



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química



Desenvolvimento de monolitos poliméricos porosos a base de Acetato de
celulose para remoção de contaminantes em efluentes: estudo de remoção de
Cristal Violeta

Dissertação de Mestrado

POLIANA RICCI

UBERLÂNDIA
2023

POLIANA RICCI

Desenvolvimento de monolitos poliméricos porosos a base de Acetato de celulose para remoção de contaminantes em efluentes: estudo de remoção de Cristal Violeta

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rosana Maria Nascimento de Assunção

Coorientador: Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

Área de Concentração: Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides

UBERLÂNDIA

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R491 2023	Ricci, Poliana, 1997- Desenvolvimento de Monolitos Poliméricos Porosos A Base De Acetato De Celulose Para Remoção De Contaminantes Em Efluentes: Estudo De Remoção Do Corante Cristal Violeta [recurso eletrônico] / Poliana Ricci. - 2023. Orientadora: Rosana Maria Nascimento Assunção. Coorientadora: Anizio Marcio de Faria. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.599 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações. 1. Química. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento, 1968- , (Orient.). II. Faria, Anizio Marcio de, 1977-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título. CDU: 54
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 379, PPGQUI				
Data:	Primeiro de agosto de dois mil e vinte e três	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:35
Matrícula do Discente:	12012QMI011				
Nome do Discente:	Poliana Ricci				
Título do Trabalho:	“Desenvolvimento de monolitos poliméricos porosos a base de Acetato de celulose para remoção de contaminantes em efluentes: estudo de remoção de Cristal Violeta				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Química Teórica e Físico-Química de Macromoléculas e Coloides				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	“Modificação química de polímeros naturais e sintéticos visando aplicações nas áreas farmacêutica, alimentícia e ambiental.”				

Reuniu-se por webconferência, link <https://teams.microsoft.com/l/meetup-join/19%3a59c8f7abd0674f64b81eb5f08708c07d%40thread.tacv2/1689802959150?context=%7b%22Tid%22%3a%22cd5e6d23-cb99-4189-88ab-1a9021a0c451%22%2c%22Oid%22%3a%22138c549a-2bfa-4208-bbbc-e7614439704d%22%7d>, da Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta:

Professores Doutores: Daniel Pasquini, do IQUFU - Universidade Federal de Uberlândia; Hernane da Silva Barud, da Universidade de Araraquara - UNIARA e Rosana Maria Nascimento de Assunção, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidenta da mesa, Dr^a. Rosana Maria Nascimento de Assunção, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/08/2023, às 11:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/08/2023, às 11:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hernane da Silva Barud, Usuário Externo**, em 08/11/2023, às 07:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4664682** e o código CRC **BF7B2837**.

Dedico este trabalho e toda minha jornada aos meus pais Valdirene Adriana e Alcides. E a minha querida avó e toda minha família.

Obrigado por tudo!!

*Dedico este trabalho, também, a todos os
professores que colaboraram para a minha
formação acadêmica e profissional. Em especial a
minha orientadora Profa. Dra. Rosana Maria
Nascimento de Assunção*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, por me guiar plenamente em meu caminho, por toda proteção e benção.

Agradeço a minha orientadora professora Dr^a Rosana Maria Nascimento de Assunção por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, por toda sua orientação profissional, todo carinho, dedicação, ensinamento e amizade. Agradeço também ao meu coorientado professor Dr Anizio Marcio de Faria por ser mais que um coorientador e me ajudar também na orientação e agradeço pela dedicação e carinho.

De modo particular, agradeço aos meus pais Valdirene Adriana Ribeiro Ricci e Alcides Ricci por sempre me apoiarem em meus sonhos e objetivos. Agradeço por todo amor e por sempre me ajudarem nos momentos que mais precisei. Agradeço também aos meus familiares que sempre estiveram ao meu lado, em especial a minha Vó materna, a pessoa que mais amo. Agradeço ao meu tio Valdirei por todo apoio, as minhas Tias Dulce, Marcia, Leonice e Wanderleia. Agradeço por todo carinho, minha Tia apelidada carinhosamente como Bola e todos os meus familiares paternos. Agradeço a minha cachorrinha Lissa e ao Nono.

Agradeço aos meus colegas e professores do laboratório CTInfra III em especial ao meu grupo de pesquisa LAMEP.

Agradeço de forma especial ao Marcos e Allyson que foram como irmãos para mim, agradeço por toda ajuda, carinho e ensinamentos.

Agradeço também May, Matheus, Henrique, Laís, Pablo, Murilo, Maycon, Mirela, Naiara, Letícia, Aninha, Isa, Naty, Cynthia e Diele. Agradeço aos meus amigos de longa data Beatriz, Laura, Caio e Lucas. Meus amigos que fiz no período da graduação Luana, Gabriela, Bárbara, Taynara, Fernando, Kaisson, Lucas, Gustavo, Luciene e Igor.

Agradeço a todos os meus professores que passaram por minha vida, em especial ao meu professor de matemática do ensino fundamental Renato que sempre me inspirou e a professora Helena que foi minha inspiração durante a minha graduação. Aos demais professores, Luisinho, Bruno, Geandre, Brunno, Patrícia, Gislaine, Wellington e Anderson.

Agradeço as minhas psicólogas Rita, Estela e Luciano por me ajudarem no período que mais precisei, sempre me apoiarem e acreditarem no meu potencial.

Agradeço ao aluno Matheus Vicente, orientado da profa. Harumi e ao corpo de servidores da Universidade Federal de Uberlândia.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudo e a todos os órgãos de fomentos que colaboraram para que essa pesquisa fosse realizada.

Desde já, expresso os meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma colaboraram para a realização do presente trabalho e para minha formação acadêmica e pessoal.

Decida o que quer.
Acredite que pode tê-lo.
Acredite que o merece e acredite que é possível!

(Rhonda Byrne- O Segredo)

RESUMO

Monolitos são peças únicas, formados por uma estrutura hierarquicamente porosa interconectada tridimensionalmente. Esses materiais podem ser empregados em processos de separação e extração de compostos de interesse ambiental, farmacológico e/ou biológicos. Neste trabalho, o acetato de celulose (CA) foi utilizado na produção de monolitos por separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente (TINIPS). Para melhor compreensão dos processos que levam a formação dos monolitos, soluções de CA em Dimetilformamida (DMF) foram estudados na presença dos não solventes: n-butanol, n-hexanol e n-octanol. A partir destes estudos, monolitos foram preparados a partir das formulações: DMF/Butanol (MCAB) igual a 1,0/1,5 (v/v), DMF/Hexanol (MCAH) e DMF/Octanol (MCAO) a razão foi de 1,0/1,0 (v/v). As soluções foram resfriadas e mantidas aproximadamente por três semanas em repouso para formação do gel, troca de solventes e secagem para formação dos monolitos que foram caracterizados por FTIR, TGA, DSC, DR-X, ASAP, MEV e porosidade. Os monolitos apresentaram diferenças em algumas propriedades em comparação ao CA, como o aumento da porosidade total que leva a uma efetiva interferência nas propriedades térmicas. O aumento de porosidade foi confirmado pelas medidas de macroporosidade, imagens MEV e análise da área superficial e porosidade. As imagens MEV mostraram a estrutura porosa dos monolitos sendo que o MCAO apresentou estrutura aberta e os demais MCAH e MCAB apresentaram estrutura porosa esponjosa e globular. As diferenças nas morfologias são devido ao tamanho da cadeia carbônica do álcool e às diferenças na taxa de desmistura da solução polimérica. Os monolitos MCAH e MCAO apresentam área superficial de $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1,430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com o diâmetro médio de poros entre 2 nm e 50 nm, o que indica a presença de mesoporos. O monolito de MCAO foi selecionado para os estudos de adsorção/dessorção do corante cristal violeta (CV). Os monolitos prontamente adsorvem o CV, com moderada capacidade máxima de adsorção (q_e) possivelmente dependente da modulação da hierarquia porosa dos monolitos, considerando a presença de micro e mesoporos. Em ensaios de dessorção do CV visando a recuperação do monolito após ciclos de adsorção, foram testados os solventes extratores do CV entre eles o: etanol, metanol, solução de pH 2 e pH 9, com bons resultados para os solventes etanol e metanol. Desse modo, conclui-se que a proposta de desenvolver uma estrutura de hierarquia porosa a base da CA para a extração do corante CV demonstrou resultados efetivos e promissores para novas aplicações, como extração, reatores, imobilização, troca iônica, catálise e sensores.

Palavras-chave: Monolito, Acetato de Celulose, Adsorção, Cristal Violeta

ABSTRACT

Monoliths are unique pieces formed by a hierarchically interconnected three-dimensional porous structure. These materials can be employed in separation and extraction processes of environmentally, pharmacologically, and/or biologically relevant compounds. In this study, cellulose acetate (CA) was used in the production of monoliths through thermally induced non-solvent phase separation (TINIPS). To better understand the processes leading to monolith formation, solutions of CA in Dimethylformamide (DMF) were studied in the presence of non-solvents: n-butanol, n-hexanol, and n-octanol. Based on these studies, monoliths were prepared from the formulations: DMF/Butanol (MCAB) at 1.0/1.5 (v/v), DMF/Hexanol (MCAH), and DMF/Octanol (MCAO) at a ratio of 1.0/1.0 (v/v). The solutions were cooled and kept at rest for about two weeks to form the gel, followed by solvent exchange and drying to form the monoliths. The monoliths were characterized using FTIR, TGA, DSC, DR-X, ASAP, SEM, and porosity measurements. The monoliths exhibited differences in some properties compared to CA, such as an increase in total porosity, which effectively influenced the thermal properties. The increased porosity was confirmed by measurements of macroporosity, SEM images, and analysis of surface area and porosity. The SEM images revealed the porous structure of the monoliths, with MCAO displaying an open structure, while MCAH and MCAB exhibited a spongy and globular porous structure, respectively. The differences in morphologies were attributed to the carbon chain size of the alcohol and differences in the polymer solution demixing rate. MCAH and MCAO monoliths showed a surface area of $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $1.430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, with an average pore diameter ranging from 2 nm to 50 nm, indicating the presence of mesopores. The MCAO monolith was selected for adsorption/desorption studies of the crystal violet (CV) dye. The monoliths readily adsorbed CV, with a moderate maximum adsorption capacity (q_e), possibly dependent on the modulation of the monolith's porous hierarchy, considering the presence of micro and mesopores. In desorption tests of CV for monolith recovery after adsorption cycles, various solvent extractors for CV were tested, including ethanol, methanol, pH 2, and pH 9 solutions, with good results obtained for ethanol and methanol solvents. Thus, it is concluded that the proposal to develop a hierarchically porous CA-based structure for the extraction of the CV dye demonstrated effective and promising results for further applications such as extraction, reactors, immobilization, ion exchange, catalysis and sensors.

Keywords: Monolith, Cellulose Acetate, Adsorption, Adsorption, Crystal Violet.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Morfologia porosa obtida para monolitos de acetato de celulose.....	22
Figura 1.2 Desenvolvimento de monolitos.....	23
Figura 1.3 Estrutura molecular da celulose, $n=DP$, grau de polimerização (do inglês, <i>degree of polymerization</i>).....	25
Figura 1.4 Reações de acetilação e estrutura molecular do acetato de celulose	27
Figura 1.5 Apresentação esquemática do processo de separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente, TINIPS.....	29
Figura 1.6 Modelo de Flory Huggins.....	30
Figura 1.7 Representação do diagrama de fase ternário para o sistema Polímero/Solvente/Não solvente.....	33
Figura 1.8 Estrutura química do CV.....	35
Figura 3.1 Fluxograma da construção dos diagramas de fase Polímero (CA)/Solvente (DMF)/Não solvente (n-butanol ou n-hexanol ou n-octanol).....	46
Figura 3.2 Fluxograma do processo de preparação dos monolitos por separação de fase de soluções de CA/DMF por adição de não solventes a temperatura de 70 °C.....	49
Figura 3.3 Fluxograma do processo de preparação dos monolitos: troca de solvente para finalização da estrutura.....	50
Figura 3.4 Espectro de UV/Visível da solução aquosa estoque do CV (a) e a curva analítica para avaliação da concentração de CV nos ensaios de adsorção/dessorção.....	54
Figura 3.5 Fluxograma do processo de preparação do experimento do estudo cinético.....	55
Figura 3.6 Fluxograma do estudo de dessorção.....	57
Figura 4.1 Diagramas de fase ternários para soluções de acetato de celulose (CA) em N, N-dimetilformamida (DMF) empregado como não solventes os álcoois citados a seguir: n-butanol, n-hexanol e n-octanol, experimentos realizados a 70 °C.....	59
Figura 4.2 Etapas na produção e formação dos monolitos.....	62
Figura 4.3 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho para o CA original e os monolitos produzidos.....	63
Figura 4.4 Espectro de Absorção na região do infravermelho para o CA original.....	66
Figura 4.5 Curvas termogravimétricas: (a) CA, (b) MCAB, (c) MCAH e (d) MCAO.....	68

Figura 4.6 Curva de DSC para o CA, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	71
Figura 4.7 Curva de DSC para o MCAB, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	72
Figura 4.8 Curva de DSC para o MCAH, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	73
Figura 4.9 Curva de DSC para o MCAO, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	74
Figura 4.10 Comparação de diferentes métodos analíticos na caracterização da porosidade e distribuição de tamanho de poros de materiais.....	75
Figura 4.11 Presença do n-butanol nos poros e cavidades do monolito.....	76
Figura 4.12 Mudança da temperatura de dessorção de água e de decomposição do CA em função da porosidade dos monolitos.....	77
Figura 4.13 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos monolitos de MCAH (a) e MCAO (b).....	81
Figura 4.14 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do CA (a) superfície e (b) secção transversal.....	83
Figura 4.15 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do MCAB (a) superfície e (b) secção transversal.....	84
Figura 4.16 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do MCAH (a) superfície e (b) secção transversal.....	85
Figura 4.17 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do MCAO (a) superfície e (b) secção transversal.....	86
Figura 4.18 Curvas de difração de raios X para o CA e para os monolitos MCAB, MCAH e MCAO e deconvolução para estimar o índice de cristalinidade das amostras.....	89
Figura 4.19. Efeito tempo de contato na adsorção do CV no MCAO (massa de MCAO varia de 0,6900 e 0,9700 g; Volume da solução = 10 mL; pH = 6,0 e T = 22 0C).....	93
Figura 4.20. Curva cinética da quantidade de CV adsorvida em função do tempo.....	94
Figura 4.21. Cinética de adsorção do corante CV no adsorvente MCAO ($m_{MCAO} = 0,7457$ g, [CV] $C_0=2,4521$ mg L ⁻¹ , pH = 6,0, T = 22 °C). Modelos cinéticos ajuste linear: (a) pseudo primeira ordem; (b) pseudo segunda ordem e (c) Elovich.....	95
Figure 4.22. Capacidade de adsorção (q_e) em função da concentração inicial de CV variando de 0,47 a 0,46 a 50 mg L ⁻¹ , T = 22 °C.....	98

Figure 4.23 Capacidade de adsorção (q_e) em função da concentração de equilíbrio CV, $T = 22\ ^\circ\text{C}$	99
Figura 4.24. Aplicação do modelo de Langmuir – forma linearizada.....	99
Figura 4.25. Aplicação do modelo de Freundlid– forma linearizada.....	100
Figura 4.26. Fator de separação em função da concentração inicia do CV, para avaliação do modelo de Langmuir.....	101
Figura 4.27. Apresentação visual do processo de dessorção em metanol.....	102
Figura 4.28 Porcentagem de remoção do cristal violeta em diferentes solventes.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Modelos de Isotermas.....	40
Tabela 3.1	Descrição dos reagentes e solventes usados na etapa 1.....	47
Tabela 3.2	Descrição dos reagentes e solventes usados na etapa 2.....	48
Tabela 3.3	Informações sobre as amostras produzidas.....	50
Tabela 4.1	Atribuições das principais bandas no FTIR do CA e dos monolitos de MCAB, MCAH e MCAO.....	64
Tabela 4.2	Classificação do tipo de acetato de celulose através do grau de substituição médio..	66
Tabela 4.3	Temperatura T_{onset} e T_{endset} (°C), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ($T_{máx}$ °C) associadas aos principais eventos térmicos apresentados nas curvas TGA/DTG para o CA, monolito de MCAB, MCAH e MCAO.....	69
Tabela 4.4	Resultado do volume de porosidade dos monolitos de CA (MCAB, MCAH e MCAO)	76
Tabela 4.5	Área superficial, volume total e diâmetro médio de poros para os monolitos MCAB, MCAH e MCAO.....	79
Tabela 4.6	Índice de cristalinidade para o CA e para os monolitos MCAB, MCAH e MCAO....	80
Tabela 4.7	Sumário das principais propriedades avaliadas para os monolitos de MCAB, MCAH e MCAO.....	91
Tabela 4.8	Dados cinéticos dos modelos avaliado: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	96

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CA	Acetato de celulose
TIPS	Separação de fase induzida termicamente
NIPS	Separação de fase induzida por um não solvente
TINIPS	Separação de fase induzida por não solvente impactado termicamente
CV	Cristal Violeta
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
TMOS	Tetrametoxissilano
TEOS	Tetraetoxissilano
PAN	Poliacrilonitrila
GS	Grau de substituição
PVA	Poli(álcool vinílico)
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
T	Temperatura absoluta
δ	Parâmetro de solubilidade
p	Polímero
s	Solvente
TFD	Diagrama de fase ternário
NS	Não solvente
PFO	Pseudo primeira ordem
PSO	pseudo de segunda ordem
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
DRX	Difração de Raios – X
IC	Índice de cristalinidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ASAP	Análise da área superficial e porosidade
SBET	Área superficial específica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG	Termogravimetria derivada
T_g	Transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
DMF	N,N-dimetilformamida
MCAB	Monolito de acetato/Butanol
MCAH	Monolito de acetato/Hexanol
MCAO	Monolito de acetato/Octanol
T_{onset}	Temperatura inicial extrapolada do evento térmico
T_{endset}	Temperatura final extrapolada do evento térmico
$T_{m\acute{a}x}$	Temperaturas máximas de degradação
PM%	Perda de massa percentual
% (m/m)	Porcentagem massa/massa
% (v/v)	Porcentagem volume/volume
$\Delta_c H$	Entalpias de cristalização
$\Delta_f H$	Entalpia de fusão
$\Delta_r H$	Entalpia de reação
T_f	Temperatura de fusão
V_p	Volume parcial

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO I	21
REFERENCIAL TEÓRICO	21
1.1 Monolitos	21
.....	22
1.2 Monolito Polimérico	24
1.3 Polímero natural	25
1.4 Formação da estrutura monolítica	27
1.4.1 Técnicas de separação de fases	27
1.4.2 Dissolução do polímero e processo de separação de fase	29
1.5 Diagramas de Fases	32
1.6 Contaminante orgânico	34
1.7 Estudo Cinético	36
1.9 Isoterma de adsorção	38
CAPÍTULO II	44
2. OBJETIVOS	44
2.1 Objetivos Específicos	44
CAPÍTULO III	45
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
3.1. Materiais	45
3.2. Procedimentos experimentais	45
3.2.1. Estudo do processo de separação de fase das soluções de acetato de celulose e N.N-dimetilformamida pela adição de não solvente a temperatura de 70 0C através da construção dos diagramas de fase ternário (DFT)	45
3.2.2. Preparação dos monolitos	46
3.2.3. Caracterização dos materiais	50

3.2.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	50
3.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.2.3.3. Difração de Raios – X (DRX).....	51
3.2.3.4. Análise da área superficial e porosidade (ASAP).	51
3.2.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
3.2.3.6. Avaliação da porcentagem de porosidade dos monolitos	53
3.2.4. Aplicação dos monolitos em processos de remoção de contaminantes: estudo da remoção de corante.	53
3.2.4.1. Estudo cinético da remoção do corante Cristal Violet (CV) de soluções aquosas.....	53
3.2.4.2. Isoterma de adsorção do corante CV nos monolitos MCAO	55
3.2.4.3. Dessorção de CV dos monolitos MCAO.....	56
CAPÍTULO IV	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. Desenvolvimento e caracterização dos monolitos.....	58
4.1.1. Construção dos diagramas de fase ternários (DFT).....	58
4.1.2. Preparação dos monolitos.....	61
4.1.3. Caracterização do acetato de celulose original (CA) e dos monolitos produzidos	62
4.1.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	63
4.1.3.2. Análise térmica por Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	67
4.1.3.3. Avaliação da porosidade total determinada por saturação do líquido, área superficial e volume e diâmetro de poros obtidos por adsorção e dessorção de nitrogênio.....	75

4.1.2.4. Avaliação das microscopias eletrônicas de varredura para o CA original e para os monolitos	82
4.1.3.5. Caracterização da morfologia das fases cristalina e amorfa do CA e dos monolitos de CA	88
5. CONCLUSÃO.....	104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

INTRODUÇÃO

Estruturas de hierarquia porosa como aerogéis, membranas e monolitos vêm atraindo grande interesse científico, em razão de suas morfologias e características físico-químicas. Os monolitos, além da hierarquia porosa possui excelentes propriedades como composição química variável, baixa densidade, diversidade em aplicações como, campos de armazenamento, conversão de energia, colunas cromatográficas, suporte de catalizador, processos de separação, aplicações biomédicas e biológicas, bom adsorvente, entre outros (SUN *et al.*, 2017). Os monolitos a base polímeros como o acetato de celulose (CA), são materiais porosos que possuem características promissoras como alta porosidade, podem apresentar elevada área de superfície específica, bem como estrutura de poros ajustáveis (ZHANG *et al.*, 2021). O CA é um polímero derivado da celulose, de baixa cristalinidade, boa solubilidade em solventes orgânicos comuns, boa capacidade de formação de filmes, membranas e bons resultados na formação de estruturas monolíticas (ZHANG *et al.*, 2020).

Para o desenvolvimento dos monolitos de CA, alguns métodos que utilizam a separação de fases foram desenvolvidos como: a separação de fase induzida por polimerização, a separação de fase ocorre junto com uma reação de polimerização, e as separações de fases que ocorrem a partir do preparo de uma solução polimérica: a TIPS (separação de fase induzida termicamente), NIPS (separação de fase induzida por um não solvente) e TINIPS (de separação de fase induzida por não solvente impactado termicamente). Na TIPS a separação de fases ocorre através da diferença de solubilidade do polímero com uma mudança de temperatura. Já a NIPS a separação ocorre pela adição de um não solvente à solução polimérica (HARADA *et al.*, 2019). E a TINIPS é a junção das duas técnicas, em que a solução polimérica primeiro é submetida a uma temperatura crítica tornando o sistema multifásico, depois ocorre a adição do não solvente, causando uma perturbação no sistema e logo em seguida a solução é resfriada em temperatura ambiente (22 °C) para que ocorra a separação de fases lentamente e que levará a formação de um gel e posteriormente a estrutura monolítica (ZHANG *et al.*, 2020).

A escolha do não solvente para o desenvolvimento da estrutura monolítica é de extrema importância, a partir dele é possível controlar a morfologia porosa dos monolitos. Dessa forma, realizando um levantamento na literatura foi possível constatar o desenvolvimento de monolitos a base de CA utilizando como não solvente o n-hexanol. Pensando nisso, o presente estudo desenvolveu mais dois monolitos utilizando como não solvente o n-butanol e n-octanol, a fim de avaliar as diferentes morfologias e propriedades físico-químicas dos monolitos e selecionar o melhor monolito a partir de suas características.

