled with response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**. v.112, n.1-3, p.173-179, 2005.

LIVERSIDGE, R. M.; LLOYD, G. J.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Removal of basic blue 41 dye from aqueous solution by linseed cake. **Process Biochemistry**. v.32, n.6, p.473-477, 1997.

LYND, L. R.; WEIMER, P. J.; ZYL, W. H. V.; PRETORIUS, I. S. Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology. **Microbiology and molecular biology reviews**. v.66, n.3, p.739, 2002

MAHESH, S.; PRASAD, B.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Electrochemical degradation of pulp and paper mill waste water. Part 2. Characterization and analysis of sludge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.45, n.16, p.5766-5774, 2006.

MANGAT, M. M. A. **Structure and properties of cotton fiber: A literature review**. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/30439788/Structure-and-Properties-of-Cotton-Fiber-A-Literature-Review>>. Acesso em 24 de set. de 2013.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Algodão**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/algodao>>. Acesso em 23 de nov. de 2013.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. CRC Press. vol. 0, p. 208, 1995.

MÉNDEZ-PAZ, D.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Anaerobic treatment of azo dye acid orange 7 under batch conditions. **Enzyme and Microbial Technology**. v.36, n.2-3, p.264-272, 2005.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**. v.31, n.3, p.426-428, 1959.

MÜFTÜOĞLU, A.; KARAKELLE, B.; ERGIN, M.; ERKOL, A.; YILMAZ, F. The removal of basic blue 41 dye from aqueous solutions by bituminous shale. **Adsorption Science & Technology**. v.21, n.8, p.751-760, 2003.

NADA, A.-A. M. A.; HASSAN, M. L. Ion exchange properties of carboxylated bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**. v.102, n.2, p.1399-1404, 2006.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger, principios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier. vol. p. 1009, 2006.

NGUYEN, T. A.; JUANG, R.-S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. **Chemical Engineering Journal**. v.219, n.0, p.109-117, 2013.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**. v.72, n.3, p.219-226, 2000.

NOREEN, S.; BHATTI, H. N.; NAUSHEEN, S.; SADAF, S.; ASHFAQ, M. Batch and fixed bed adsorption study for the removal of drimarine black cl-b dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent. **Industrial Crops and Products**. v.50, n.0, p.568-579, 2013.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: The structure slowly unravels. **Cellulose**. v.4, n.3, p.173-207, 1997.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Química Nova**. v.33, n.7, p.1559-1558, 2010.

ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource Technology**. v.98, n.15, p.2792-2799, 2007.

ORLANDO, U. S.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials. **Bioresource Technology**. v.83, n.3, p.195-198, 2002.

ÖZTÜRK, A.; ABDULLAH, M. I. Toxicological effect of indole and its azo dye derivatives on some microorganisms under aerobic conditions. **Science of The Total Environment**. v.358, n.1-3, p.137-142, 2006.

PÉREZ, S.; SAMAIN, D. **Structure and engineering of celluloses**. Academic Press. Volume 64: p. 25-116, 2010.

PUSHPAMALAR, V.; LANGFORD, S. J.; AHMAD, M.; LIM, Y. Y. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste. **Carbohydrate Polymers**. v.64, n.2, p.312-318, 2006.

RACZ, I.; BORSA, J. Swelling of carboxymethylated cellulose fibres. **Cellulose**. v.4, n.4, p.293-303, 1997.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. v.77, n.3, p.247-255, 2001.

RODRIGUES, K.; VIDAL, C. B.; BARBOSA, B. C. A.; PESSOA-WANDERLEY, C. R.; DUARTE, I. C. S.; G, M. Viabilidade do tratamento de água residuária sintética têxtil em reator aeróbio de leito fixo. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v.15, n.1, p.99-106, 2010.

ROUSSEAU, R. W.; FERRELL, J. K.; REARDON, R. F. Synthesis of diethylaminoethyl cellulose on cotton fabric. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**. v.23, n.2, p.250-252, 1984.

SADAF, S.; BHATTI, H. N. Batch and fixed bed column studies for the removal of indosol yellow bg dye by peanut husk. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. n.0, 2013, *in press*.