Recentemente, avaliando-se a literatura, ainda que seja considerável a quantidade de estudos apresentados sobre a temática, a adsorção utilizando estruturas hierarquicamente porosa apresentam resultados promissores e de grandes inovações. O processo de adsorção é muito simples e econômico em que as moléculas se ligam a uma matriz bidimensional. Se destaca perante a outros métodos em virtude do seu design, operação, custo-benefício e eficiência energética relativamente simples. É um processo de transferência de massa no qual uma substância (adsorbato) se move de uma fase gasosa ou líquida para formar uma camada monomolecular de superfície em uma fase condensada sólida ou líquida (adsorvente). Normalmente envolve as moléculas, átomos ou mesmo íons de um gás, líquido ou sólido em estado dissolvido que estão ligados à superfície. Uma grande variedade de adsorventes foi estudada para remediar águas contaminadas com corantes: argilas, quitosana, casca de ovo, casca de laranja, celulose, lã, hidrogel, sementes, membranas e monolitos (RÁPÓ e TONK, 2021).

Considerando as propriedades de materiais poliméricos monolíticos em processos de separação, neste trabalho os monolitos de CA foram empregados na remoção de corante Cristal Violeta (CV) de soluções aquosas. O CA foi escolhido por ser um polímero derivado da celulose, relativamente fácil de ser produzido a partir da celulose, inclusive de fontes lignocelulósicas alternativas. Neste trabalho, empregou-se o material comercial.

Um dos principais problemas encontrados no tratamento de efluentes têxteis é a remoção da cor da água, causada pelos corantes reativos. Os corantes em razão de suas colorações impedem a entrada de luz no meio, protelando a atividade fotossintética e interferindo no crescimento da biota aquática, devido sua toxicidade aos organismos aquáticos. Além disso, é válido mencionar que esses contaminantes podem causar efeitos cancerígenos e mutagênicos para seres humanos e outros seres vivos. Os corantes reativos, contendo um grupo eletrofílico (reativo) é capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas (GUPTA et al., 2022). Todos os dias centenas de toneladas de corantes são descartados no meio ambiente através de efluentes sem qualquer pré-tratamento, causando contaminação. Em virtude disso e considerando a toxicidade, um método de tratamento adequado é instantaneamente necessário para permitir a liberação desses compostos para fontes naturais. Nessa perspectiva, estruturas de hierarquia porosa têm recebido muita atenção em virtude do seu alto desempenho de separação /adsorção eficiente e seletiva, o que as tornam aptas às mais distintas aplicações e apresentam resultados promissores como um novo tipo de adsorvente (XIAO *et al.*, 2018; LYU *et al.*, 2020).

Em virtude disso, o presente trabalho apresenta o estudo do desenvolvimento de um material a base de acetato de celulose com hierarquia porosa para extração de contaminantes orgânicos, particularmente o corante Cristal Violeta. Este material, em peça única, com morfologia hierarquicamente porosa tridimensional é citado como monolito. Este trabalho foi descrito da seguinte forma: No Capítulo I foi realizada uma revisão bibliográfica relacionada ao desenvolvimento de materiais monolíticos hierarquicamente porosos e suas aplicações e os principais parâmetros cinéticos e termodinâmica na avaliação destes sistemas em processo de adsorção; Capítulo II trata do objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho, o Capítulo III apresenta os materiais e métodos utilizados; no Capítulo IV, os resultados obtidos no desenvolvimento dos monolitos de acetato de celulose, sua caracterização e aplicação em processos de adsorção de corantes foi apresentado, sendo discutido o desempenho desses sistemas e apontados potencialidades do material produzido.

CAPÍTULO I

REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Monolitos

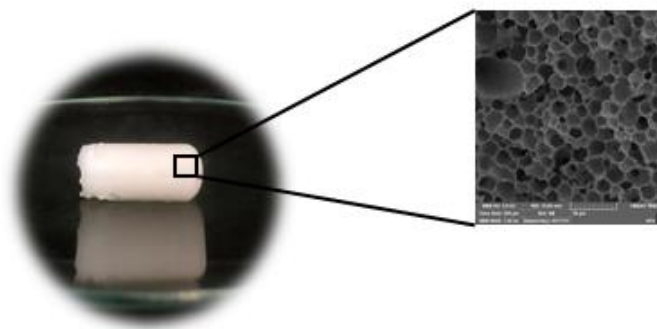
Embora o desenvolvimento de materiais monolíticos tenha se tornado uma linha de pesquisa de relevância, o primeiro contato com uma estrutura semelhante, ao que agora denomina-se monolito, foi na década de 1950 quando o vencedor do Prémio Nobel Robert Synge, mencionou pela primeira vez estruturas semelhantes. Entretanto, os materiais macios desenvolvidos naquela época entrariam em colapso sob pressão hidrostática em colunas cromatográfica tendo pouca aplicação prática. Após 15 anos, Kubin e colaboradores confirmaram as dificuldades apontadas por Synge, nos ensaios com monolitos preparados com o hidrogel 2-hidroxietil metacrilato que apresentou permeabilidade muito inadequada. Por outro lado, constaram que colunas cromatográficas preenchidas com espuma de poliuretano de poros abertos apresentaram resultados promissores em aplicações cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (SVEC *et al.*, 2006). Na década de 1970, Ross e Jefferson também aplicaram as esponjas de poliuretano como fase estacionária para CG e CLAE, entretanto com a dilatação excessiva e as modificações físicas na presença de solventes o interesse destes como fase estacionárias diminuiu, voltando a aparecer apenas no final da década de 80 e mais fortemente de 1992 quando as colunas monolíticas começaram a ser desenvolvidas (FARIA *et al.*, 2006).

É reportado na literatura que o termo monolito surgiu no início da década de 90, a partir de pesquisadores interessados no desenvolvimento de fases estacionárias, mas foi a partir dos anos 2000 que a preparação destes materiais e a aplicação envolvendo técnicas cromatográficas se tornou expressiva. Um monolito, termo utilizado a partir da década de 90, é definido como um material poroso em única peça que preenche inteiramente seu recipiente, geralmente preparado por reações *in situ*. Esses materiais estruturados hierarquicamente têm sido amplamente aplicados em processos de separação, preparação de amostras e microfluídica sendo introduzidos na cromatografia como alternativa aos materiais particulados (GAMA, ROCHA, BOTTOLI, 2019).

Considerando a literatura mais recente, uma definição mais geral de monolitos tem sido empregada como sendo um material funcional que dispõe de uma morfologia hierarquicamente porosa interconectada tridimensional contínua, formada em uma única peça (XIN *et al.*, 2022; PARK *et al.*, 2013). De acordo com Zhang, *et al.*, 2016 os monolitos são formados por uma estrutura hierarquicamente porosa, composta por macroporos (50 a 1000 nm) e

supermacroporos ($> 10 \mu\text{m}$) que se integram dentro de um sólido meso (2 a 50 nm)/microporoso ($< 2 \text{ nm}$), como esquematizado na Figura 1.1.

Figura 1.1 Morfologia porosa obtida para monolitos de acetato de celulose.



Fonte: a autora.

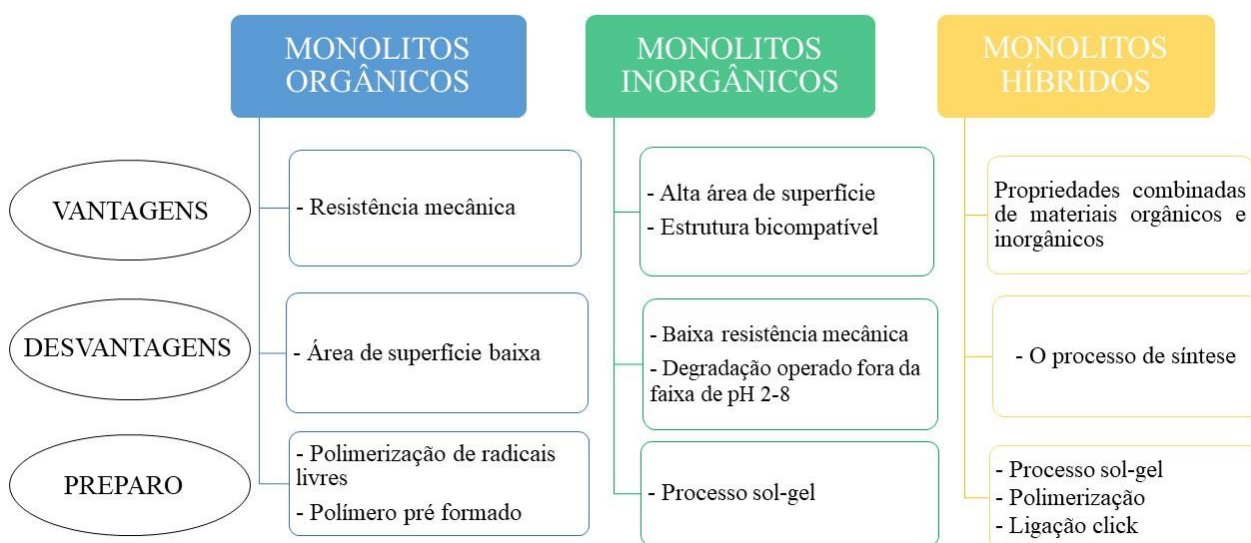
Em virtude de sua característica hierarquicamente porosa em uma peça única, a estrutura monolítica oferece grandes benefícios. Os microporos e mesoporos possuem seletividade em razão da maior área superficial. Já os macroporos e supermacroporos, permitem o fluxo de massa pela estrutura o que facilita o acesso a possíveis sítios ativos (XIN *et al.*, 2022; LYU *et al.*, 2020). Além disso, é importante ressaltar que os monolitos podem apresentar boas propriedades mecânicas, excelente estabilidade dimensional e possibilidade de modificação química, o que os tornam aptos às mais distintas aplicações, como processos de adsorção e dessorção, processos de separação, troca iônica, imobilização de proteínas e enzimas, catálise, produção de dispositivos sensores e reatores (XIAO *et al.*, 2018; XIN *et al.*, 2017).

Os monolitos são classificados em três categorias: monolito orgânico, inorgânico e híbrido, que são estabelecidas conforme a matéria-prima utilizada para o desenvolvimento das estruturas. Cada categoria é diferenciada de acordo com o material de partida, as técnicas de preparação e propriedades e/ou características físico-químicas. Os monolitos orgânicos, intitulado também como monolito orgânico polimérico, são estruturas que têm atraído grande atenção pela possibilidade de serem desenvolvidos a partir de procedimentos simples, podendo ser preparados em diferentes moldes e por apresentar estrutura uniforme e hierarquicamente porosa. Os monolitos poliméricos são divididos em dois grupos principais que distinguem na forma de preparação. Podem ser preparados confinando o material em um molde através da polimerização *in situ* ou utilizando polímeros pré-formados fundidos ou soluções concentradas dos mesmos em uma mistura de solvente (XIAO *et al.*, 2018).

No desenvolvimento/preparação dos monolitos inorgânicos é utilizado materiais como zircônia, titânia e alumina, porém, a mais aplicada é a sílica. A preparação do monolito à base sílica consiste em um processo denominado sol-gel, no qual o precursor inorgânico utilizado é o tetrametoxissilano (TMOS) ou o tetraetoxissilano (TEOS) (GAMA *et al.*, 2019 e ZAJICKOVA, 2017). Os monolitos de sílica possuem uma estrutura de rede contínua e definida, composta por macro e mesoporos que corroboram para sua alta área superficial (geralmente $200-300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Além disso, apresentam vantagens por suportar altas temperaturas, acima de $750 \text{ }^\circ\text{C}$, e manter sua estrutura estável, não sofrer encolhimento e/ou dilação. Por consequência, vem chamando atenção para aplicações biomédicas e ambientais. Contudo, é um material que têm suas limitações, sofrendo degradação rapidamente quando operado fora da faixa de pH 2-8 (LYU *et al.*, 2020 e WALSH; *et al.*, 2012). Já os monolitos híbridos são formados pelos dos dois grupos, orgânico e inorgânico. Foram desenvolvidos com o objetivo de serem materiais alternativos em virtude da fácil preparação e boa estabilidade mecânica. Entre os exemplos mais encontrados na literatura, estão os monolitos híbridos orgânico-sílica (GAMA *et al.*, 2019 e ZAJICKOVA, 2017).

A Figura 1.2 apresenta os tipos de monolitos que podem ser produzidos suas vantagens e desvantagens.

Figura 1.2 Desenvolvimento de monolitos.



Fonte: adaptado de GAMA *et al.*, 2019.

1.2 Monolito Polimérico

Monolitos poliméricos são materiais que têm atraído atenção se tornado objeto de interesse nas pesquisas em razão de sua morfologia e suas características físico-química. Apresentam como principais características estrutura de hierarquia porosa interconectada tridimensional, são moldáveis, podem ser produzidos *in situ* ou a partir de polímero pré formados, dependendo do material polimérico podem ser facilmente funcionalizados, apresentam boa processabilidade, boa estabilidade de pH dependendo do polímero, composição química variável e controle da morfologia porosa (XIONG *et al.*, 2018). Os monólitos de polímero geralmente têm uma estrutura macroporosa e, em alguns casos, a mesoporosidade é gerada em tais materiais por reticulação dos monômeros durante a polimerização ou por hiperreticulação na presença de alguns reticuladores externos por tratamento pós-sintético. (OKADA *et al.*, 2011). No trabalho de Okada e colaboradores, foi apresentada uma nova metodologia para produção dos monolitos poliméricos de poliacrilonitrila (PAN) com mesoporosidade uniforme por uma abordagem livre de molde, uma nova técnica para a geração de monólitos poliméricos mesoporosos usando o próprio polímero como precursor. Monólitos de PAN com poros de mesoescala foram fabricados pela dissolução do polímero na mistura de solventes por aquecimento, seguido de resfriamento, uma técnica que estava sendo desenvolvida naquele momento, a separação de fase induzida termicamente (TIPS).

Desta forma, os monolitos poliméricos podem ser preparados de duas formas distintas (i) por polimerização “*in situ*” a partir do emprego de monômeros vinílicos, particularmente: os acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, dentre outros. Neste caso, como citado anteriormente, o polímero é formado no interior do molde de interesse e sua morfologia é controlada pela presença de aditivos, particularmente agentes porogênicos. (ii) a partir de soluções poliméricas usando a separação de fase induzida termicamente (TIPS)/separação de fase induzida pela adição de um não solvente (NIPS). Os monolitos são desenvolvidos por um processo simples, solubilizando um polímero pré-formado por aquecimento e adição de um não solvente e posteriormente resfriado, que levava o processo de separação de fase e consequentemente a formação da estrutura porosa (XIN *et al.*, 2017). Na produção de monolitos a partir de polímeros são empregados: poli(álcool vinílico), o poli(etileno-co-álcool vinílico), o poli(ácido glutâmico), poli(acrilonitrila), celulose, acetato de celulose e dentre outros (XIAO *et al.*, 2018).

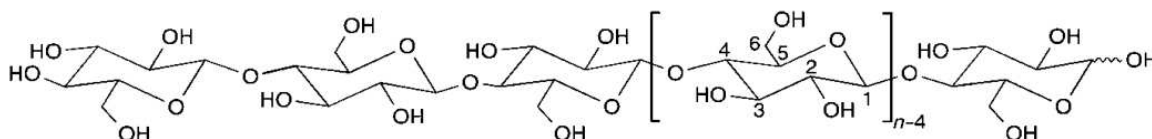
Neste trabalho, considerando o conhecimento do grupo de pesquisa no emprego de polímero advindos de fontes naturais, foi escolhido como polímero de trabalho o acetato de celulose, as motivações foram a possibilidade da obtenção tanto dos materiais comerciais como fazer a síntese a partir de fontes lignocelulósicas alternativa e a as excelentes propriedades do

polímero na formação de filmes, membranas e monolitos. Desta forma, a partir deste momento o foco do trabalho se dará nos polímeros naturais e nas formas de produção dos monolitos a partir destes materiais.

1.3 Polímero natural

A celulose é um polissacarídeo de origem natural mais abundante na Terra e um dos três principais componentes estruturais das paredes celulares primárias das plantas, juntamente com a lignina e a hemicelulose. É um composto biorrenovável que foi transformada em produtos de alto valor e aplicada em distintas áreas, devido a sua estrutura versátil que atrai grande atenção tanto acadêmica quanto industrial. Além da indústria de papel, a celulose é amplamente utilizada no empreendimento têxtil, químico, alimentício e entre outros. A celulose é um polímero de estrutura linear de uma unidade de repetição D-glicose ligada β (1-4). Possui três grupos de hidroxila reativos, um grupo primário em C6 e dois grupos secundários em C2 e C3 que se encontram no plano do anel, como demonstrado na Figura 1.3. (KLEMM, *et al.*, 2005, HEINZE *et al.*, 2016 e SALIM *et al.*, 2022).

Figura 1.3 Estrutura molecular da celulose, $n=DP$, grau de polimerização (do inglês, *degree of polymerization*).



Fonte: KLEMM *et al.*, 2005.

A celulose é composta por macromoléculas que formam ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular, em razão disso e da elevada regularidade estrutural, possui elevada cristalinidade e resistência mecânica. Sua insolubilidade em água é fruto das intensas e numerosas ligações de hidrogênio que não são vencidas por solventes comuns, desta forma, a celulose possui resistência a determinados solventes não sendo solúvel em água ou solventes orgânicos comuns (YANG *et al.*, 2019; XIN *et al.*, 2018 e XIN *et al.*, 2017).

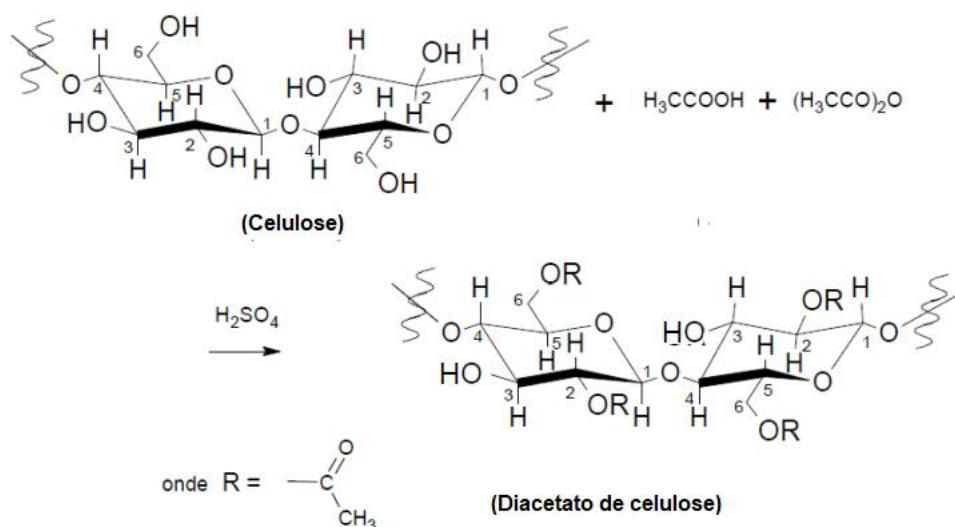
Em razão de suas características químicas, baixa densidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e alta capacidade de ser funcionalizada, a celulose tem se revelado um polímero promissor para o desenvolvimento de monolitos poliméricos. Neste sentido, polímeros derivados da celulose podem apresentar estruturas hierarquicamente porosa

e oferecem vantagens, como estabilidade química, alta resistência mecânica, hidrofiliabilidade, grande potencial para adsorção e separação de contaminantes orgânicos e modificação química (LYU *et al.*, 2020).

A modificação química da celulose permite a síntese de novos derivados, como os ésteres de celulose, particularmente o acetato de celulose (CA). O diacetato de celulose, conhecido também comercialmente como CA é um dos derivados celulósicos mais utilizados em distintas áreas, em virtude de suas propriedades físico-química, ser um polímero biodegradável, facilmente moldável e estabilidade térmica. Em razão de suas propriedades, biodegradabilidade tenacidade e biocompatibilidade o CA é amplamente empregue em indústria têxtil, na produção de filmes, filtros, membranas, fibras, adsorventes, suportes de catalisadores, meios de separação, eletrodos para baterias, monolitos, entre outros (PULS *et al.*, 2011; XIAO *et al.*, 2018 e ZHANG *et al.*, 2021). O CA é um polímero orgânico geralmente comercializado pela RHODIA-SOLVAY com grau de substituição (GS) aproximadamente de 2 - 2,5. Pode ser obtido como um triacetato de celulose com GS de 2,7 a 3,0, e desacetilado para produção do diacetato. O polímero é obtido a partir da reação da celulose com anidrido acético, ácido acético utilizado como solvente e ácido sulfúrico como catalizador. Portanto, o CA é produzido a partir da acetilação da celulose, de maneira que ocorre a substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila e, durante esse processo, os grupos acetilas podem variar o grau de substituição de zero a três. De forma geral, durante a reação há formação da celulose tri-substituída (triacetato de celulose) e para obter-se os demais (diacetato de celulose e monoacetato de celulose) é realizada a desacetilação parcial do triacetato de celulose até atingir os graus de substituição desejados (WOLFROM, 1944). A Figura 1.4 de forma resumida a reação química e a estrutura do CA.

Em comparação com a celulose, o CA têm uma estrutura menos cristalina, apresenta termoplasticidade e é facilmente moldável por preparação de soluções devido ao aumento da solubilidade a solventes orgânicos comuns como acetona, 1,4-dioxano, N, N-dimetilformamida e ácido acético.

Figura 1.4 Reação de acetilação e estrutura molecular do acetato de celulose.



Fonte: a autora, adaptado de CRUZ, 2010.

Previsivelmente, os monolitos de CA revelam aspectos vantajosos na produção e aplicações funcionais em correspondente à sua fácil processabilidade a partir de soluções com emprego de solventes ou misturas de solventes comuns, possibilidade da formação de estrutura porosa e capacidade para modificação química com sua desacetilação para produção da celulose ou outros derivados celulósicos, após a formação da estrutura monolítica (PARK *et al.*, 2013; XIN *et al.*, 2018; XIONG *et al.*, 2018 e ZHANG *et al.*, 2020). Os monolitos de CA são obtidos por processos simples, a partir da solubilização do polímero em um solvente orgânico por aquecimento e posteriormente resfriamento. Durante o processamento é utilizado técnicas de separação de fases que posteriormente levaram a formação de meso e macroporos (XIN *et al.*, 2017 e XIN *et al.*, 2022).

1.4 Formação da estrutura monolítica

1.4.1 Técnicas de separação de fases

Para o desenvolvimento dos monolitos poliméricos, alguns métodos de separação de fases para soluções poliméricas são aplicados como: a separação de fase induzida por polimerização em que a separação de fases ocorre em função da reação de polimerização, neste caso para que a reação aconteça é necessário o emprego de monômeros, agente porogênico e iniciador (HARADA *et al.*, 2019). Diferente da técnica mencionada anteriormente, a separação de fases induzida termicamente (TIPS - do inglês *temperature-induced phase separation*) e separação de fases induzida por um não solvente (NIPS - do inglês *non-solvent-induced phase*

separation), são duas técnicas de separação de fases aplicadas ao desenvolvimento de monolitos hierarquicamente porosos a partir de uma solução polimérica (XIN *et al.*, 2017).

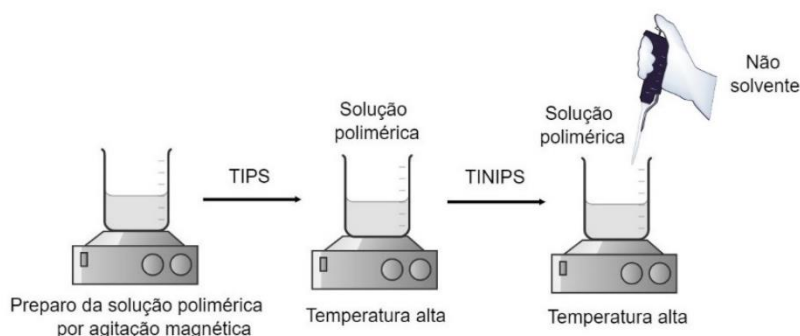
A TIPS é uma técnica que utiliza da mudança de temperatura no momento da adição de um não solvente para induzir a separação de fases, gerando um sistema multifásico. Nesse processo, a mistura primeiramente é submetida ao aquecimento acima da temperatura crítica e os solventes formam uma única fase. Na segunda etapa, a solução é resfriada e posteriormente ocorrerá a separação em duas fases (ALIZADEH e ASHTARI, 2005). A TIPS é uma técnica utilizada para o desenvolvimento de monolitos utilizando o polímero como precursor. É um processo considerado simples, o polímero é solubilizado no solvente e levado ao aquecimento e subsequente o resfriamento inicia-se um processo de separação de fase que ocorre lentamente com a formação de um gel. O gel aprisiona o solvente, separando uma região rica em polímeros e outra região rica em solvente, responsável pela formação da estrutura porosa (XIN *et al.*, 2022). Além disso, técnica comporta uma morfologia mutável, o monolito possa ser facilmente moldável, alterando sua forma de acordo com o recipiente e também permite a fabricação de monolitos de distintos polímeros como: CA, celulose, poli(acrilonitrila), poli(álcool vinílico), poli(álcool-etileno-co-vinílico) e poli(ácido μ -glutâmico) (XIN *et al.*, 2017).

Atualmente, distintos polímeros como, poli (álcool vinílico), policarbonato e seda têm sido aplicados para fabricação de monolitos utilizando a técnica NIPS. A NIPS é uma técnica baseada na adição de um não solvente a uma solução polimérica (SUN *et al.*, 2017). Ao adicionar o não solvente à solução homogênea, o sistema torna-se instável, induzindo a separação de fases e leva a formação dos meso e macroporos (XIAO *et al.*, 2018 e XIN *et al.*, 2018). Assim como a TIPS, comparado com a abordagem tradicional de polimerização para o preparo dos monolitos, a NIPS permite a utilização direta do próprio polímero como material de partida ao invés do uso de monômeros. Para o procedimento, a seleção do solvente, não solvente e a concentração utilizada, são fatores cruciais que interferem diretamente no processo de separação de fases e, conseqüentemente, na formação da estrutura monolítica (XIE *et al.*, 2019).

Por conseguinte, as duas técnicas de separação de fases podem ser utilizadas de forma conjunta para o desenvolvimento da estrutura morfológica dos monolitos que utilizam como precursor o polímero pré-formado. Diante disso, uma nova técnica de separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente, TINIPS (do inglês *thermally impacted nonsolvent induced phase separation*), descrita na literatura por Uyama em 2011 (YEN *et al.*, 2009; SUSANTO E ULBRICHT, 2009), foi introduzida neste estudo para o desenvolvimento do monolito de CA (WANG *et al.*, 2016). Este método é fundamentado na técnica NIPS, que

também é empregado para o preparo de membranas poliméricas induzindo um fator térmico. Durante o processo TINIPS, como demonstrado na Figura 1.5, primeiro o CA é dissolvido em um solvente à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} - 28^{\circ}\text{C}$), posteriormente, é adicionado lentamente um agente de transferência de fases, o não solvente, em alta temperatura. Seguido do resfriamento em temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} - 28^{\circ}\text{C}$), que subsequente formará um gel que levará a formação da estrutura porosa. Comparado aos métodos de polimerização, à TINIPS é um processo simples, economiza tempo e permite controlar a formação da estrutura monolítica. Além disso, a técnica pode ser aplicada para distinto polímeros, como CA, poliacrilonitrila, poliacrilonitrila e poli(álcool vinílico) (PVA) e permite determinar o formato da estrutura, atendendo a demanda por uma grande variedade de formas (SUN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2020).

Figura 1.5 Apresentação esquemática do processo de separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente, TINIPS.



Fonte: a autora.

1.4.2 Dissolução do polímero e processo de separação de fase

Quando duas substâncias são miscíveis observa-se que a variação da energia livre do sistema diminui, ou seja, a variação de energia livre será negativa. A solubilidade dependerá das condições experimentais como a temperatura e as concentrações de solvente e soluto. Para que aconteça a dissolução dos polímeros é necessário considerar alguns fatores. A princípio, o solvente interage com a superfície do polímero (molha o polímero). Depois do polímero molhado, há o processo de difusão, em que as moléculas do solvente se movimentam de forma espontânea pelas moléculas do polímero, ou seja, é a passagem do solvente pelo polímero. Posteriormente, ocorre o inchamento do polímero. Consequentemente, se o processo de dissolução for espontâneo, se observa uma diminuição na energia livre de Gibbs (ΔG).

Do ponto de vista termodinâmico para que ocorra solubilização do polímero, deve-se observar valores negativo da variação de energia livre, ΔG , que apresenta a seguinte relação entre outras propriedades termodinâmicas do sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

Em que, ΔH é a variação de entalpia, T a temperatura absoluta e ΔS é a variação de entropia.

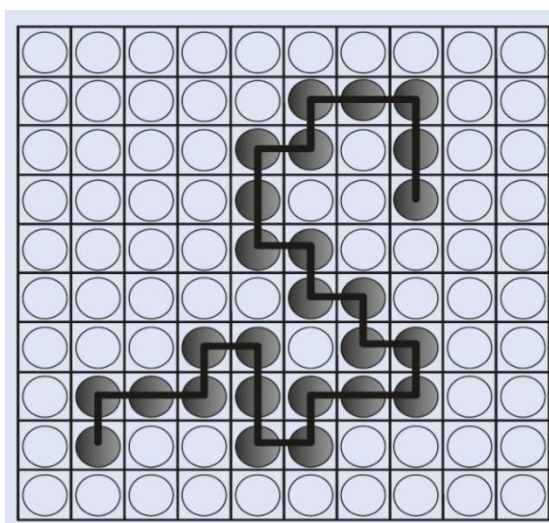
Para tratar este aspecto Hildebrand, avalia a ΔH como uma relação do parâmetro de solubilidade, δ , que é definido como uma medida da intensidade das forças atrativas das moléculas das espécies separadas, polímero (p) e solvente (s)) da mistura dos dois componentes dada pela equação 1.2.

$$\Delta H = V(\delta_p - \delta_s)^2 \varphi_p \varphi_s \quad (1.2)$$

Em que, V é o volume molar da mistura p+s, δ é o parâmetro de solubilidade e φ é a fração volumétrica do polímero (p) e do solvente (s). Embora, a abordagem de Hildebrand seja prática, ela não leva em consideração a massa molar do polímero, sendo o tratamento de Flory – Huggins mais completo.

A dissolução do polímero é etapa fundamental para produção e formação de estruturas monolíticas que é possível através de processos de separação de fases pela presença de não solvente. Esse processo pode ser avaliado a favor do comportamento termodinâmico dos sistemas ternários polímero/solvente/não solvente e são explicados através da teoria de Flory Huggins. A Figura 1.6 apresenta o modelo de retículo de Flory Huggins que permite avaliar estatisticamente o processo de dissolução, neste os monômeros do polímero ocupam cada ponto de retículo.

Figura 1.6 Modelo de Flory Huggins.



Fonte: SPERLING, 2005.

A variação da entropia para as soluções poliméricas será menor ao se comparar com solução de moléculas menores e é necessário que as moléculas poliméricas são maiores que as moléculas de solventes, não podendo se organizar arbitrariamente nos retículos. Consequentemente, a dissolução de um polímero é menos favorável quando associada a uma molécula pequena em relação ao termo de entropia. Já em razão da entalpia de mistura, a mudança não é significativa, visto que se refere as interações intermoleculares (SPERLING, 2005).

É válido considerar que para polímeros que possuem elevada massa molar, o processo de dissolução do polímero levará mais tempo, pois a difusão do solvente pelo polímero e o seu inchamento ocorrerão de forma mais lenta até atingir uma mobilidade da macromolécula, que levará à separação de outras macromoléculas para que o processo de dissolução ocorra. Já quando é adicionado ao sistema um terceiro componente, o não solvente que possui baixa solubilidade ao polímero (que não é um bom solvente), observa-se certa mudança na energia livre de Gibbs. Quando à adição do não solvente é feita lentamente nota-se que não há separação de fases e o polímero permanece dissolvido na solução. Neste contexto, há aumento na energia livre de Gibbs. Contudo, esse aumento ao adicionar o não solvente, não é suficiente para tornar a energia livre de Gibbs positiva. Conforme adição do não solvente ao sistema continua, em um determinado momento ocorrerá a separação de fases uma vez que a variação de energia livre da mistura será positiva, ou seja, a energia livre da solução é maior do que a energia livre dos constituintes puros. Dessa maneira, para que a energia livre da solução volte a diminuir ocorre à separação de fases ou a precipitação do polímero. O comportamento termodinâmico de equilíbrio permite explicar o processo de interação de mistura e separação dos compostos utilizados e, dessa forma, avaliar sua interferência direta na morfologia para formação da estrutura porosa. Assim, para descrição dos equilíbrios de fase através das linhas binodais, espinodais torna-se necessária a avaliação de diagramas de fases ternários (ZEMAN e TKACIK, 1988).

O processo de separação de fases pode ocorrer de duas formas, com precipitação do polímero (separação de fase sólido-líquido) ou por separação de fase líquido-líquido, em que o sistema apresentará turbidez sem precipitação direta do polímero. Sendo que para a formação da estrutura monolítica a separação de fase sólido-líquido não é válida, pois quando há precipitação imediata do polímero, ao provocar a perturbação no sistema, não ocorre a formação do gel. Já a separação de fase líquido-líquido leva à formação de uma estrutura de rede interpenetrante de uma fase rica em polímero, que consiste na porção polímero/solvente, e uma fase pobre em polímero, contendo o não solvente e o solvente remanescente. Este sistema

permitirá a formação, ao longo do tempo, de um gel que irá evoluir para a formação da estrutura monolítica a partir da fase rica em polímero e das fases pobres em polímero, que formarão os poros (REZABEIGI *et al.*, 2014). Lembrando que, cada sistema ternário possui seu próprio comportamento cinético e termodinâmico, fatores esses que vão depender da relação polímero-solvente, polímero-não solvente e solvente-não solvente, da massa molar do polímero, da concentração de cada componente e da temperatura em que o processo ocorrerá.

À medida que há o aumento da temperatura de um sistema polímero e solvente, a dissolução do polímero é facilitada, pois o aumento da temperatura fornece maior mobilidade às cadeias poliméricas, o que facilitará o processo de difusão do solvente e consequentemente a separação das macromoléculas. Contudo, quando há diminuição da temperatura isso poderá dificultar e/ou delongar o processo de dissolução do polímero, diminuindo a mobilidade entre os arranjos poliméricos (FLORY, 1953).

1.5 Diagramas de Fases

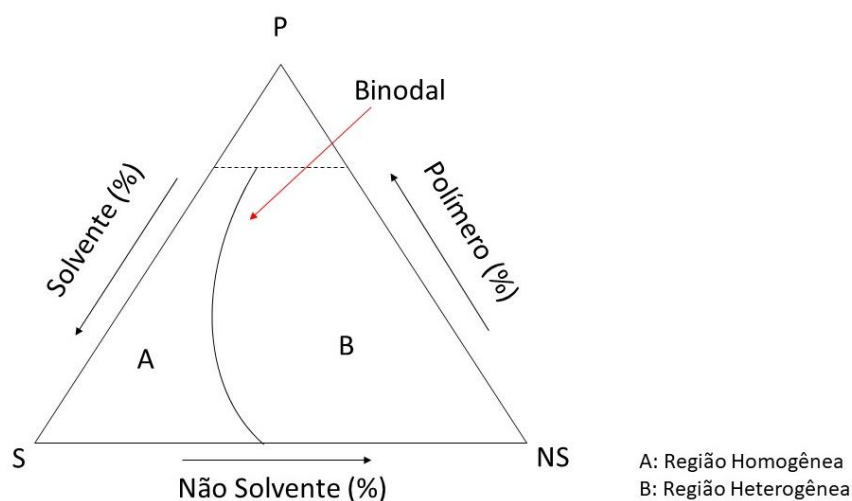
As propriedades dos componentes do sistema formado por polímero, solvente e não solvente desempenham uma função importante nas características e aplicações dos monolitos. O estudo desse sistema, pode ser apresentado em um diagrama de fases ternário, que também permite avaliar os parâmetros termodinâmicos (temperatura, pressão e composição) que podem afetar o processo de formação da estrutura (RIBIH *et al.*, 2023). Por intermédio da interpretação dos diagramas é possível identificar, no mínimo três informações principais: as fases que estão presentes, as composições dessas fases e as porcentagens ou frações das fases (ATKINS, 2018; CALLISTER, 2008).

O diagrama de fase ternário (TPD, ternary phase diagram) é um gráfico bidimensional representado por um triângulo equilátero que representa uma estrutura sólida para estabelecer a relação entre a composição do sistema e as fases produzidas. Abrange no mínimo três composições (polímero/solvente/não solvente) ou mais dependendo da forma de organização do diagrama que fazem parte de uma mistura que estão em temperatura e pressão constantes. Dispõem como objetivo principal organizar e melhorar as propriedades físicas do material, avaliando as componentes da mistura em uma ampla faixa de concentração (RIBIH *et al.*, 2023). Estabelece uma relação entre as regiões de uma única fase, duas ou mais fases e estruturas morfológicas dependendo da proporção polímero. Essa mistura forma uma solução parcialmente miscível em que é possível observar um sistema composto por uma ou mais fases. Além disso, o sistema ternário é miscível (uma única fase) em uma certa faixa que é

praticamente determinada e possibilita estudos adequados para a formação da estrutura monolítica.

O TFD fornece informações das condições termodinâmicas de uma substância e possui regiões que são delimitadas por uma curva de equilíbrio. Na Figura 1.7, observa-se um diagrama ternário em que a curva em preto e contínua é denominada como curva binodal. A curva binodal possibilita identificar o equilíbrio bifásico isotérmico entre a região homogênea (região de miscibilidade), que se encontra abaixo da curva binodal e a região heterogênea, em que ocorre a separação de fases (região de imiscibilidade), que se encontra acima da curva. Quando a curva binodal é alcançada no diagrama, se tem a separação em duas fases líquidas. A posição da curva binodal e a taxa de solvente/não solvente interferem na morfologia da estrutura do monólito (ROMAY *et al.*, 2021).

Figura 1.7 Representação do diagrama de fase ternário para o sistema Polímero/Solvente/Não solvente.



Fonte: a autora

O TPD também é composto por linhas de amarra que permitem o entendimento da região de solubilidade dos 3 componentes, regiões de duas fases e no entorno da curva binodal as regiões de metaestabilidade. A região de solubilidade se encontra acima da binodal e estão representadas pela letra A, delimitada pela linha binodal. A região em que se encontram é pela letra B é identificada como a região de duas fases onde é possível observar nítida separação de fase sólido líquido e intuir a partir da condição de equilíbrio, curva binodal, a existência de separação de líquido-líquido. De forma geral, o diagrama de fase ternário permite identificar concentrações das composições para a produção de materiais de acordo com a morfologia

desejada (de acordo com a maior ou menor fração de não solvente adicionada), realizar estudos centrados nas regiões que o compõem e avaliar a separação de fase, associando estudos físico-químicos como a termodinâmica e a cinética de solução (FLORY, 1953). A teoria de soluções permite identificar as fases de metaestabilidade que vão permitir desenvolver os monolitos preparados no presente trabalho.

1.6 Contaminante orgânico

A contaminação por efluentes de atividades humanas é um problema grave devido aos impactos causados pela poluição ambiental. A água é uma molécula natural mais vital que compõem a vida, é de grande importância para os seres vivos (PASHAEI-FAKHRI *et al.*, 2021). E a contaminação do ambiente aquático por materiais orgânicos vem sendo um problema preocupante, e geralmente esses contaminantes não são regulamentados (KUMAR *et al.*, 2020; TKACZK *et al.*, 2020). Em razão do desenvolvimento industrial muitos compostos químicos são descartados no ecossistema aquático como, pesticidas, hormônios, esteroides, metais pesados, antibióticos e corantes (TKACZK *et al.*, 2020; PASHAEI-FAKHRI *et al.*, 2021).

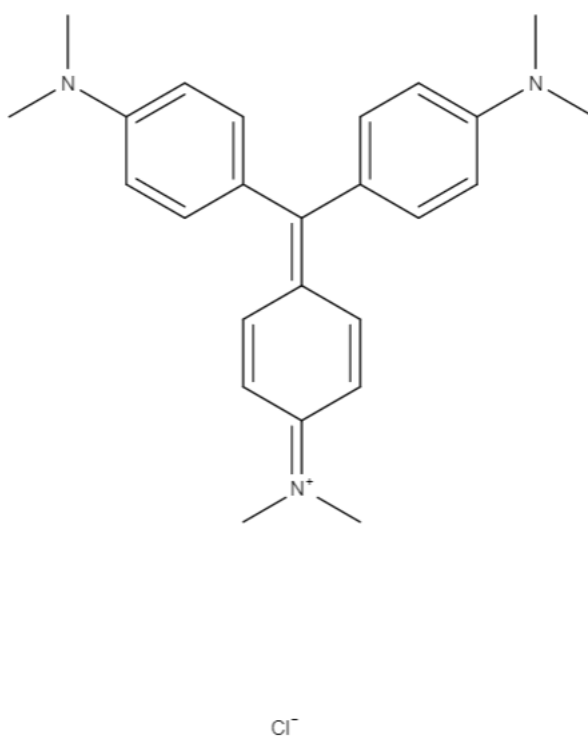
Substâncias como corantes orgânicos têm recebido atenção substancial, corresponde como a principal fonte de poluição do ambiente aquático, em virtude dos seus efeitos nocivos e antagônicos do biosistema (MITTAL *et al.*, 2021). A contaminação e os riscos à saúde são de grande preocupação pois, efluentes contendo corantes são difíceis de serem tratados em razão da composição complexa, baixa biodegradabilidade, alto pH e alta turbidez (MITTAL *et al.*, 2021; HOMAGAI *et al.*, 2022). Os corantes são um grupo de contaminantes orgânicos que são utilizados em diversos ramos industriais como: indústrias têxteis, gráficas, curtumes, papel, farmacêuticas, cosméticas, entre outras. A desproporcional quantidade de corantes que são empregues e produzidas geram grandes volumes de efluentes coloridos e resíduos. Em virtude disso, faz com que se torne difícil de efetuar a descontaminação ou limpeza do ambiente aquáticos por métodos convencionais realizados nas estações de tratamento de esgoto (TKACZK *et al.*, 2020; MORADI *et al.*, 2022). O acúmulo e o excesso de corantes no organismo humano e dos demais seres vivos animais e plantas) podem acarretar efeitos nocivos à saúde, incluindo cancerígenos, alérgicos e dermatológicos (HOMAGAI *et al.*, 2022).

O cristal violeta (CV) é um corante triaminoarilmetano, apresentada na Figura 1.8, possui uma cor violeta muito intensa, consequentemente, uma quantidade mínima de CV na água pode reduzir o acesso da luz solar e atrapalhar o processo de fotossíntese. É amplamente utilizado como indicador ácido-base, em tingimento de tecidos, couro, na indústria alimentícia, farmacêutica, têxtil, papel e de tintas. Seu excesso no organismo humano é prejudicial à saúde,

se inalado ou consumido, pode ocasionar irritação nos olhos, aumento da frequência cardíaca, cegueira permanentes, irritação da pele e cianose no corpo humano. Dessa maneira, sua remoção e descarte adequado em águas residuais é de extrema importância para o meio ambiente (PASHAEI-FAKHRI *et al.*, 2021; MITTAL *et al.*, 2021).

Posto isso, os cientistas estão desenvolvendo métodos que apresentam eficiência para remoção de corantes orgânicos. Dentre esses métodos se destacam-se os físicos, químicos e biológicos, como membrana, oxidação avançada, degradação biológica e adsorção (MORADI *et al.*, 2022).

Figura 1.8 Estrutura química do CV.



Fonte: Molview, 2000.

A adsorção é um método físico que segundo a literatura mostrou resultados eficientes para o tratamento de águas residuais, demonstra várias vantagens sobre outras técnicas existentes, como alta eficiência, operação simples, baixo custo e produção de poluentes secundários. O carvão ativado é um material muito utilizado para adsorção de contaminantes orgânicos., devido a sua grande área superficial e alta porosidade. Entretanto, é um material de alto valor econômico, em razão disso levaram os pesquisadores a buscarem alternativas eficazes e baixo custo operacional que apresentassem bons resultados de adsorção (ELSHERIF *et al.*,

2021; MITTAL *et al.*, 2021; MORADI *et al.*, 2022). Os polímeros são materiais que apresentam bons resultados e potencial para o desenvolvimento de materiais adsorventes, em razão de suas propriedades físico-químicas (forma, tamanho, porosidade, entre outros). Materiais produzidos a partir dos polímeros (membranas, argilas, aerogéis, nanomateriais, hidrogéis, monólitos, entre outros) (KARUPPAIYAN *et al.*, 2023) apresentam distintos grupos funcionais que permite vastas aplicações, insensibilidade a mudanças em estímulos externos, fácil reconstrução e correção sem redução significativa da capacidade de adsorção (HOMAGAI *et al.*, 2022).

Materiais monolíticos hierarquicamente porosos têm propriedades adsorventes interessantes que podem atender ao desafio de extrair contaminantes orgânicos. Particularmente promissores são os monólitos à base de polímero, em razão de suas propriedades físico-químicas como, estrutura tridimensional porosa, boas propriedades mecânicas, baixa densidade, grande área superficial e elegibilidade para modificação química para melhorar o processo de adsorção. Os adsorventes monolíticos possuem estrutura de hierarquia porosa composta por macro/mesoporos. Os mesoporos permitem a interação com moléculas grandes como os corantes, já os macroporos são importantes para o transporte de líquidos e gases. São materiais de grande capacidade adsorptiva e rápida cinética de adsorção para distintas moléculas. E em virtude de sua morfologia diferentes grupos funcionais podem serem projetados em superfície porosa das estruturas monolíticas, permitindo funções e aplicações versáteis. Além disso, podem ser facilmente recuperados de soluções aquosa (KUEASOOK *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020).

1.7 Estudo Cinético

Para avaliar o processo de adsorção dos corantes a cinética do processo é de extrema importância para fazer previsões em relação ao tempo de do processo do ponto de vista da aplicabilidade do adsorvente e dos modelos cinéticos do ponto de vista de interferir na morfologia do adsorvente. Pode ser obtidas informações quanto a constante de velocidade, as quantidades de corante no equilíbrio e o modelo cinético. A cinética de adsorção permite analisar a evolução do processo de adsorção ao longo do tempo. A taxa de adsorção e o tempo são fatores importantes para a escolha do material a ser adsorvente. Além disso, no tratamento de soluções aquosas, o processo de adsorção é intimamente dependente de outros parâmetros experimentais, como pH, força iônica, temperatura, concentração de soluto, dose de sorvente, textura dos adsorventes, que afetam a cinética de adsorção de um adsorvato em qualquer adsorvente. Portanto, os estudos cinéticos permitem obter informações importantes como a

ordem da reação, n , e determinar se é de pseudo de primeira ordem (PFO) e/ou pseudo de segunda ordem (PSO), a constante de velocidade, k , e a energia de ativação do processo, E_a (SALLEH *et al.*, 2011; ALI, 2017; MOUSSOUT *et al.*, 2018).

A cinética de PFO foi proposta pela primeira vez no final do século XIX por Langergren e Svenska (TAN *et al.*, 2007; SIMONIN, 2016). Para esse modelo a taxa de adsorção é proporcional ao primeiro poder de concentração, onde a adsorção era caracterizada pela difusão através de um contorno, ou seja, uma reação é de ordem n se, ao dobrar a concentração, a velocidade aumenta 2^n (SALLEH *et al.*, 2011). O modelo pode ser descrito a seguir na Equação 1.3:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1.3)$$

em que: q_e e q_t são as quantidades de absorção de adsorvato por massa de adsorvente no equilíbrio e em qualquer tempo t (min), respectivamente, e $k_1(\text{min}^{-1})$ é a constante de velocidade da equação PFO.