SADEGHI-KIAKHANI, M.; ARAMI, M.; GHARANJIG, K. Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.1, n.3, p.406-415, 2013.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SCALON, M.; RECHENMACHER, C.; SIEBEL, A.; KAYSER, M.; RODRIGUES, M.; MALUF, S.; RODRIGUES, M.; SILVA, L. Evaluation of sinus river water genotoxicity using the comet assay in fish. **Brazilian Journal of Biology**. v.70, n.4, p.1217-1222, 2010.

SIDLEY CHEMICAL. **Enzymatic properties of hydroxy ethyl cellulose**. Disponível em: <<http://celluloseether.com/enzymatic-hydroxy-ethyl-cellulose/>>. Acesso em 28 de dez. de 2013.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. v.32, n.3, p.661-671, 2009.

SIMKOVIC, I.; LASZLO, J. A. Preparation of ion exchangers from bagasse by crosslinking with epichlorohydrin-nh₄oh or epichlorohydrin-imidazole. **Journal of Applied Polymer Science**. v.64, n.13, p.2561-2565, 1997.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

TAHIR, H.; SULTAN, M.; AKHTAR, N.; HAMEED, U.; ABID, T. Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**. n.0, 2012.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: Batch and fixed bed studies. **Desalination**. v.225, n.1-3, p.13-28, 2008.

TARELHO, J. P. G. **Atividade fotocatalítica de camadas de tio2 otimizadas**. 2011. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

TIAN, D.; ZHANG, X.; LU, C.; YUAN, G.; ZHANG, W.; ZHOU, Z. Solvent-free synthesis of carboxylate-functionalized cellulose from waste cotton fabrics for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. **Cellulose**. v.21, p.473-484, 2014.

TIBONI, M. **Monitoramento da atividade de enzimas do complexo celulolítico utilizando celulose bacteriana covalentemente tingida com azul brilhante de remazol r**. 2011. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Setor de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

TIBONI, M.; GRZYBOWSKI, A.; PASSOS, M.; BARISON, A.; LIÃO, L.; CAMPOS, F.; PONTAROLO, R.; FONTANA, J. The use of dyed bacterial cellulose to monitor cellulase complex activity. **Cellulose**. v.19, n.6, p.1867-1877, 2012.

TIJSEN, C. J.; KOLK, H. J.; STAMHUIS, E. J.; BEENACKERS, A. A. C. M. An experimental study on the carboxymethylation of granular potato starch in non-aqueous media. **Carbohydrate Polymers**. v.45, n.3, p.219-226, 2001.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. London: Charles Griffin & Company Ltda. vol. 0, p. 1975.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**. v.83, n.4, p.1446-1456, 2011.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto n,o-carboxymethyl-chitosan. **Bioresource Technology**. v.99, n.5, p.1403-1408, 2008.

WONG, A. **Absorbent structures**. Pedido de patente no sob nº US4818598, em 1985.

XU, Y.; LEBRUN, R. E.; GALLO, P. J.; BLOND, P. Textile dye plant effluent by nanofiltration membrane. **Separation Science and Technology**. v.34, n.13, p.2501-2519, 1999.

YAMADA, M.; AMANO, Y.; HORIKAWA, E.; NOZAKI, K.; KANDA, T. Mode of action of cellulases on dyed cotton with a reactive dye. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**. v.69, n.1, p.45-50, 2005.

YAŞAR, F.; TOĞRUL, H.; ARSLAN, N. Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. **Journal of Food Engineering**. v.81, n.1, p.187-199, 2007.

YU, J.-X.; CHI, R.-A.; HE, Z.-Y.; QI, Y.-F. Adsorption performances of cationic dyes from aqueous solution on pyromellitic dianhydride modified sugarcane bagasse. **Separation Science and Technology**. v.46, n.3, p.452-459, 2011.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**. v.33, n.5, p.1039-1043, 2010.

ZHANG, W.; LI, H.; KAN, X.; DONG, L.; YAN, H.; JIANG, Z.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw. **Bioresource Technology**. v.117, p.40-47, 2012.