A equação de integração (1.3) para condições de contorno ($t = 0$, $q_t = 0$ e $t = t$, $q_e = q_t$) leva à seguinte Equação linear 1.4:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.4)$$

Que pode ser rearranjado em uma forma não linearizada para Equação 1.5:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.5)$$

O modelo de PSO é baseado no processo de quimiossorção, a união ocorre por meio de ligações químicas (normalmente covalentes), que tendem a um número de coordenação máximo com o substrato, como etapa determinante do processo de adsorção. O modelo pode ser representado matematicamente pela Equação 1.6, proposto por HO *et al.*, 1998. para $n=2$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.6)$$

A integração da Equação 1.6 para as condições de contorno ($t = 0$, $q_t = 0$ e $t = t$, $q_e = q_t$) é observado na Equação 1.7

$$qt = \frac{qe^2 k_2 t}{qe k_2 t + 1} \quad (1.7)$$

onde qe (mg g^{-1}) e qt (mg g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio e em qualquer t (min), respectivamente e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{1/2}$) é a taxa constante da equação PSO.

A Equação 1.7 pode ser rearranjada para obter a forma linear observada na Equação 1.8.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad (1.8)$$

Para avaliar processos de quimissorção, a aplicação do modelo de cinético de Elovich pode oferecer algumas informações gerais sobre a taxa de adsorção em processos lentos de recobrimento, sendo algumas vezes válido também para sistemas em que a superfície de adsorção é heterogênea.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad (1.9)$$

Em que, α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a velocidade inicial de sorção e β está relacionado a extensão de cobertura da superfície e com a energia de ativação para o processo de quimissorção.

O modelo de difusão intra-partícula baseado na teoria proposta Weber e Morris foi usado para identificar o mecanismo de difusão. De acordo com essa teoria, a capacidade de adsorção do adsorbato no tempo t varia proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo de contato conforme a equação 1.10.:

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + I \quad (1.10)$$

Em que I é o intercepto e K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula.

1.9 Isoterma de adsorção

A análise e o estudo adequados dos processos adsorção requerem equilíbrios relevantes de adsorção como uma das informações vitais. No equilíbrio, a relação entre a concentração de soluto na solução e o estado adsorvido, em que a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente. Desse modo, a relação de equilíbrio de adsorção a uma dada temperatura é chamada de isotérmica de adsorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009). A isoterma de

adsorção aponta como as moléculas do adsorbato se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio. Em razão disso, é importante avaliar os dados isotérmicos e determinar em qual modelo se ajustam. Alguns modelos conhecidos são a equação de Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin–Radushkevich, entre outros modelos. Os modelos mais aplicados na avaliação dos dados de equilíbrio de adsorção são os modelos de Langmuir e de Freundlich (TAN *et al.*, 2007) que serão aplicados aos monolitos desenvolvidos. Os principais modelos estão apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Modelos de Isotermas.

MODELO	FORMULA	TEORIA
Isotérmica de Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e$ Ce: é a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L⁻¹). qe: é a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹). Q₀ e b: são constantes de Langmuir relacionadas a capacidade de adsorção e taxa de adsorção, respectivamente.	<i>A isoterma de Langmuir assume adsorção é limitada a monocamada em uma superfície contendo um número grande de sítios de adsorção de estratégias uniformes de adsorção sem transmigração de adsorvato no plano da superfície, ou seja, os sítios de superfície são iguais e só podem acomodar um átomo adsorvido e a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um determinado sítio é independente da ocupação de sítios vizinhos. A taxa de adsorção e dessorção da superfície é igual (FEBRIANTO et al., 2009; TAN et al., 2007).</i>
Isoterma de Freundlich	$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$ Ce: a concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L⁻¹).	<i>A isoterma de Freundlich, por outro lado, assume energias de superfície heterogêneas, nas quais o termo de energia na equação de Langmuir varia em função da cobertura da superfície. O modelo descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em uma ampla variedade de adsorventes (FEBRIANTO et al., 2009; TAN et al., 2007).</i>

q_e : a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}).

KF e n: são constantes de Freundlich com n dando uma indicação de quão favorável é o processo de adsorção e KF ($\text{mg/g (L mg}^{-1})^{1/n}$) é a capacidade de adsorção do adsorvente. KF pode ser definido como a adsorção ou distribuição coeficiente e representa a quantidade de corante adsorvida no carvão ativado para uma unidade de concentração de equilíbrio.

A inclinação de $1/n$ variando entre 0 e 1 é uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade da superfície, tornando-se mais heterogênea conforme seu valor se aproxima de zero. Um valor para $1/n$ abaixo de um indica uma isoterma de Langmuir normal, enquanto $1/n$ acima

de um é indicativo de adsorção cooperativa.

Isotérmica de Temkin

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \log(ACe)$$

$$RT/b = B$$

Temkin e Pyzhev consideraram os efeitos das interações adsorvato/adsorbato indiretas nas isotermas de adsorção. O calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminuiria linearmente com a cobertura devido às interações adsorvato/adsorbato. A princípio o modelo foi proposto para descrever a adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina em soluções ácidas (FEBRIANTO et al., 2009; TAN et al., 2007).

Isotérmica Dubinin–Radushkevich

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2)$$

onde ε pode ser correlacionado:

$$\varepsilon = RT \ln [1 + 1/Ce]$$

A constante B dá a energia livre média E de sorção por molécula do sorbato quando é transferida para a superfície do sólido a partir do infinito na solução e pode ser calculada usando a relação:

A equação de Dubinin–Radushkevich é excelente para interpretar os equilíbrios de sorção de compostos orgânicos (na condição de fase gasosa) em sólidos porosos. A equação DR raramente é aplicada à adsorção em fase líquida devido às complexidades associadas a outros fatores, como pH e equilíbrio iônico inerentes a esses sistemas. Além disso, as interações soluto-solvente muitas vezes tornam a solução a granel não ideal (FEBRIANTO et al., 2009).

$$E = [1/\sqrt{2B}]$$

R: é a constante do gás (8,31 J/mol K).

T: é a temperatura absoluta.

CAPÍTULO II

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver monolitos com hierarquia porosa a base de acetato de celulose, utilizando diferentes não solventes através da separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente (TINIPS) para produção de um sistema de/para remoção de corante Cristal Violeta de efluentes aquosos.

2.1 Objetivos Específicos

Dentro deste objetivo principal, são objetivos específicos:

- ✓ Avaliar os parâmetros que influenciam na produção das soluções poliméricas para formação dos monolitos;
- ✓ Estudar a morfologia dos monolitos preparados;
- ✓ Realizar caracterizações físico-químicas, como: FTIR, DRX, MEV, ASAP, macroporosidade e avaliar os comportamentos térmicos por DSC e TGA;
- ✓ Selecionar entre os monolitos produzidos o que apresenta melhores condições físico-químicas para os ensaios de remoção do corante cristal violeta de soluções aquosas;
- ✓ Empregar modelos cinéticos e isothermas de adsorção para compreensão dos mecanismos que regulam a adsorção dos monolitos;
- ✓ Realizar estudos para escolha do solvente extrator do corante CV para dessorção dos corantes.

CAPÍTULO III

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, tanto na etapa de preparação dos monolitos, como nas etapas de aplicação dos monolitos na adsorção do corante Cristal Violeta (CV) estão descritos nas Tabelas 3.1 e 3.2, com informações relevantes quanto a procedências e as propriedades físico-químicas.

3.2. Procedimentos experimentais

O desenvolvimento do trabalho foi realizado em 3 etapas:

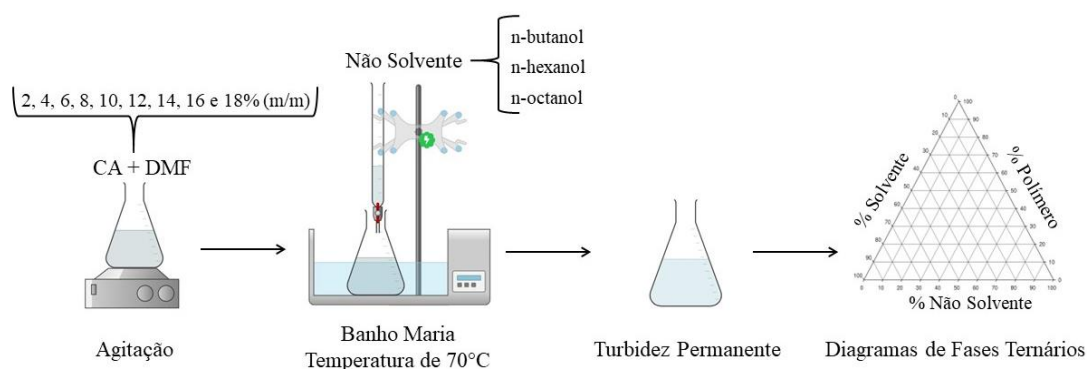
- i) o estudo do comportamento das soluções de acetato de celulose (CA) em N,N-dimetilformamida (DMF) com a adição de diferentes não solventes através da avaliação dos diagramas de fase ternários; o desenvolvimento dos monolitos e sua caracterização, a fim de avaliar a contribuição de diferentes não solventes na formação dos poros dos monolitos;
- ii) avaliação da adsorção do CV pelos monolitos desenvolvidos na etapa i através do estudo da cinética de adsorção, porcentagem de remoção e capacidade máxima de adsorção;
- iii) avaliação da dessorção do CV dos monolitos, escolha dos solventes extratores, capacidade máxima de dessorção e cinética de dessorção.

3.2.1. Estudo do processo de separação de fase das soluções de acetato de celulose e N,N-dimetilformamida pela adição de não solvente a temperatura de 70 °C através da construção dos diagramas de fase ternário (DFT)

Para o desenvolvimento dos monolitos foram estudados os diagramas de fase para o sistema polímero/solvente/não solvente através método do ponto de nuvem. Para a realização deste estudo, foram preparadas nove soluções de diferentes concentrações de CA em DMF (2 a 18 % m/m) a temperatura ambiente ($30\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$) sob agitação magnética. O processo de separação de fase foi observado pela turvação (ponto de nuvem) da mistura pela adição de não-solvente gota a gota a 70 °C. O processo foi realizado a temperatura de 70 °C uma vez que o procedimento para produção dos monolitos foi realizado nesta condição. A adição do não solvente foi realizada até que a solução CA/DMF se encontrasse visualmente turva. Nos casos em que a solução voltou a se apresentar límpida, foram adicionadas gotas do não solvente

cuidadosamente. A titulação foi finalizada quando se observou a turbidez permanente no sistema se registrando desta forma o volume empregado do titulante (não solvente). O procedimento está esquematizado na Figura 3.1. A determinação do ponto de nuvem permitiu estimar a região da curva binodal do diagrama de fase. No estudo realizado, 3 tipos de não solventes foram avaliados, a saber: n-butanol, n-hexanol e n-octanol.

Figura 3.1 Fluxograma da construção dos diagramas de fase Polímero (CA)/Solvente (DMF)/Não solvente (n-butanol ou n-hexanol ou n-octanol).



Fonte: a autora.

3.2.2. Preparação dos monolitos

Os monolitos de CA foram preparados a partir de soluções concentradas de CA em N,N-dimetilformamida (DMF) utilizando a técnica de separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente, TINIPS (do inglês *thermally impacted nonsolvent induced phase separation*). Para o uso da técnica foi empregando 3 diferentes não solventes: n-butanol, n-hexanol e n-octanol. Para produção dos monolitos a concentração das soluções de CA/DMF variaram entre 17,5 % (m/m) para o monolito de MCAB e 21,0 % (m/m) para os monolitos de MCAH e MCAO. Posteriormente, as soluções foram aquecidas a 70 °C e mantidas nesta temperatura pelo emprego de um banho termostaticado. Diferentes monolitos foram preparados pela adição gota-a-gota dos não solventes até que se observasse a turvação das soluções, sem separação de fase sólido-líquida efetiva.

Tabela 3.1 Descrição dos reagentes e solventes usados na etapa 1.

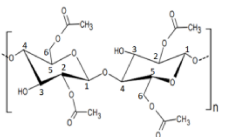
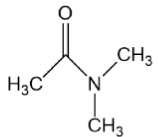
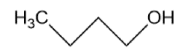
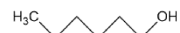
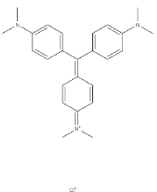
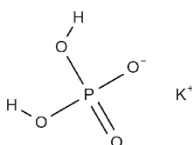
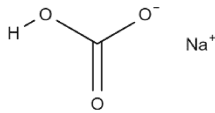
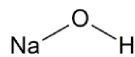
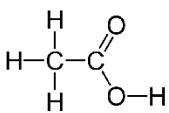
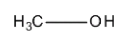
Reagentes/Solventes	Acetato de Celulose	N,N- Dimetilformamida	n-butanol	n-hexanol	n-octanol	Etanol PA
Estrutura Química						
Fórmula Molecular	C ₂₀ H ₁₄ O ₁₅	C ₃ H ₇ NO	C ₄ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₈ H ₁₈ O	C ₂ H ₆ O
Nome IUPAC	Diacetato de Celulose	N,N- dimetilformamida	Butan-1-ol	Hexan-1-ol	Octan-1-ol	Etanol
Origem	Rhodia	Dinâmica	Proquímios	Dinâmica	Dinâmica	Sciavicco
Densidade (kg m ⁻³)	130	944	810	817-819	831	792-799
Massa Molar (g mol ⁻¹)	70000	73,09	74,12	102,18	130,23	46,07
Temperatura de Fusão (°C)	230	-60,4	-88,6	-44,6	-15,5	-114,1
Temperatura de Ebulição (°C)	-	153	117,6	156-157	195,1	78,2
Pressão de Vapor (mm Hg a 25 °C)	-	3,87	7,0	0,928	0,08	59,27
Referência	-	(PubChem)	(PubChem)	(PubChem)	(PubChem)	(PubChem)

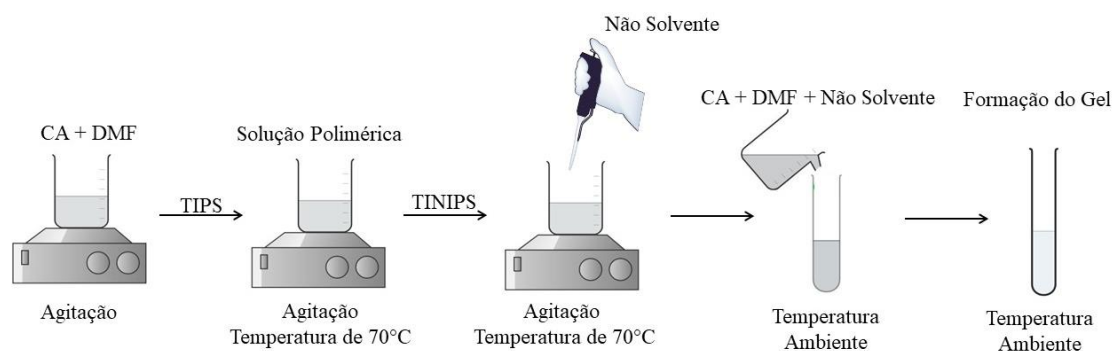
Tabela 3.2 Descrição dos reagentes e solventes usados na etapa 2.

Reagentes/Solventes	Cristal Violeta	Fosfato Monopotássico	Bicarbonato de Sódio	Hidróxido de Sódio	Ácido Acético	Metanol
Estrutura Química						
Fórmula Molecular	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ .Cl	KH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	NaOH	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₄ O
Nome IUPAC	[4-[bis[4-(dimetilamino)fenil]metilideno]ciclohexa-2,5-dien-1-ilideno]-dimetilazânio;cloreto	Dihidrogenofosfato de Potássio	Carbonato de Hidrogénio de Sódio	Hidróxido de Sódio	Ácido Acético	Metanol
Origem	Isofar	J.T. Baker	Qhemis	Dinâmica	Vetec	Vetec
Densidade (kg m ⁻³)	1190	2340	2100	2130	1050	792
Massa Molar (g mol ⁻¹)	407,99	136,086	84,007	39,997	60,05	32,042
Temperatura de Fusão (°C)	215	253	108	323	16,6	-97,8
Temperatura de Ebulição (°C)	-	-	-	1388	117,9	64,7
Pressão de Vapor (mm Hg a 25 °C)	1,02x10 ⁻¹³	-	-	-	15,7	127
Referência	(PubChem)	(PubChem)	(PubChem)	(PubChem)	(PubChem)	(PubChem)

Descrição dos reagentes e solventes usados na etapa 2.

Na preparação do monolito CA/DMF/Butanol (MCAB), a razão (solvente/não solvente) DMF/Butanol foi de 1,0/1,5 (v/v). Nas preparações dos monolitos CA/DMF/Hexanol (MCAH) e CA/DMF/Octanol (MCAO), a razão solvente/não solvente foi de 1,0/1,0 (v/v). As misturas produzidas foram transferidas para tubos de ensaio e resfriada até cerca de 24 °C. Estas soluções foram mantidas nestas condições de temperatura por 7 a 15 dias em repouso, de forma a garantir que o processo de separação de fases ocorra lentamente para a formação de gel, como pode ser observado na Figura 3.2.

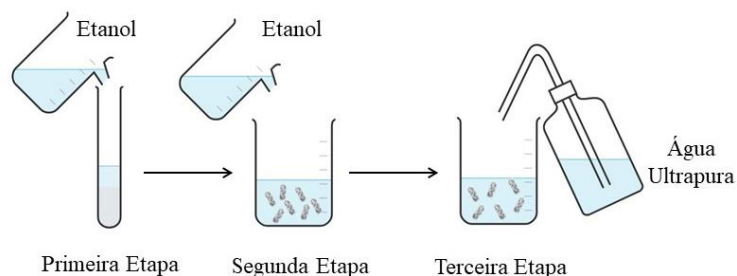
Figura 3.2 Fluxograma do processo de preparação dos monolitos por separação de fase de soluções de CA/DMF por adição de não solventes a temperatura de 70 °C.



Fonte: a autora.

Após a formação de um gel, foi iniciado o processo de troca de solvente. Este processo foi iniciado depois de garantir a total separação de fase com a formação do gel sólido, de forma a evitar que o etanol possa modificar a estrutura já formada, atuando apenas com um solvente para remover a DMF e o não solvente utilizado no processo. Na primeira etapa, foi adicionada em cada tubo de ensaio certa quantidade de etanol que cobrisse a estrutura e facilitasse a retirada dos monolitos. Logo em seguida, os monolitos foram retirados dos tubos de ensaio, colocados em um béquer e submersos novamente em etanol para a retirada dos solventes e não solventes. A segunda etapa consistiu em retirar os monolitos submersos em etanol e acondicioná-los em um béquer contendo água ultrapura para a retirada dos solventes remanescentes. Subsequentemente à troca de solventes, foram obtidos monolitos produzidos com diferentes não solventes, como observado na Figura 3.3. Estes monolitos foram avaliados individualmente para melhor conhecimento da morfologia.

Figura 3.3 Fluxograma do processo de preparação dos monolitos: troca de solvente para finalização da estrutura.



Fonte: a autora.

3.2.3. Caracterização dos materiais

3.2.3.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho do polímero (CA) e dos monolitos produzidos foram obtidos em um espectrômetro de absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier, Cary Modelo 630 FTIR, da marca Agilent Technologies, com acessório de Refletância Total Atenuada – ATR (do inglês “*Attenuated Total Reflectance*”) com cristal de diamante. As amostras foram analisadas em estado sólido e registradas como absorbância em função do número de onda no intervalo de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e com 140 varreduras. Para acompanhamento dos resultados as amostras produzidas foram codificadas de acordo com o apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Informações sobre as amostras produzidas

Amostras	Codificação das amostras
Acetato de Celulose	CA
Monolito de CA/Butanol	MCAB
Monolito de CA/Hexanol	MCAH
Monolito de CA/Octanol	MCAO

3.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos monolitos foi avaliada em relação a superfície e secção transversal em um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 LMU da marca TESCAN. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro em uma metalizadora para carbono e ouro, modelo Quorum QR 150ES. Para a análise, as amostras foram fixadas no porta-amostra, vertical para investigação da fratura realizada previamente com o congelamento das amostras com nitrogênio líquido e horizontal para analisar a superfície. O equipamento foi operado a uma tensão de aceleração de 10 kV, em distintas ampliações.

3.2.3.3. Difração de Raios – X (DRX)

O equipamento utilizado para as análises de difração de raios-X (DRX) foi um difratômetro modelo XRD-6000 da marca Shimadzu, operando a uma potência de 40 kV com 30 mA de corrente e radiação de Cu K α (1,5046 Å). Os difratogramas de raios-X das amostras, foram obtidos com intervalo de 2 θ de 5° a 40°, velocidade de varredura de 4° min⁻¹ e resolução de 0,02°.

O índice de cristalinidade (IC) das amostras foi obtido a partir da separação dos picos cristalinos e halo amorfo, usando função Pseudo-voight 1 do programa Origin®, de acordo com a equação 3.1 a seguir:

$$IC = \left(\frac{\sum A_c}{\sum A_T} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

onde: A_C (Área dos picos cristalinos) e A_T (Área total, que contempla as áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo).

3.2.3.4. Análise da área superficial e porosidade (ASAP).

A análise da área superficial e porosidade dos monolitos de acetato de celulose (MCAB, MCAH e MCAO) foi realizada através dos ensaios de adsorção e dessorção de nitrogênio. Para estas medidas foi empregado um analisador de poros e área superficial específica ASAP da Micromeritics, modelo ASAP2020PLUS. Os monolitos foram submetidos à determinação da área superficial específica, volume e diâmetro de poros. As medidas foram obtidas mediante a adsorção e dessorção de nitrogênio a -195,5 °C após pré-tratamento realizado a 100 °C por 24 h sob vácuo, para desgaseificar as amostras. A área superficial específica foi calculada de acordo com o método BET a pressão relativa (p/p₀) entre 0,06 e 0,25 (em que p é a pressão de equilíbrio e p₀ é a pressão

de saturação do nitrogênio a $-195,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SJ; SING, 1982). O volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poros e da área superficial BET, conforme a Equação 3.2.

$$d_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad (3.2)$$

onde: d_p = diâmetro médio de poros (nm); V_p = volume de poros ($\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$) e S_{BET} = área superficial específica ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) obtida pelo método BET.

3.2.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A estabilidade térmica do material precursor (CA) e dos monolitos (MCAB, MCAH, MCAO) foi avaliada em analisador termogravimétrico modelo TGA 55, da TA Instruments. Para cada ensaio cerca de 5-7 mg de cada amostra foram pesadas e acondicionadas, individualmente, em um porta-amostra de Alumina. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo contínuo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ de nitrogênio.

A temperatura inicial (T_{inicial}) e final (T_{final}) dos eventos térmicos e as temperaturas máximas de degradação ($T_{\text{máx}}$) foram extraídas das curvas de DTG, obtidas através da análise das curvas termogravimétricas e da derivada da massa em relação a temperatura utilizando software TRIOS® para o tratamento dos dados.

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento de DSC modelo Q25, da TA Instruments, em que, para cada amostra foram pesados aproximadamente 3 mg em um cadinho de alumínio do tipo Tzero. Para cada amostra foram realizados dois ensaios (2 varreduras) em diferentes experimentos, na primeira varredura a amostra foi submetida ao aquecimento de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ em uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O ensaio foi então finalizado e o sistema resfriado para realização da segunda varredura, na qual a mesma amostra volta a ser aquecida de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ em taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Todos os ensaios foram realizados usando nitrogênio com gás inerte com fluxo contínuo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. O procedimento adotado visa eliminar o efeito da presença de água adsorvida originalmente da amostra para possibilitar a avaliação da temperatura de

transição vítrea (T_g) do polímero em estudo, ainda os ensaios em duas varreduras são adequados a determinação dos eventos térmicos associados a dessorção de solventes, cristalização e fusão das amostras, em primeira varredura.

3.2.3.6. Avaliação da porcentagem de porosidade dos monolitos

A porosidade, $P\%$, dos monolitos foi avaliada através da metodologia utilizada por Raja et al (2014) e por Gou, Liu e Tang (2021) na qual os monolitos secos, previamente pesados, foram imersos em n-butanol por 2 horas, após este período os monolitos foram superficialmente secos com papel absorvente para retirada do excesso de solvente e foram pesados. A porosidade foi obtida por meio da Equação 3.3:

$$P\% = \frac{\left(\frac{M_1}{\rho_1}\right)}{\left(\frac{M_1 + M_2}{\rho_1 + \rho_2}\right)} \times 100 \quad (3.3)$$

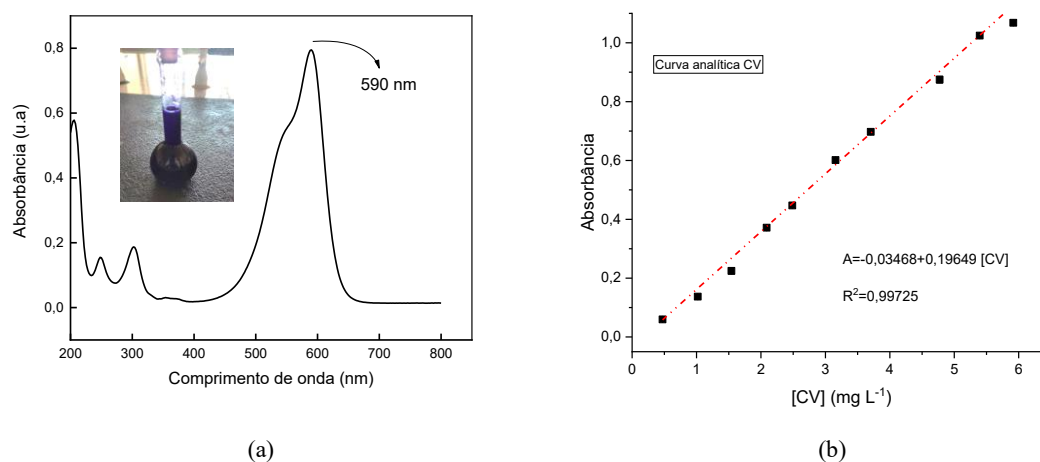
em que M_2 massa do monolito após a imersão em butanol, M_1 , massa do monolito seco, ρ_1 , densidade do n-butanol e ρ_2 , densidade do polímero puro.

3.2.4. Aplicação dos monolitos em processos de remoção de contaminantes: estudo da remoção de corante.

3.2.4.1. Estudo cinético da remoção do corante Cristal Violet (CV) de soluções aquosas

Para avaliar a capacidade adsortiva do monolito escolhido (MCAO) foram realizados estudos de adsorção/dessorção do corante Cristal Violeta (CV). O CV é um composto iônico de coloração violeta em solução aquosa e absorve no espectro UV/Visível com uma banda centrada em 590 nm, conforme pode ser observado na Figura 3.4 (a)

Figura 3.4 Espectro de UV/Visível da solução aquosa estoque do CV (a) e a curva analítica para avaliação da concentração de CV nos ensaios de adsorção/dessorção.

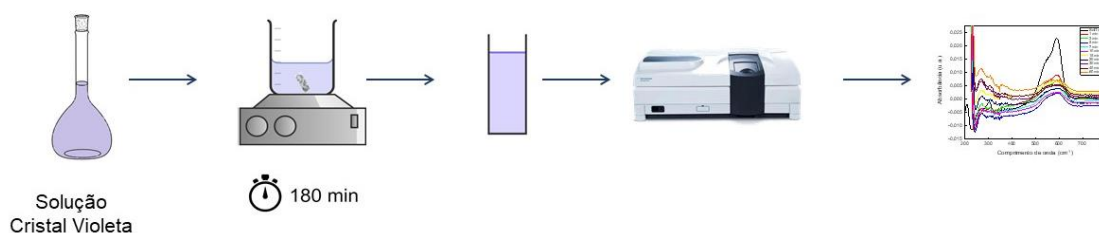


Fonte: a autora.

Para os ensaios de adsorção/dessorção do CV foi utilizado espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Lambda 25, no comprimento de onda de 590 nm, utilizando cubeta de quartzo. A fim de quantificar a concentração de CV nos experimentos de adsorção/dessorção, foi elaborada uma curva analítica de CV em água destilada na faixa de concentração de 0,480 a 5,61 mg L⁻¹ (Fig. 3.4 (b)).

Todos os experimentos cinéticos de adsorção foram realizados utilizando um agitador magnético e temperatura controlada do laboratório de 22,0 °C±1,5. Os experimentos foram realizados em triplicata para verificar a reprodutibilidade dos dados e as médias dos resultados foram utilizadas para análise dos dados. Os experimentos cinéticos foram conduzidos agitando 10 mL de solução aquosa de CV com monolitos MCAO com massa variando entre 0,690 e 0,970 g e pH igual 6,0. A agitação foi realizada durante 180 minutos, tempo suficiente para atingir o equilíbrio. Para quantificar a remoção do corante da solução foram retirados uma alíquota de 2,5 mL da solução em intervalos determinados (a alíquota era devolvida para o béquer após cada análise), e em uma cubeta de quartzo foi feita a leitura da absorbância em um espectrofotômetro UV-vis, como observado na Figura 3.5. Os experimentos foram conduzidos até que não se observasse a diminuição da concentração do corante.

Figura 3.5 Fluxograma do processo de preparação do experimento do estudo cinético.



Fonte: a autora.

A porcentagem de remoção do corante (R , %) e a quantidade de CV adsorvida por unidade de massa do adsorvente no tempo t (min), q_t , (mg/g), foram obtidos a partir das equações apresentadas a seguir:

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (3.4)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (3.5)$$

Em que, C_0 (mg/L) é a concentração inicial de CV na solução; C_t (mg/L) é a concentração de CV remanescente na solução no tempo t ; m (g) é a massa do adsorvente e; V (L) é o volume da solução.

3.2.4.2. Isoterma de adsorção do corante CV nos monolitos MCAO

Os estudos de isotermas foram realizados variando as concentrações de CV de 0,4 a 100 mg L⁻¹ e tempo de agitação de 180 minutos, estabelecido no estudo cinético. O sistema em análise foi preparado a partir da inserção de 10 mL das soluções com o monolito com massa entre 0,6900 e 0,9700 g, agitadas à temperatura ambiente (25 °C) e pH igual a 6. Após agitação, volumes de 2,5 mL das soluções em intervalos determinados (a alíquota era devolvida para o béquer após cada análise), e em uma cubeta de quartzo foi feita a leitura da absorvância em um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda específico de 590 nm. A quantidade de CV adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, q_{eq} (mg/g) foi determinada conforme a Equação 3.6.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \cdot V \quad (3.6)$$

Em que, C_0 (mg/L) é a concentração inicial de CV na solução; C_{eq} (mg/L) é a concentração de CV no equilíbrio; V (L) é o volume da solução; m (g) é a massa do adsorvente.

3.2.4.3. Dessorção de CV dos monolitos MCAO

A dessorção do CV dos monolitos de MCAO foi estudada usando como solventes extratores soluções aquosas em pH igual a 2,0 e 9,0, e solventes metanol e etanol. As curvas de dessorção foram obtidas de 1 a 100 minutos, a porcentagem de dessorção foi calculada empregando a Equação 3.7.

$$q_{des} = \frac{C_d \cdot V_{SE}}{m_s} \quad (3.7)$$

Em que q_{des} é a quantidade dessorvida, C_d (mg L⁻¹) é a quantidade de CV no meio aquoso (dessorvida do monolito), V_{SE} Volume da solução extratora e m_s (mg g⁻¹) é a massa do monolito saturado com o CV.

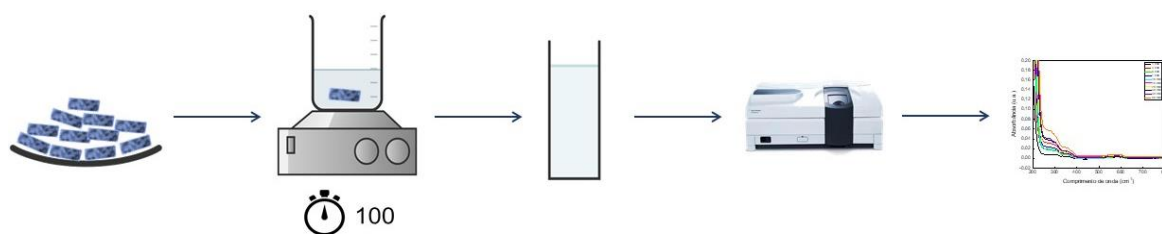
A eficiência do processo de dessorção é dado pela equação 3.8.

$$E_{dessorção} = \left(\frac{q_{des}}{q_e} \right) \cdot 100 \quad (3.8)$$

Para os ensaios de dessorção foram empregados os monolitos que adsorveram o CV em teste anterior em ensaio mantido por 180 minutos conforme experimento resumido na Figura 3.5. A concentração de CV na solução foi $6,0934 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ sob agitação magnética em temperatura ambiente (22°C ± 1,5).

Posteriormente, o monolito foi retirado da solução e direcionado para o solvente extrator. Os experimentos foram conduzidos agitando 10 mL de solvente extrator (metanol, etanol solução de pH 2 ou solução de pH 9) com monolitos MCAO com massa variando entre 0,9300 e 1,4600 g. A agitação foi realizada durante 100 minutos, tempo suficiente para extrair ao máximo o CV do monolito. Os experimentos foram realizados em duplicata para verificar a reprodutibilidade dos dados. Para quantificar a remoção do corante do monolito foram retirados 2,5 mL da solução em intervalos determinados, e em uma cubeta de quartzo foi feita a leitura da absorbância em um espectrofotômetro UV-vis, como observado na Figura 3.6.

Figura 3.6 Fluxograma do estudo de dessorção.



Fonte: a autora.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram organizados em duas seções: 4.1. Desenvolvimento e caracterização dos monolitos e 4.2. Utilização do monolito de acetato de celulose na remoção do corante Cristal Violeta (CV) de soluções aquosas.

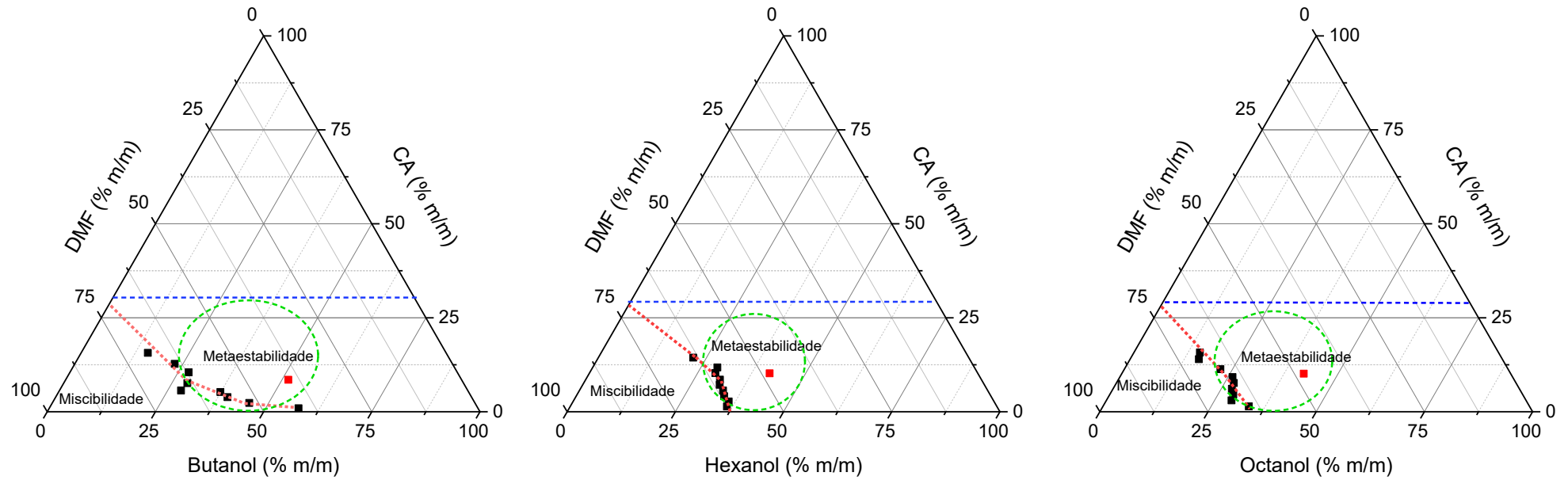
4.1. Desenvolvimento e caracterização dos monolitos.

A fim de estabelecer o processamento e avaliar a morfologia obtida para os monolitos de acetato de celulose (CA) foram construídos diagramas de fase ternários, com os seguintes componentes: CA, N,N-dimetilformamida (DMF) e em cada um dos estudos se utilizou um não solvente dentre os citados a seguir: n-butanol, n-hexanol e n-octanol. O estudo foi realizado considerando os processos separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente (TINIPS). Os monolitos foram posteriormente produzidos utilizando como orientação a linha binodal obtida no diagrama de fase ternário e a região de metaestabilidade que possibilita que a separação de fase ocorra lentamente sem precipitação direta do polímero. Os materiais produzidos foram caracterizados para avaliação da estrutura química, morfologia das fases (cristalina e amorfa) e da estrutura porosa e das propriedades térmicas.

4.1.1. Construção dos diagramas de fase ternários (DFT)

Com o intuito de avaliar o comportamento dos sistemas CA/DMF/não solvente foram construídos os DFT mostrados na Figura 4.1.

Figura 4.1 Diagramas de fase ternários para soluções de acetato de celulose (CA) em N, N-dimetilformamida (DMF) empregado como não solventes os álcoois citados a seguir: n-butanol, n-hexanol e n-octanol, experimentos realizados a 70 °C.



Fonte: a autora.

O uso do DFT permite obter informações necessárias para delimitar regiões adequadas para produção dos monolitos e para o desenvolvimento da estrutura porosa. Além disso, é possível identificar regiões de equilíbrio, miscibilidade, imiscibilidade e determinar a curva binodal para delimitar essas principais regiões.

Observa-se na Figura 4.1, os DFTs dos sistemas de três componentes (CA/DMF/X, onde X n-butanol, n-hexanol e n-octanol) nos quais são obtidas as curvas bimodais que separam as regiões de miscibilidade e imiscibilidade dos componentes em estudo. A partir das curvas binodais foi possível identificar uma região de única fase, uma região de equilíbrio associada a curva binodais e a região de duas fases. É importante ressaltar que a região que separa uma única fase da solução, da região de separação de fase líquido-líquido, conhecida como binodal, terá sua fronteira aparente definida experimentalmente, entretanto sua posição poderá variar abaixo da linha delimitada considerando a existência de metaestabilidade no entorno da curva binodal (REZABEIGI, WOOD-ADAMS, DREW, 2014).

A delimitação da região de miscibilidade depende da proporção de solvente: não solvente da mistura e nesta proporção particularmente depende do não solvente empregado, neste sentido, observa-se que para o sistema CA/DMF/n-butanol o início do processo de separação de fase ocorre para maiores quantidade de n-butanol adicionado. Já para o sistema CA/DMF/n-octanol se observa um deslocamento da linha binodal para menores valores de n-octanol na composição. O comportamento observado no diagrama de fase para a adição do não solvente n-hexanol se encontra entre os sistemas preparados com os outros não solventes citados. Dessa forma, a mudança do não solvente quanto ao tamanho da cadeia de 4 átomos de carbono para 6 e, posteriormente, para 8 átomos desloca as linhas de equilíbrio. O aumento da hidrofobicidade do não solvente caminhando do n-butanol para n-octanol causa o deslocamento da curva na direção do eixo polímero-solvente no diagrama ternário.

É importante mencionar que o aumento da proporção de polímero para melhor delimitação da curva binodal, deve ser controlado rigorosamente à medida que a solubilidade do polímero é limitada e as soluções de CA/DMF apresentam concentrações até cerca de 30 % (m/m). Essas condições não foram testadas devido a limitação experimental pelo método de ponto de nuvem, para delimitar as linhas bimodais em soluções de elevada concentração. Desta forma, as concentrações das soluções de CA/DMF empregadas ficaram delimitadas a concentração de 18 % (m/m).

4.1.2. Preparação dos monolitos

A escolha de solventes e não solventes é um dos aspectos mais relevantes do processamento para formação dos monolitos. O CA é um polímero solúvel em diversos solventes como acetona, diclorometano, tetraidrofurano, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida (DMF), entre outros. Solventes como acetona, diclorometano e tetraidrofurano possuem baixa temperatura de ebulição e são muito voláteis. Considerando a preparação de monolitos por processo de separação de fase induzida por não solvente impactada termicamente (TINIPS), o uso de solventes muito voláteis levaria a uma rápida evaporação e um processo de separação de fases com controle morfológico inadequado. Assim, o solvente escolhido foi a DMF devido à alta temperatura de ebulição, baixa volatilidade e excelentes propriedades físico-químicas.

Na preparação de materiais poliméricos porosos, a escolha do não solvente é um fator importante para o desenvolvimento da morfologia. Em razão disso, fundamentando-se na metodologia proposta por Xin et al. (2017), foram realizados testes iniciais com n-hexanol desempenhando o papel de não solvente para o CA. Nestes estudos, os monolitos com melhores propriedades foram alcançados com uma proporção entre DMF/Hexanol de 1,0/1,0 (v/v), um pouco diferente da proporção empregada por Xin et al. (2017), que usou uma proporção DMF/Hexanol 1,0/1,5 (v/v) e diferente concentração de polímero. Considerando os DFT empregados neste trabalho, particularmente para o sistema CA/DMF/Hexanol, a condição experimental empregada para produção dos monolitos (proporção DMF/Hexano = 1,0/1,0 (v/v); 1,0/1,154 (m/m)) se encontrar representada na região do entorno da curva binodal, observado na Figura 4.1.

O emprego de outros não solventes foi avaliado visando criar diferentes opções para alterar estrutura porosa dos monolitos como poderá ser observado nos próximos tópicos deste trabalho. O procedimento para uso do n-butanol e do n-octanol foi baseado nos testes realizados com n-hexanol. Para o monolito produzido com n-butanol como não solvente a proporção DMF/Butanol foi de 1,0/1,5 (v/v), considerando a concentração inicial da solução, a condição experimental aparece no entorno da curva bimodal, região de metaestabilidade do diagrama de fase ternário. O mesmo pode ser observado para o sistema CA/DMF/Octanol, na qual proporção DMF/Octanol foi de 1,0/1,0 (v/v) e 1,136/1,0 (m/m) que foi registrado na Figura 4.1.

As etapas na formação da estrutura monolítica podem ser observadas na Figura 4.2.

Figura 4.2 Etapas na produção e formação dos monolitos.



Fonte: a autora.

Na Figura 4.2, observa-se a turvação da solução de CA em DMF com a adição do não solvente à temperatura de 70 °C. Com o tempo de 7 a 15 dias um gel é formado levando à formação do monolito a partir das trocas de solvente e secagem do cilindro formado. A separação de fase é induzida pela adição de não solvente impactada pela temperatura de que é modificada de 70 °C para a temperatura de 25 °C que foi mantida até a formação da estrutura monolítica.

A adição de não solvente ao sistema pode levar a dois tipos de processo de separação de fases: i) separação de fase líquido-líquido ii) separação de fase sólido-líquido. O processo de separação de fase sólido-líquido não é adequado devido à precipitação imediata do polímero sem tempo para o desenvolvimento da morfologia porosa. Já na separação de fase líquido-líquido é observado um sistema que apresenta turbidez sem precipitação direta do polímero. Nesse processo a formação de uma estrutura de rede interpenetrante de uma fase rica em polímero (porção polímero/solvente) e uma fase pobre em polímero (porção não solvente e o solvente remanescente). Após o processo de separação de fase a solução (polímero/solvente/não solvente) é resfriada, esse processo levará a formação de gel mais consistente entre 7 e 15 dias, dependendo do não solvente utilizado. Nesta condição se espera o desenvolvimento de uma rede tridimensional porosa, aspecto que será avaliado a partir das caracterizações que serão apresentadas no decorrer deste trabalho.

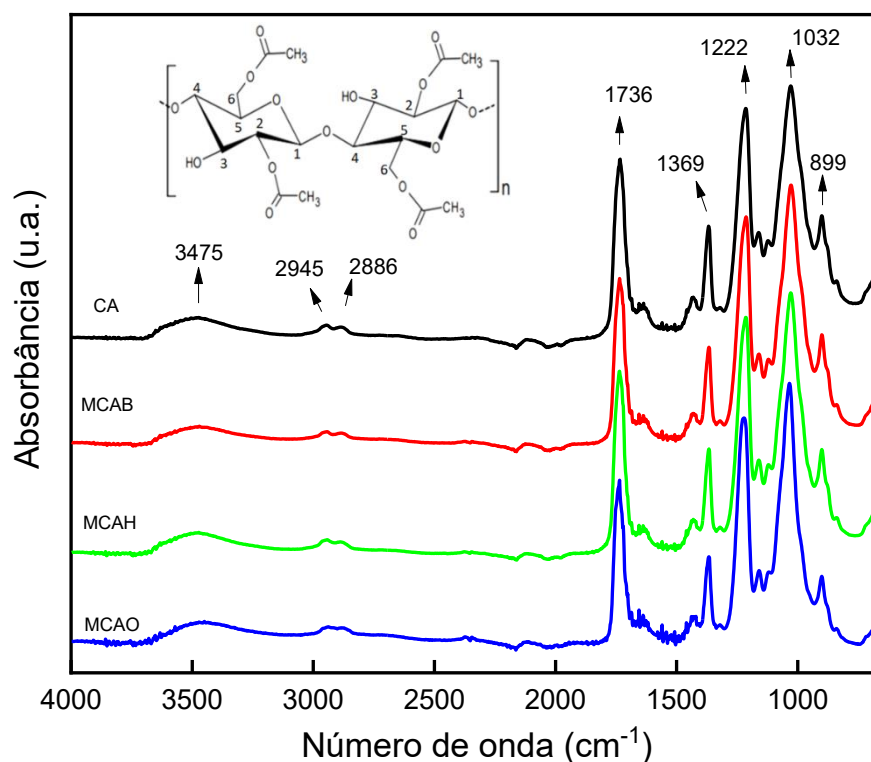
4.1.3. Caracterização do acetato de celulose original (CA) e dos monolitos produzidos

Os monolitos desenvolvidos (MCAB, MCAH e MCAO) foram comparados com o material original (CA) a partir de técnicas de caracterizações a seguir.

4.1.3.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O CA e os monolitos MCAB, MCAH e MCAO foram caracterizados por FTIR no sentido de avaliar os principais grupos funcionais do CA, possíveis alterações do padrão dos espectros e a presença de resíduos de solventes utilizados na preparação dos monolitos. Os espectros são observados na Figura 4.3 e às principais atribuições estão resumidas na Tabela 4.1.

Figura 4.3 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho para o CA original e os monolitos produzidos.



Fonte: a autora.

Conforme observado na Figura 4.3, é possível identificar as principais bandas presentes no CA nos espectros de FTIR dos monolitos, além disto, não se observam mudanças no perfil dos espectros, como mudanças significativas de intensidade ou deslocamentos de picos ou bandas de absorção analisados indicando que, não existe alterações significativa no polímero durante a produção dos monolitos.

Os principais grupos funcionais observados para o CA e para os monolitos produzidos a partir deste polímero nos espectros na Figura 4.3 estão listados na Tabela 4.1 com sua atribuição.

Tabela 4.1 Atribuições das principais bandas no FTIR do CA e dos monolitos de MCAB, MCAH e MCAO.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3475	Estiramento O-H celulósico
2922	Estiramento assimétrico CH do grupo CH_3 e CH_2
2886	Estiramento simétrico CH dos grupos CH_3 e CH_2
1736	Estiramento carbonila de éster
1643	Deformação da molécula de água
1435	Deformação assimétrica de CH_2
1369	Deformação simétrica de CH_3
1222	Estiramento C-C-O de acetato
1032	Estiramento C-O
899	Estiramento da ligação glicosídica ($\text{C}_1\text{-O-C}_4$)

Fonte: a autora.

O CA é geralmente o diacetato de celulose, este polímero apresenta um grau de substituição (DS) entre 2,2 e 2,7, indicando que existem outras hidroxilas livres, uma por unidade de glicose em média e, portanto, a banda de baixa intensidade em 3475 cm^{-1} pode ser atribuída às hidroxilas livres e a água adsorvida no polímero. A absorção de água pode ser confirmada pela presença da banda em 1643 cm^{-1} , característica da deformação da molécula da água. Observam-se bandas em 2922 e 2886 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico e assimétrico C- H de grupos CH_3 e CH_2 ; em 1736 cm^{-1} característica do estiramento carbonila de éster (C=O) e duas bandas de baixa intensidade que se encontram próximas, uma em 1435 cm^{-1} característica da deformação assimétrica de CH_2 e a outra em 1369 cm^{-1} característica de deformação simétrica de CH_3 . Além disso, verificam-se duas bandas intensas em 1222 cm^{-1} referente ao estiramento C-C-O de acetato e outra em 1032 cm^{-1} característica do estiramento C-O. Por fim, uma banda de baixa intensidade em 899 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação glicosídica ($\text{C}_1\text{-O-C}_4$).

Considerando o processo de produção dos monolitos, não foi possível observar bandas atribuídas aos grupos funcionais do solvente e não solventes o que indica a remoção destes após a formação da estrutura monolítica.

É importante ressaltar que a análise do FTIR também permite a avaliação do grau de substituição (GS) do acetato de celulose. Fei, et al. (2017) propuseram um método para avaliar o GS a partir da construção de uma curva analítica do GS determinado quimicamente em função da razão entre as absorvâncias das bandas em 1740 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} . Este procedimento é útil para uma avaliação rotineira do GS dos monolitos principalmente em procedimentos que envolvam a modificação química do polímero. A razão entre as absorvâncias das bandas em 1740 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} é uma das relações entre as absorvâncias no mesmo espectro de infravermelho que se alteram com o aumento do grau de acetilação (grau de substituição), sendo conveniente sua determinação de acordo com a equação 4.1 descrita a seguir:

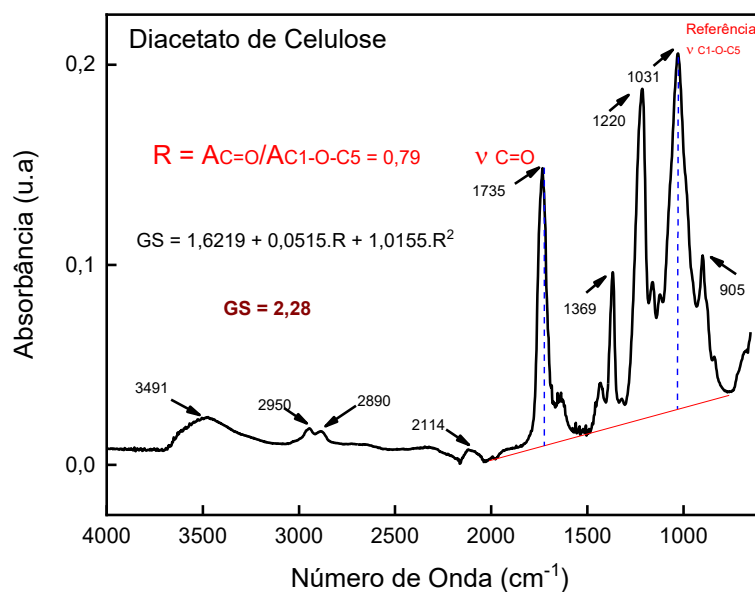
$$GS = 1,6219 + 0,0515.R + 1,0155.R^2 \quad (4.1)$$

onde R é a razão obtida para absorvâncias das bandas em 1740 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} .

$$R = \frac{A_{1740}}{A_{1032}}$$

A equação 4.1 foi utilizada para a determinação do GS da amostra de CA a partir dos valores de absorvância para as bandas de interesse obtidas no espectro de absorção na região do infravermelho para o CA conforme procedimento apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4 Espectro de Absorção na região do infravermelho para o CA original.



Fonte: a autora.

O GS obtido por análise do espectro de infravermelho do CA se encontra dentro da faixa esperada para um diacetato de celulose como pode ser observado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Classificação do tipo de acetato de celulose através do grau de substituição médio.

GS	Classificação dos acetatos	Solventes comuns
0,6 – 0,9	Monoacetato de celulose	Água
1,2 – 1,8	Mistura de mono/diacetato de celulose	2-metoxi-etanol
2,2 – 2,7	Diacetato de celulose	Acetona, Dimetilformamida, Tetrahydrofurano
2,8 – 3,0	Triacetato de celulose	Clorofórmio
2,30*	Diacetato de celulose	Dimetilformamida

***Dado obtido neste trabalho**

Fonte: Adaptado de BAHMID, KHASWAR, SUYAMSU, MADDUM, 2013.

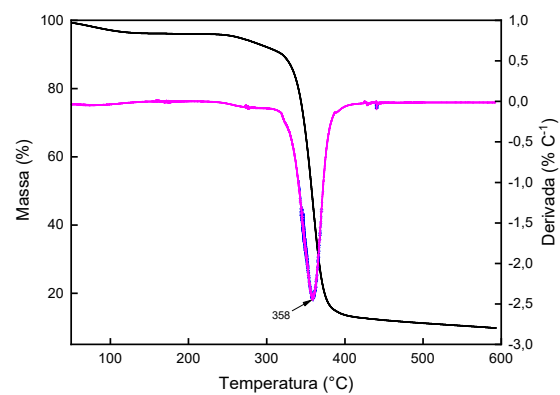
4.1.3.2. Análise Térmica por Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A termogravimétrica ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite acompanhar o perfil de mudança de massa de uma amostra em função de uma programação de mudança de temperatura ou tempo. Com esta técnica pode-se acompanhar processos como desidratação, remoção de solventes e decomposição térmica. Neste trabalho, a técnica foi utilizada para avaliar as condições de exposição do material de partida a tratamentos em moderadas e elevadas temperaturas e caracterizar os monolitos produzidos quanto a presença de solventes advindos do processamento e a estabilidade térmica das amostras. A Figura 4.5 apresenta as curvas TG e DTG do CA e dos monolitos MCAB, MCAH e MCAO.

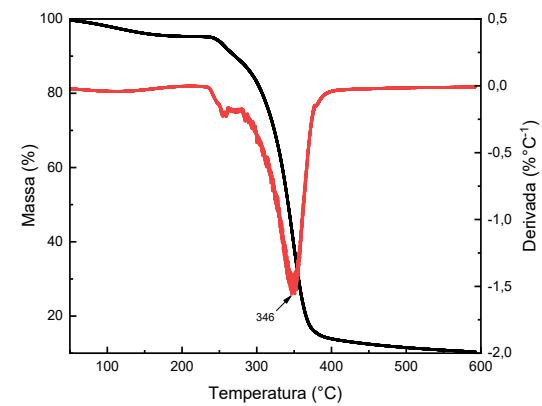
Na Figura 4.5(a), observa-se a curva termogravimétrica do CA, na qual são observados três eventos principais. O primeiro evento é observado entre a temperatura ambiente (25°C) e cerca de 200 °C atribuído geralmente a dessorção de água adsorvida na estrutura do derivado celulósico (aproximadamente 3,9 %) e a possível evaporação de outros compostos voláteis, neste trabalho, resíduos do solvente e não solventes dos monolitos poderiam ser registrados nesta faixa de temperatura. O segundo evento ocorre entre aproximadamente 200 e 380 °C, em decorrência da remoção dos grupos acetila (desacetilação) e decomposição da cadeia principal e finalmente o terceiro evento ocorre devido degradação do material carbonáceo deixando um resíduo de cerca de 10%, a 600 °C. Estes resultados estão de acordo com o observado por Rodrigues Filho et al., 2009 e Candido, Godoy, Gonçalves, 2017.

A Tabela 4.3, apresenta as temperaturas *onset* para os eventos citados. A temperatura *onset* foi obtida como o ponto de interseção da linha de base da massa inicial e a tangente à curva TGA no ponto de gradiente máximo. Estes dados permitem comparar de forma quantitativa o material original com os monolitos preparados.

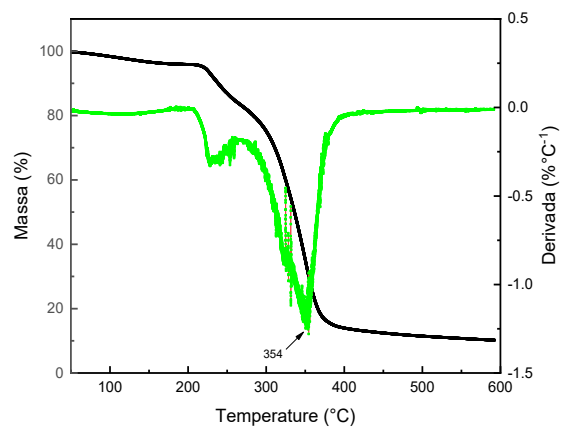
Figura 4.5 Curvas termogravimétricas: (a) CA, (b) MCAB, (c) MCAH e (d) MCAO.



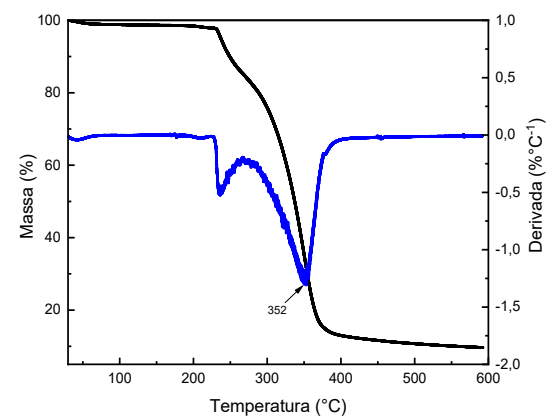
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: a autora.

Para os monolitos processados, assim como para o CA, observam-se três eventos térmicos. Entretanto para os diferentes monolitos os eventos apresentam algumas diferenças quanto ao perfil da curva de massa, como pode ser observado na Figura 4.5(b), 4.5(c) e 4.5(d) e nos dados obtidos das curvas resumidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Temperatura T_{onset} e T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$), temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ($T_{\text{máx}}$ $^{\circ}\text{C}$) associadas aos principais eventos térmicos apresentados nas curvas TGA/DTG para o CA, monolito de MCAB, MCAH e MCAO.

Amostra	1° Evento	2° Evento	3° Evento				m_{residual} (%)
	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	PM(%)	T_{endset} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{máx}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	
CA	53,70	333,05	338,70	82,877	372,46	358,74	9,809
MCAB	82,25	303,04	311,92	81,738	365,72	346,68	10,371
MCAH	74,07	269,52	297,35	82,125	367,15	354,50	10,201
MCAO	49,06	263,39	298,78	85,740	366,95	352,98	9,641

Fonte: a autora.

Os monolitos MCAB apresentam os 2 primeiros eventos térmicos com temperaturas iniciais extrapolada do evento térmico (T_{onset}) acima de 300 $^{\circ}\text{C}$ e os monolitos MCAH e MCAO abaixo de 300 $^{\circ}\text{C}$. O primeiro evento avaliado para todos os monolitos ocorre a temperaturas inferiores a 100 $^{\circ}\text{C}$, do mesmo modo que foi observado para o CA, está relacionado a dessorção de água residual adsorvida nos monolitos. A porcentagem de água adsorvida nos monolitos MCAB e MCAH é de aproximadamente 4,0 %, sendo de 1,4 % para o monolito MCAO. O segundo evento, ocorre na sequência com temperatura máxima de decomposição de 256,64 $^{\circ}\text{C}$, 234,21 $^{\circ}\text{C}$ e 236,23 $^{\circ}\text{C}$ para os monolitos MCAB, MCAH e MCAO, respectivamente. Este evento provavelmente está relacionado a remoção de água retida nos poros dos monolitos que foi volatilizada em temperatura mais elevada que a água adsorvida superficialmente (fora dos poros) ou a presença de solvente. Entretanto, a presença de solvente não foi identificada nas curvas de DSC e nos perfis de FTIR, da estrutura monolítica. A interação da água com os

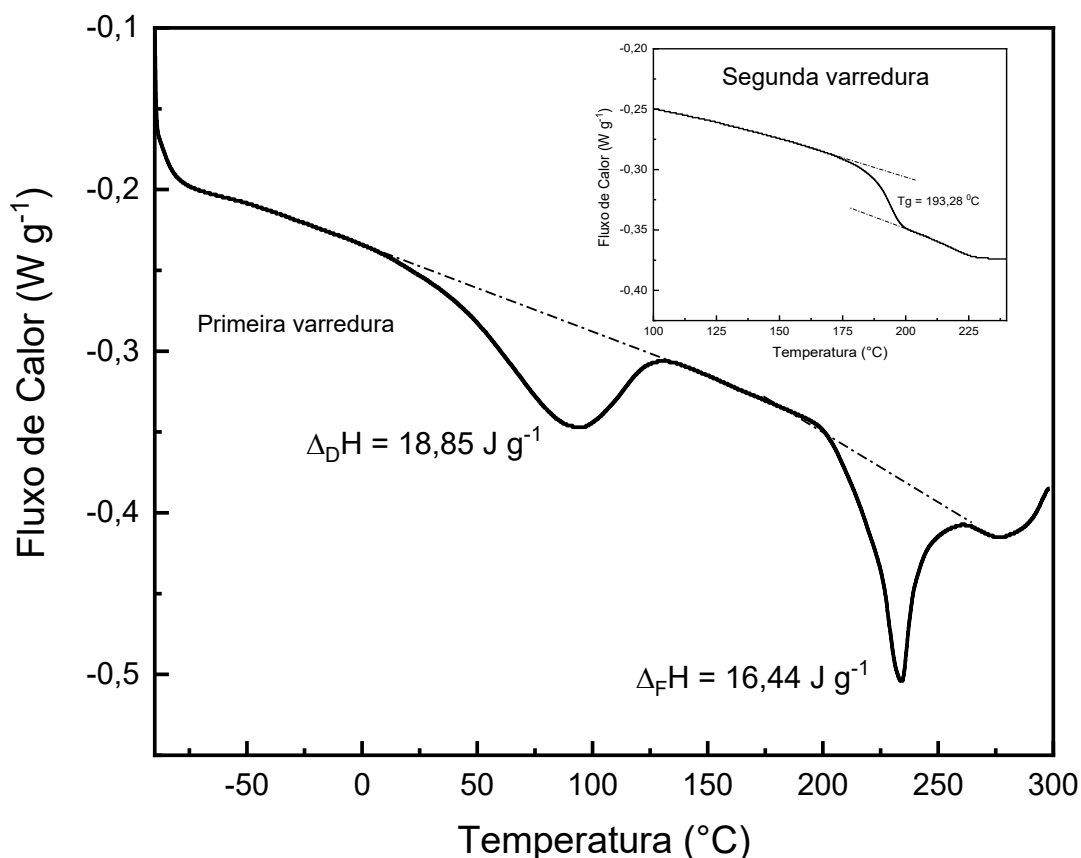
materiais depende das interações intermoleculares e da estrutura porosa, no primeiro evento a água está adsorvida superficialmente sendo removida em uma faixa de temperatura que varia de ambiente até valores acima, mas próximos, da temperatura de ebulição da água, o segundo evento, a água pode estar condensada capilarmente dentro dos poros, parte destas adsorvida nas suas paredes, sendo removida em temperaturas mais elevadas que o primeiro evento. Este comportamento para a curva termogravimétrica foi reportado por Goworek e Stefaniak, 1992, para a dessorção de água de sílica gel avaliada por TGA.

O terceiro evento observado para os monolitos inicia-se após a temperatura final extrapolada (T_{endset}) do evento principal e está relacionado à carbonização dos produtos da decomposição das cadeias poliméricas. Como destacado na Tabela 4.3, as T_{endset} para os monolitos se encontram inferiores à do CA, mas entre si apresentam pouca diferença. Observa-se que a perda de massa percentual (PM %) para ambos os materiais analisados foram próximas ficando entre 80 e 86 %. Já a temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa ($T_{\text{máx}}$), tanto para o polímero quanto para os monolitos, ficaram entre 350 °C e 345 °C, com valores próximos. Contudo, apesar da $T_{\text{máx}}$ serem próximas, os monolitos apresentam um resultado menor que a do CA, fato que pode também ser atribuído a mudança da estrutura morfológica durante a obtenção dos monolitos.

Com a finalidade de avaliar as propriedades térmicas do CA e dos monolitos de MCAB, MCAH e MCAO foram realizadas análises de DSC, como observado nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

A partir das curvas DSC é possível obter parâmetros térmicos associados a morfologia do material de partida e dos monolitos, através da avaliação da temperatura e da entalpia de dessorção de água dos monolitos, a verificação da presença de resíduos de solventes e a medida de propriedades térmicas importantes para os polímeros com a temperatura de transição vítrea (T_g) e as entalpias de cristalização, $\Delta_c H$, de fusão $\Delta_f H$ e reação $\Delta_r H$ (decomposição, cura, entre outras). No caso de materiais semicristalinos é possível obter uma endoterma de fusão na curva de DSC. Dessa forma, na primeira varredura das curvas de DSC é possível encontrar eventos associados a processos de cristalização, fusão, dessorção da água e solvente, processo de decomposição térmica, processos químicos de intercruzamento e cura. Para avaliação da temperatura de transição vítrea (T_g), os ensaios de segunda varredura são os mais adequados.

Figura 4.6 Curva de DSC para o CA, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: a autora.

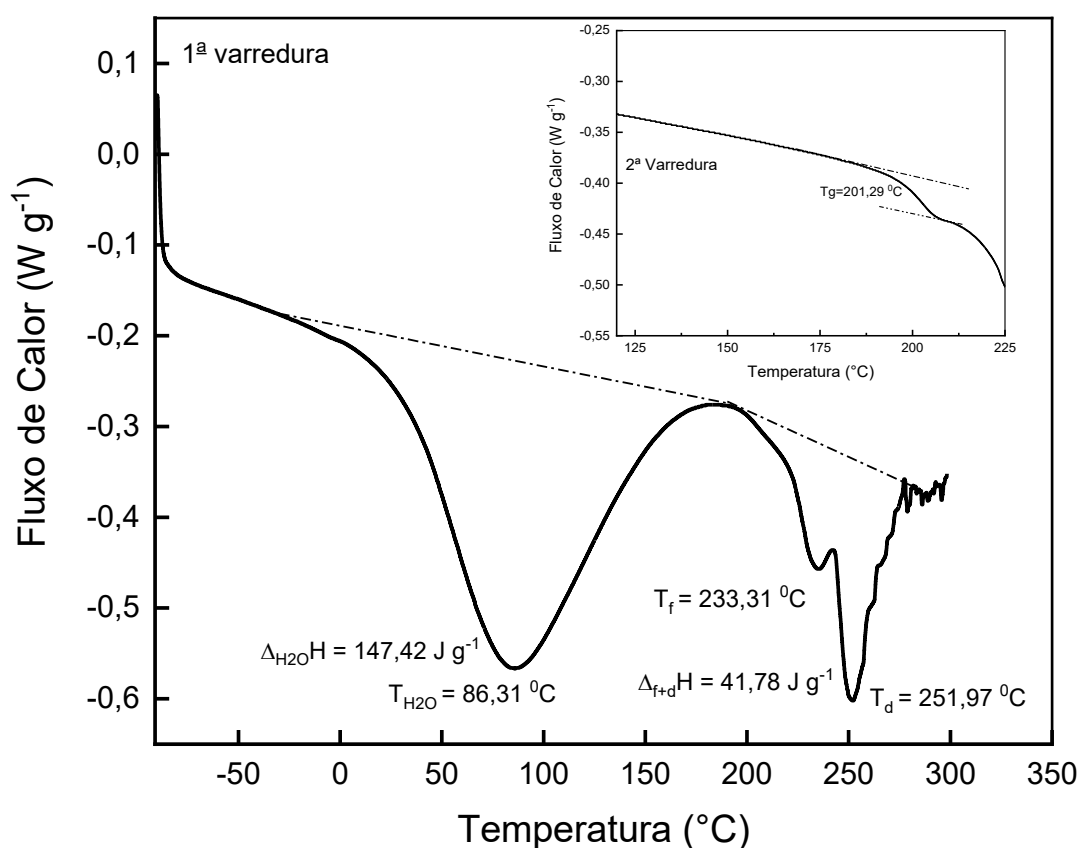
A Figura 4.6, apresenta a curva de DSC para o CA não modificado em primeira e em segunda varredura (destaque na Figura 4.6). Para este polímero são observadas na primeira varredura duas endotermas (picos endotérmicos), a primeira entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuída a dessorção de água adsorvida no polímero e segunda entre $189\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido à fusão do CA que ocorre por volta de $233,04\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se também uma mudança da linha de base que pode indicar um novo processo endotérmico relacionado ao início de decomposição térmica do CA, aspecto que pode ser confirmado na análise do TGA para o CA, uma vez que observa-se o início de processos de decomposição em temperaturas superiores a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na segunda varredura (destaque na Figura 4.6) é observado um único evento caracterizado pelo deslocamento da linha de base da curva DSC devido à variação de capacidade calorífica associada ao aumento de mobilidade de segmentos coletivos da macromolécula. Esta transição é definida como transição vítrea (T_g) e é caracterizada pela mudança estado vítreo para o estado

elastomérico, o valor encontrado para a T_g do CA é de $193,28^\circ\text{C}$, conforme esperado para o CA (Rodrigues Filho et al., 2009 e Candido, Godoy, Gonçalves, 2017).

As curvas de DSC para os monolitos produzidos apresentam perfil semelhante e são apresentadas nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

Conforme pode ser observado nas curvas de DSC para os monolitos em comparação com o CA, a temperatura de dessorção da água, primeiro evento observado nas curvas de DSC, pouco se altera, entretanto o mesmo não se pode dizer em relação a área do pico, a entalpia do processo, em que se observa um aumento significativo da entalpia de dessorção de água para os monolitos em comparação com o CA. Provavelmente esse aumento está relacionado à maior absorção de água dos materiais monolíticos devido ao aumento de porosidade destes.

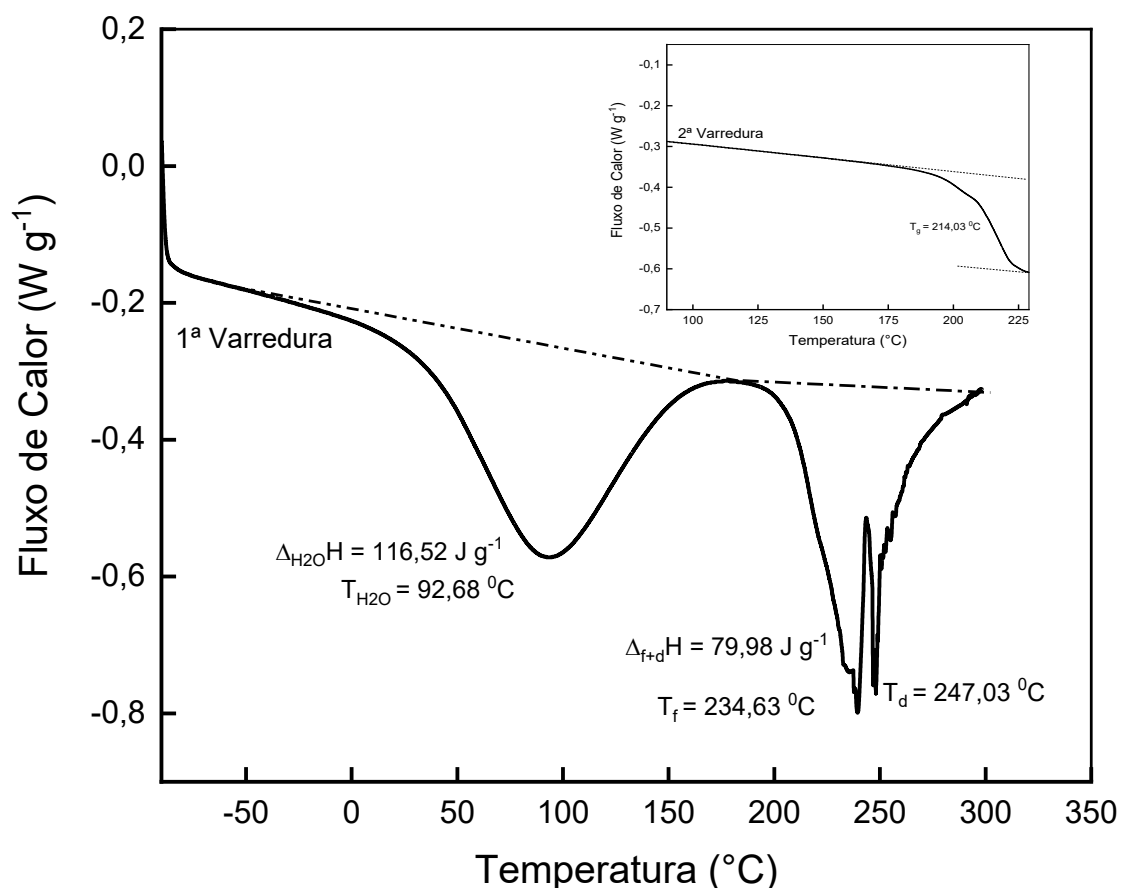
Figura 4.7 Curva de DSC para o MCAB, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: a autora.

Outro aspecto que se destaca nas curvas de DSC dos monolitos em comparação as curvas de DSC do CA é a mudança de perfil da curva na região entre 200 °C e 270 °C, na qual se observa a fusão e o início do processo de degradação térmica do CA que se torna mais evidente com a presença de uma nova endoterma. A primeira endoterma, que aparece em 233 °C, está associada a fusão do CA e a segunda, que aparece por volta de 250 °C, provavelmente se refere ao início do processo de degradação do polímero, este comportamento está de acordo com os dados de termogravimetria nos quais foi observada a redução dos valores de temperatura de degradação dos monolitos em comparação com o CA original.

Figura 4.8 Curva de DSC para o MCAH, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

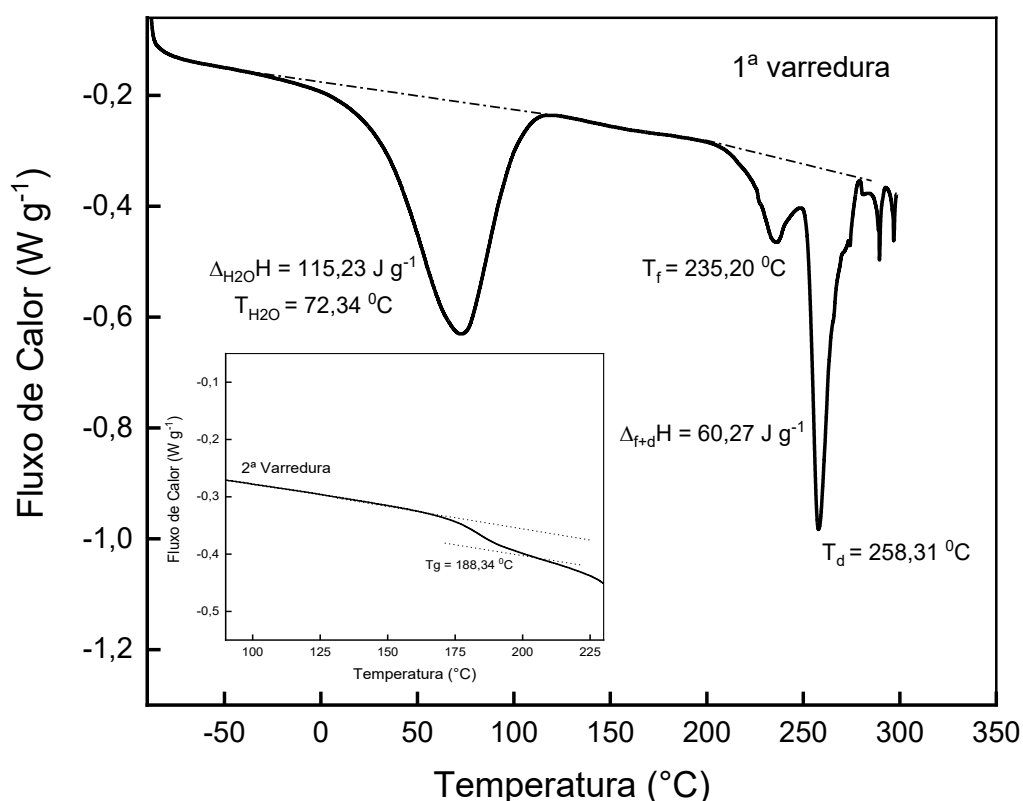


Fonte: a autora.

A determinação da entalpia destes processos (fusão e início de decomposição) foi calculada de forma conjunta (fusão do CA e decomposição térmica do CA) como pode

ser observado nas curvas de DSC nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9. A escolha para a determinação conjunta é devido à dificuldade de separar os dois processos fisicamente, tal determinação não faz parte dos objetivos deste trabalho, entretanto, a separação matemática pode ser alcançada por deconvolução dos picos usando funções de pico, tais como Gaussiana, Lorentz, Pseudo-voight, dentro outras.

Figura 4.9 Curva de DSC para o MCAO, em atmosfera inerte e velocidade de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Fonte: a autora.

As diferenças encontradas entre os monolitos processados e o CA original estão relacionadas às mudanças morfológicas com a formação da estrutura porosa, como já discutido na análise dos resultados de termogravimetria.

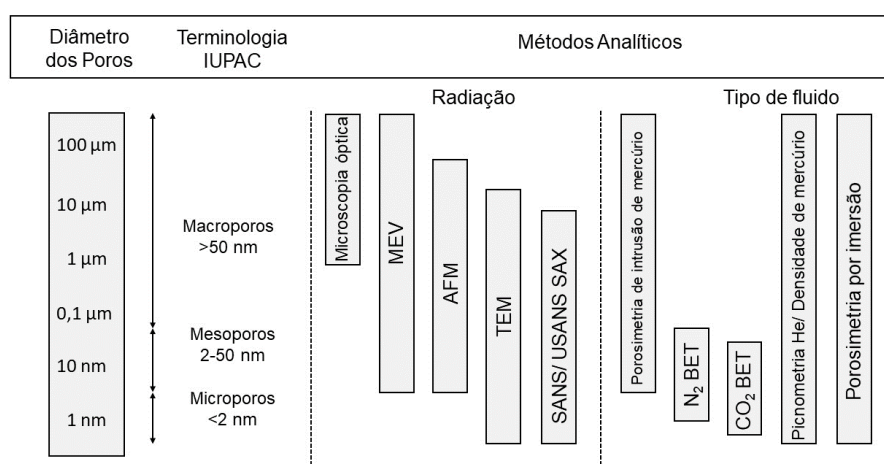
Em relação aos valores de temperatura de transição vítrea, T_g , os valores variam entre $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $215\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o CA e para os monolitos, entretanto os resultados não seguem uma tendência particular e as diferenças podem estar relacionadas com o fato que as curvas de DSC em segunda varredura podem sofrer influência dos processos de

decomposição térmica do CA e dos monolitos, tornando incerta a determinação da T_g uma vez que seu valor é elevado e próximo de outros processos físico-químicos do CA.

4.1.3.3. Avaliação da porosidade total determinada por saturação do líquido, área superficial e volume e diâmetro de poros obtidos por adsorção e dessorção de nitrogênio

A porosidade de uma amostra pode ser obtida por métodos indiretos a partir de medidas físicas ou por técnicas de análise de imagens que podem trazer informações mais diretas sobre a porosidade dos materiais e as características dos poros. A Figura 4.10 apresenta um resumo das técnicas empregadas para avaliar a porosidade e seu possível alcance.

Figura 4.10 Comparação de diferentes métodos analíticos na caracterização da porosidade e distribuição de tamanho de poros de materiais.

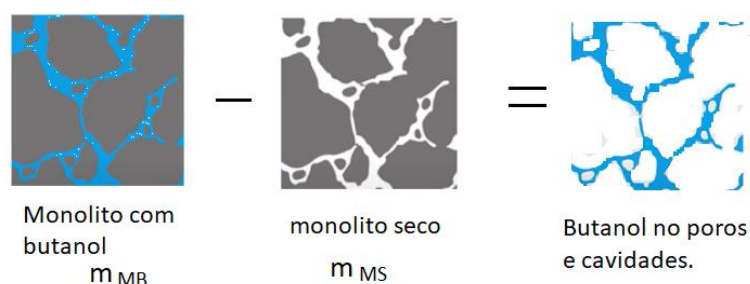


Fonte: adaptado de ANOVITZ e COLE (2015).

Neste trabalho, foi utilizada a técnica determinação de porosidade por imersão em n-butanol, avaliação da área superficial usando o método BET e porosidade pelo método BJH através de ensaios de adsorção de nitrogênio. Estes métodos permitem diferentes acessos a morfologia das amostras gerando informações importantes para o desenvolvimento dispositivos para processos de separação a partir da avaliação da hierarquia porosa.

A Figura 4.11 apresenta de forma esquemática os ensaios de saturação por líquidos para determinação da porosidade das amostras. O líquido, atua como uma “sonda” para avaliar o volume de poros.

Figura 4.11 Presença do n-butanol nos poros e cavidades do monolito.



$$V_p = (m_{MB} - m_{MS}) / \rho_B$$

Fonte: adaptado de Petrohow, Measuring Porosity Part 1: Fluid Displacement Method.

A porosidade total (%) nos monolitos foi estimada por medida de saturação do monolito com um fluido (n-butanol) considerando a diferença da massa entre o monolito saturado com n-butanol e o monolito seco, conforme a equação 3.3. Os resultados foram resumidos na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 Resultado do volume de porosidade dos monolitos de CA (MCAB, MCAH e MCAO).

Amostra	V _p (cm ³ g ⁻¹)	Porosidade (%)
MCAB	0,0076	61,28
MCAH	0,0527	61,42
MCAO	3,1112	80,33

Fonte: a autora

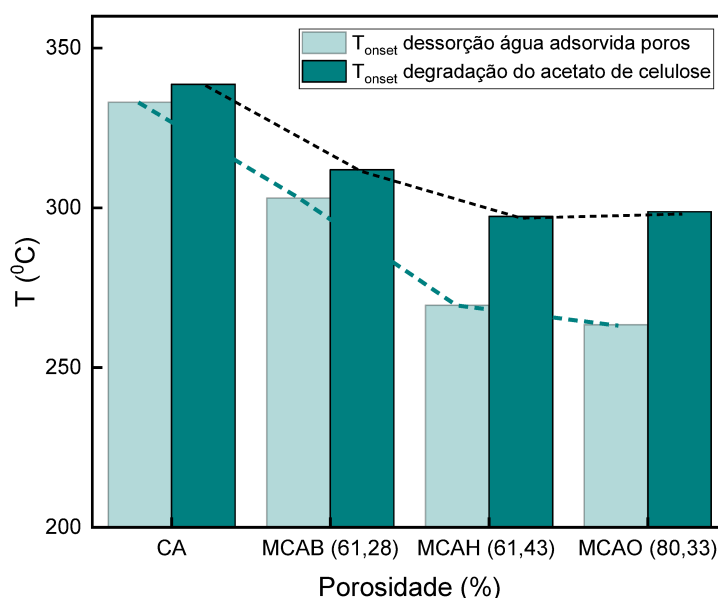
Os resultados mostram um aumento significativo da porosidade dos monolitos em relação ao CA puro que apresenta estrutura densa sem poros aparentes como poderá ser confirmado nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no tópico a seguir. Além disto, a amostra MCAO, monolito de CA preparado com n-octanol, apresenta uma porosidade total maior que a dos monolitos MCAB e MCAH, chegando a cerca de 80% de porosidade.

A influência da mudança da morfologia do CA na produção dos monolitos fica evidente na alteração de algumas propriedades térmica observadas nas curvas termogravimétricas e de DSC. Neste sentido, é válido avaliar o efeito da porosidade, nas curvas termogravimétricas, na posição da temperatura de dessorção de água (segundo evento) e na posição da temperatura de decomposição do CA, terceiro evento, como pode ser observado na Figura 4.12. Esses eventos são dependentes da presença de água e da

dessorção desta durante o aquecimento nos experimentos de TGA e DSC. Este fato pode ser observado nas curvas de DSC para as quais observam-se o aumento da área do pico de dessorção de água para todos os monolitos em comparação com o CA original, o que implica no aumento da entalpia de dessorção de água nos monolitos comparado ao CA original (Figuras 4,6; 4,7; 4,8 e 4,9).

A Figura 4.12. apresenta o efeito da porosidade na redução da temperatura de dessorção de água e na temperatura de decomposição do acetato de celulose.

Figura 4.12 Mudança da temperatura de dessorção de água e de decomposição do CA em função da porosidade dos monolitos.



Fonte: a autora.

Os resultados apresentados mostram que existe uma relação entre a porosidade da amostra e a mudança do perfil das curvas termogravimétricas, particularmente visível no segundo evento. Neste sentido, quanto maior for a porosidade da estrutura monolítica menor será a T_{onset} , ou seja, estas variáveis são inversamente proporcionais, como pode ser observado na Figura 4.12. Realizando estudos a respeito da análise de porosidade, verifica-se que apesar dos monolitos apresentarem morfologias distintas, por serem preparados com diferentes não solventes, todos apresentam valores de porosidade superiores a 50 %. Observa-se na Tabela 4.5 que os monolitos MCAB e MCAH

apresentam porcentagens de porosidade praticamente iguais. Já para o monolito MCAO esse percentual apresenta um aumento de aproximadamente 20 % em relação aos outros monolitos. O aumento de porosidade implica na possibilidade de maior adsorção de água. A dessorção da água nos monolitos ocorre de forma a remover a água retida nos poros por capilaridade, a temperatura neste caso é maior do que a observada no primeiro evento. Entretanto, quanto maior a quantidade de água, menor a temperatura de dessorção, este aspecto pode estar relacionado ao fato de que a maior parte da água está associada ao poro por capilaridade e apenas uma pequena fração desta está ligado ao polímero nas paredes dos poros. A remoção de água neste segundo evento, modifica também a temperatura de degradação do polímero e a temperatura inicial do terceiro evento, uma vez que a remoção de água aumenta a acessibilidade ao polímero levando também a uma diminuição do valor da temperatura de degradação térmica dos monolitos comparados ao CA original.

Para caracterizar os monolitos produzidos em relação à área superficial, volume e diâmetro médio de poros e buscar informações quanto a presença de meso e microporos, os monolitos foram avaliados em ensaios de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. Neste ensaio, as moléculas de nitrogênio atuam como “sondas” ocupando espaços no material produzido e, a forma que essa ocupação se dá, traz informações sobre a estrutura morfológica do material em estudo. Na técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio é possível ter acessibilidade a poros/cavidades com tamanho entre 0,3 nm e 300 nm, sendo que poros com diâmetros médios superiores a 300 nm são inacessíveis por esta técnica (TAN *et al.*, 2020). Estes macroporos podem ser acessados pelo ensaio de imersão em líquido/saturação por líquido conforme observado na Figura 4.10.

Os resultados obtidos no ensaio de adsorção/dessorção de N₂ estão resumidos na Tabela 4.6, que apresenta área superficial, o volume e o diâmetro médio dos poros dos monolitos produzidos.

O maior valor de área superficial foi encontrado para a amostra MCAH, monolito produzido com o uso de n-hexanol como não solvente, sendo igual a 73,0382 m²g⁻¹, com um volume de poros de 0,3787 cm³g⁻¹ e diâmetro médio de 20,7425 nm. Segundo classificação apresentada em documento da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), materiais com diâmetro médio de poros entre 2 nm e 50 nm são considerados mesoporosos.

Tabela 4.5 Área superficial, volume total e diâmetro médio de poros para os monolitos MCAB, MCAH e MCAO.

Amostras	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	d_p (nm)
MCAB*	-----	0,005	-----
MCAH	73,0382	0,3787	20,7425
MCAO	1,4297	0,0124	34,5920

*Não foi possível avaliar as propriedades na faixa de trabalho da análise.

S_{BET} : Área superficial específica obtida pelo método BET;

V_p : volume total de poros obtido pelo método BJH (BRUNAUER et al., 1938);

d_p : diâmetro médio de poros (BARRETT et al., 1951).

Fonte: a autora.

O monolito MCAH apresenta cerca de 61 % de porosidade, volume total dos poros igual a 0,0527 cm³ g⁻¹, obtidos por imersão em n-butanol e volume total de poros de 0,3787 cm³ g⁻¹ e mesoporos com diâmetro médio de 20,74 nm encontrados nas medidas de análise de área superficial e porosidade (ASAP). Os resultados mostram diferenças significativas no volume total de poros obtidos por duas técnicas distintas. Este aspecto já era esperado uma vez que as técnicas podem estar baseadas em princípios distintos e com diferentes alcances quanto a elucidação das características da estrutura porosa. A combinação de duas ou mais técnicas pode ser vantajosa uma vez que pode fornecer diferentes informação e ampliar a capacidade de caracterizar o material de interesse. Neste trabalho, as duas técnicas empregadas foram importantes para indicar diferenças de poros da amostra MCAH, ou seja, a presença de poros pequenos, particularmente mesoporosos, por adsorção/dessorção de nitrogênio, com um volume total de poros cerca de 87% maior que o volume total de poros encontrados por técnicas gravimétricas (saturação de líquidos). Como a técnica gravimétrica permite a avaliação de macroporos, canais e macrovolumes é possível assumir que 13% do volume total de poros possa corresponder a este tipo de estrutura confirmando a formação de diferentes tipos de poros aspecto desejado considerando vários tipos aplicações.

O uso de outras técnicas também é desejado quando não é possível obter os parâmetros desejados em outra técnica devido ao tipo de medida e seu alcance e a condição da amostra. Para o emprego da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio, por

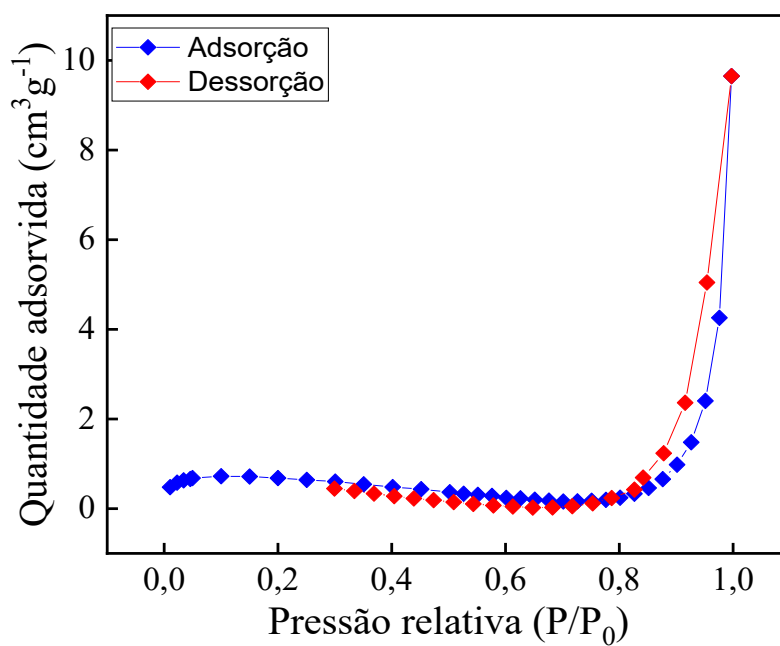
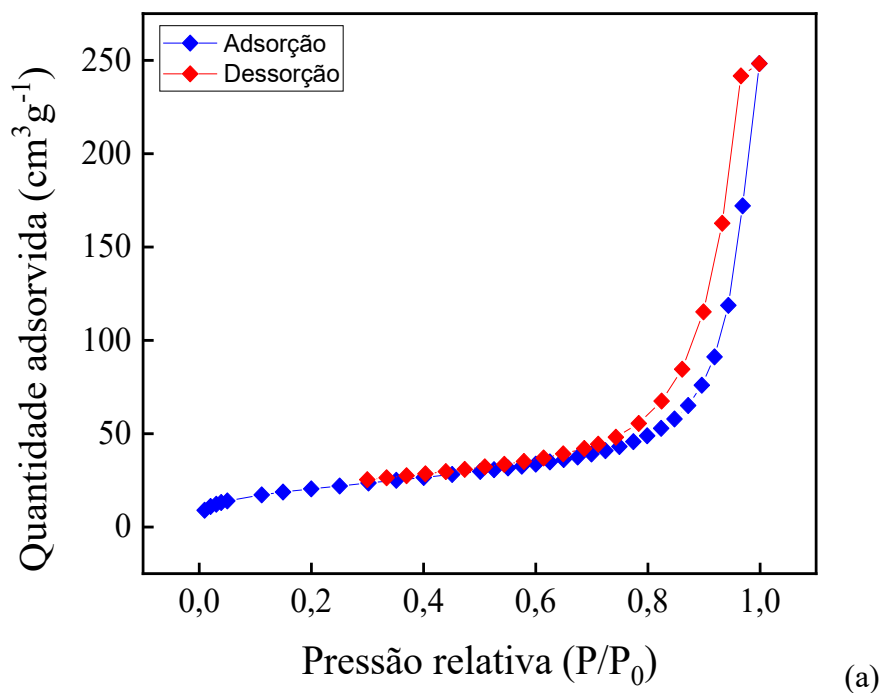
exemplo, é possível ter acessibilidade a poros/cavidades com tamanho entre 0,3 nm e 300 nm, para poros com diâmetros médios superiores a 300 nm, a técnica não será adequada.

Para o monolito MCAB, não foram obtidos bons resultados por adsorção/dessorção de N₂, possivelmente por menor contribuição de poros com diâmetro médio na faixa citada. Este fato também pode estar relacionado à baixa área superficial específica destas amostras associada à dessorção de voláteis durante o processo de adsorção/dessorção de nitrogênio, resultando em maiores quantidades dessorvidas que adsorvidas de nitrogênio na faixa P/P₀ de 0,05 a 0,30, levando a áreas BET negativas. Na medida de gravimétrica por saturação de líquido, foi encontrada uma porosidade de cerca de 60% com um volume total de poros de 0,0076 cm³ g⁻¹.

Para o MCAO, observa-se na Tabela 4.6, os valores de área superficial de 1,4297 m²g⁻¹, volume total de poros de 0,0124 cm³g⁻¹, com diâmetro de médio de poros de 34,59 nm, que caracteriza estes monolitos como mesoporosos. A baixa área superficial chama a atenção considerando que este monolito em questão apresenta mesoporosidade e provavelmente macroporos ou macrovolumes considerando que este monolito tem a maior porosidade percentual dentre os estudados, cerca de 80%. É importante ressaltar o elevado volume de poros total obtido por saturação cerca de 3 cm³g⁻¹, indicando que esta amostra também apresenta diferentes estruturas porosas sendo possível predominantemente macroporosa com estrutura mesoporos.

A Figura 4.13 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para os monolitos MCAH e MCAO.

Figura 4.13 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos monolitos de MCAH (a) e MCAO (b).



Fonte: a autora.

Para o monolito MCAH é observado na Figura 4.13(a) as isotermas de adsorção/dessorção do tipo V com loops de histerese tipo H1 (THOMMES et al., 2015). As isotermas do tipo V são características de materiais mesoporosos e geralmente

contemplam a histerese atribuída à mesoporosidade. Em razão disso e levando em consideração os resultados obtidos de diâmetro e área superficial específica observados na Tabela 4.6, indicam a formação de estruturas hierarquicamente porosas com mesoporos relativamente uniformes e que apresentam grandes potenciais de aplicação (XIN, et al., 2017; XIAO et al., 2018; XIONG et al., 2018; HARADA et al., 2019).

Para o monolito MCAO, embora a isoterma não apresente um perfil tão bem definido em comparação a isoterma de adsorção/dessorção, também pode observar um perfil das isotermas do tipo V são características de materiais que possuem mesoporos.

4.1.2.4. Avaliação das microscopias eletrônicas de varredura para o CA original e para os monolitos

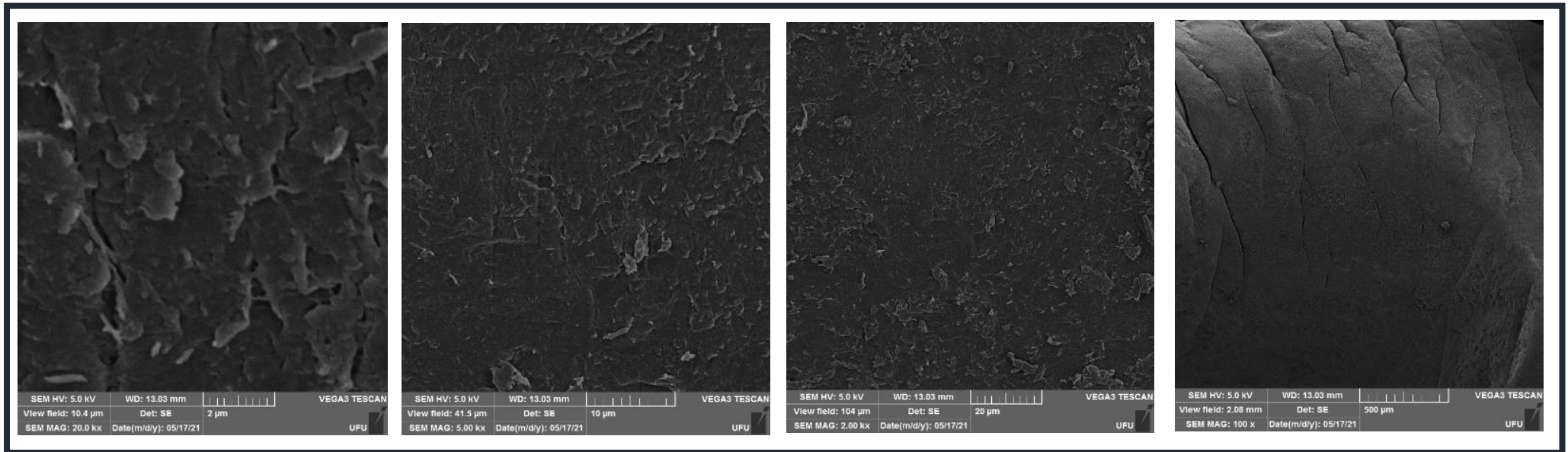
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de grande importância para que se possa avaliar a morfologia de novos materiais. A fim de avaliar a morfologia das estruturas monolíticas produzidas nesse trabalho, foram realizadas micrografias da superfície e seção transversal para os monolitos produzidos com os diferentes não solvente (n-butanol, n-hexanol e n-octanol) e do CA, material precursor dos monolitos. As micrografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17.

O desenvolvimento de diferentes morfologias porosas pode ser acompanhado através da comparação entre as imagens de MEV dos monolitos, em comparação com as imagens dos flocos originais de CA.

Na Figura 4.14 observa-se a estrutura externa do floco de CA (forma apresentada comercialmente). Considerando a ampliação das imagens observa-se: para as maiores ampliações particularmente para 20.000 vezes, uma estrutura escamosa, porém densa sem poros aparentes. Para menores ampliações a estrutura se mostra densa com diminuição do detalhamento e para ampliação de 100 vezes, é observada a estrutura externo do floco compacto e liso.

Figura 4.14 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do CA (a) superfície e (b) seção transversal.

(a) Superfície



Seção transversal

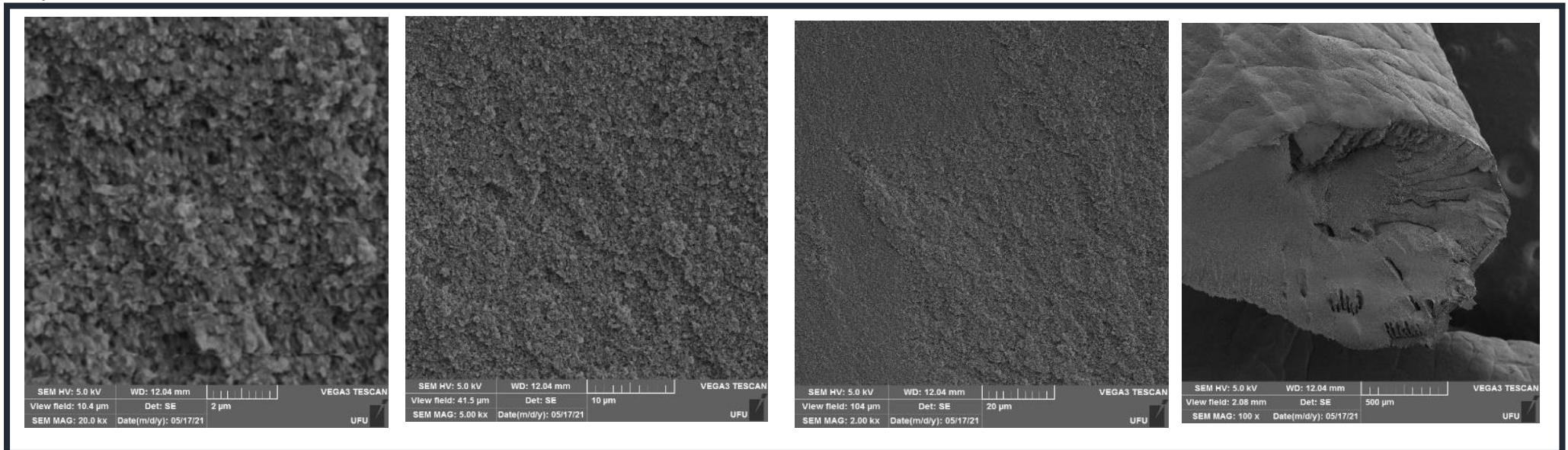
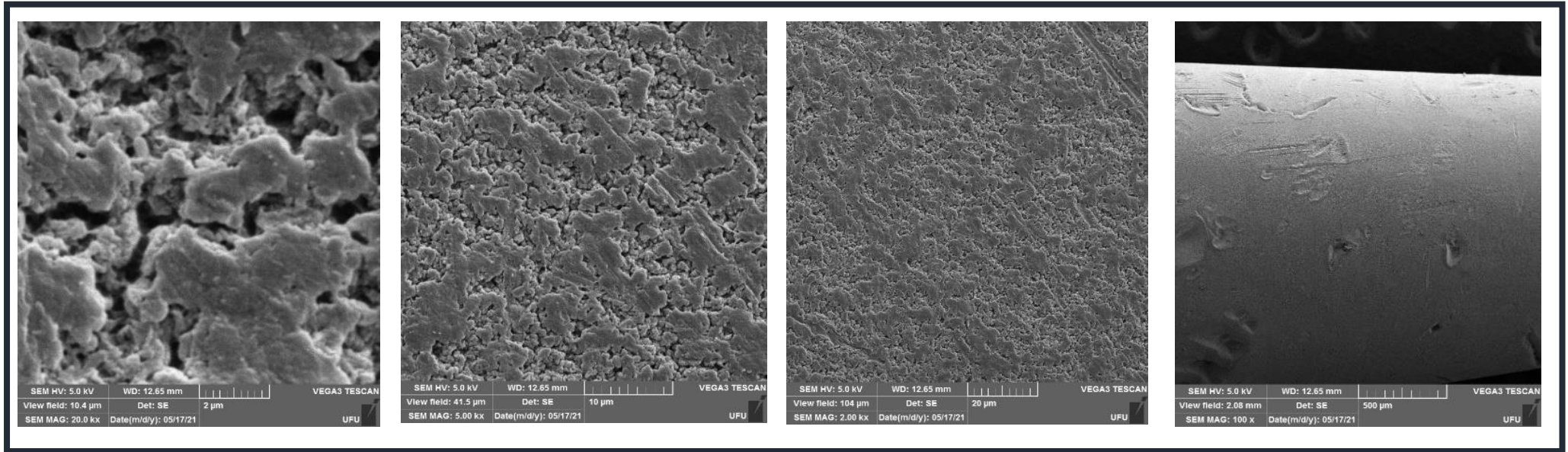


Figura 4.15 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do MCAB (a) superfície e (b) secção transversal.

(a) Superfície



(b) Secção transversal

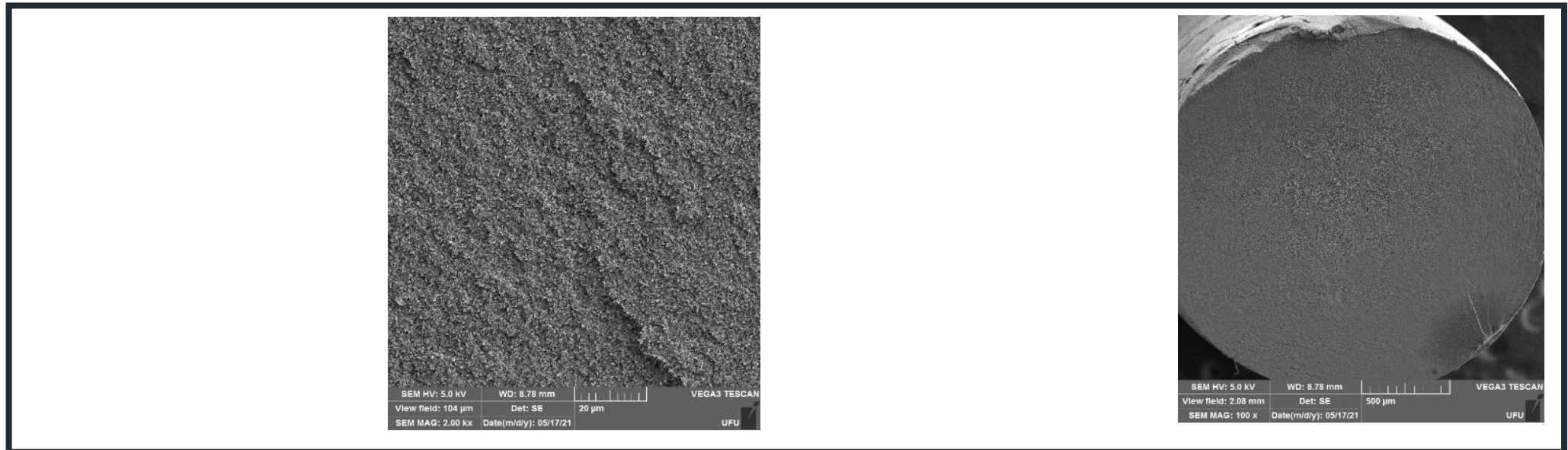
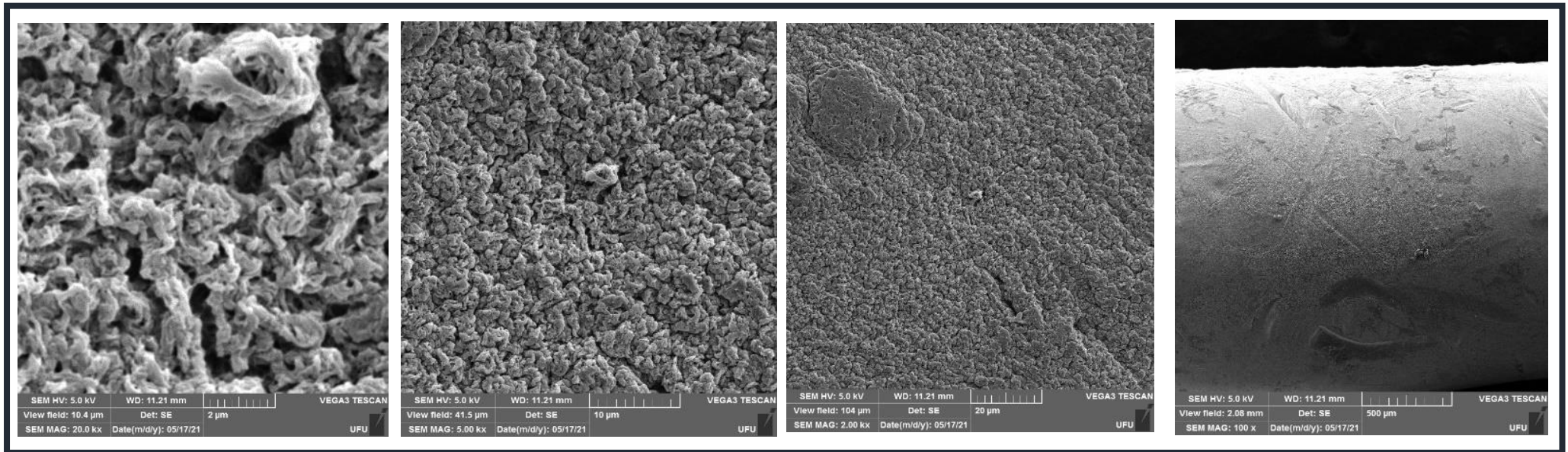


Figura 4.16 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do MCAH (a) superfície e (b) secção transversal.

(a) Superfície



(b) Secção transversal

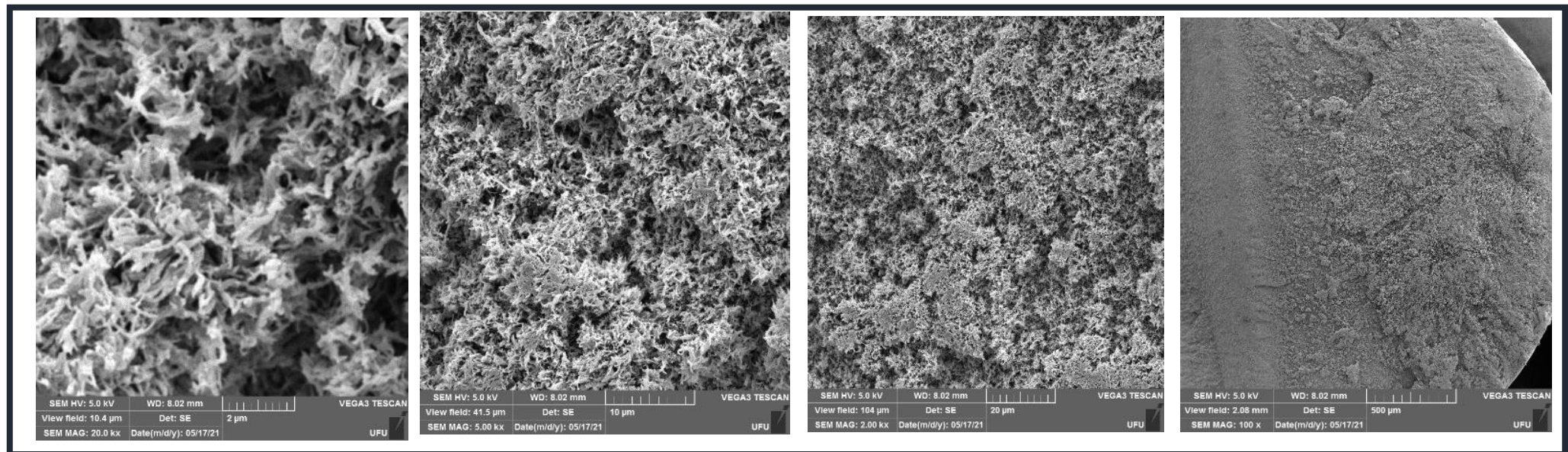
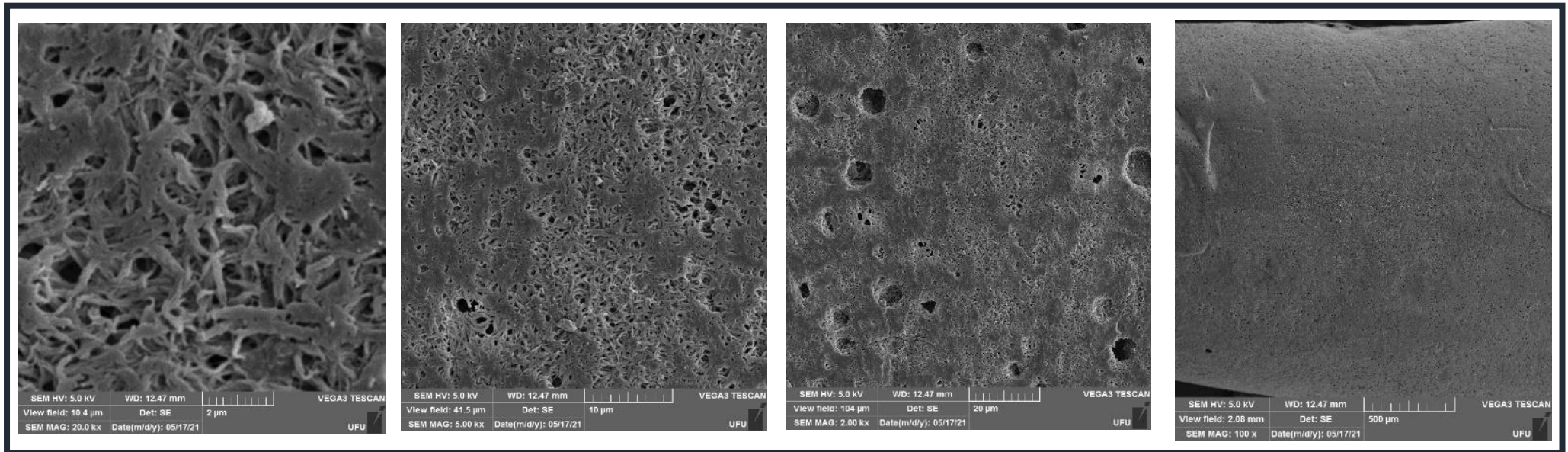
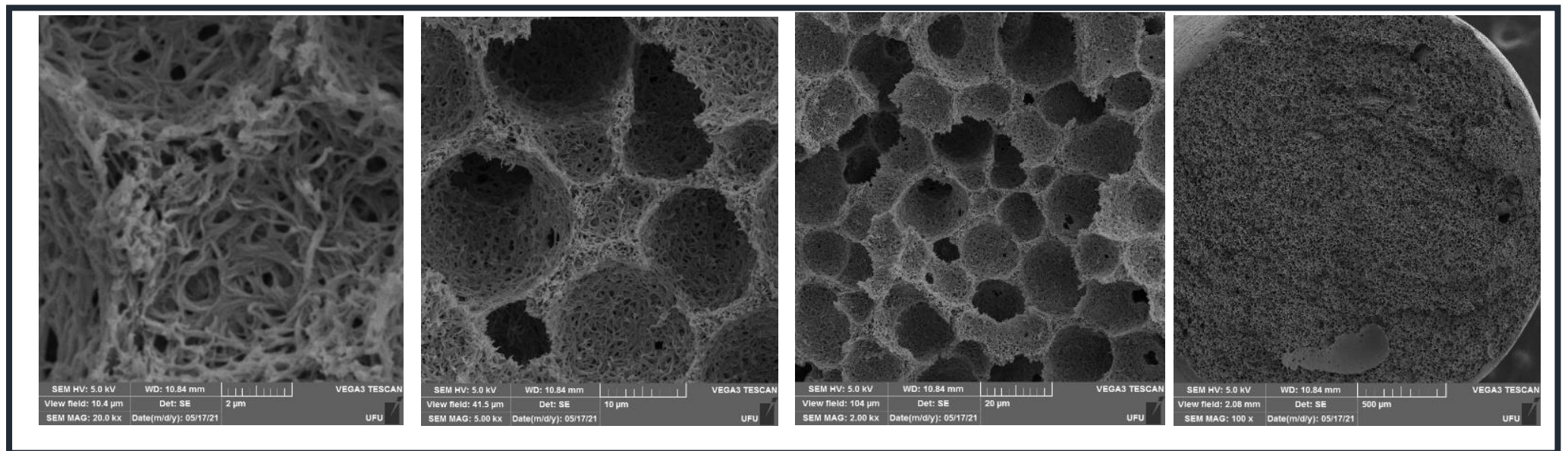


Figura 4.17 Micrografias de Microscopias Eletrônica de Varredura do MCAO (a) superfície e (b) secção transversal.

(a) Superfície



(b) Secção transversal



Para o CA, considerando a área da secção transversal, (fratura), observa-se para imagem com maior ampliação várias pequenas escamas sobrepostas, com pouca porosidade aparente, que vai perdendo a definição com a diminuição da ampliação até revelar a estrutura do floco. Conclui-se que esta amostra é mais densa e não apresentando poros evidentes.

Para o monolito MCAB (Fig. 4.15), para imagem com maior aumento, observa-se uma mudança da superfície em comparação ao CA original, com a amostra apresentando várias regiões agregadas, com o aumento da rugosidade, separada por vazios, poros aparentes. Um olhar na imagem com menor ampliação mostra que apesar desta amostra apresentar porosidade, de forma geral está ainda é menos significativa visualmente quando comparada as mudanças observadas para os outros monolitos nas figuras 4.16 e 4.17 comparando as mesmas ampliações.

No caso dos monolitos MCAH (Fig. 4.16) e MCAO (Fig. 4.17) é possível, observar poros na estrutura externa, que são mais expressivos visualmente para o caso do MCAO. As imagens ampliadas da superfície são apresentadas na Figura 4.16, em que se observa um aumento da rugosidade da superfície do MCAB em comparação ao CA, indicando regiões densificadas imersas em regiões de menor densidade aparente. Esta mudança de perfil se percebe nitidamente para o MCAH, no qual se observa uma estrutura menos densificada e globular com divisão nítida dos glóbulos. Para o MCAO, a morfologia é bem distinta das demais devido à formação de uma estrutura contínua porosa não globular. A morfologia interna dos monolitos pode ser observada nos cortes transversais, na Figura 4.16 e 4.17, se verifica claramente regiões de regiões menos densificadas com poros reais. As amostras MCAH possuem uma aparência semelhante a uma esponja, que alternam regiões de elevada densidade e de densidade intermediária, quando comparadas as amostras preparadas com n-octanol (MCAO). As amostras MCAO possuem uma estrutura que se assemelha a um “favo de mel”, com unidades bem separadas para as quais é possível ver todo emaranhamento físico da estrutura polimérica. Além disso, observa-se uma estrutura porosa composta por macroporos e supermacroporos, com tamanhos superiores a 50 nm pela definição da IUPAC (Fig. 4.10), na imagem da secção transversal com macroporos menores 1 μm e outros superiores a 25 μm .

Através das micrografias é possível inferir que a mudança do não solvente interfere na estrutura final do monolito produzido. O tamanho da cadeia carbônica do não solvente é um dos fatores que influencia o desenvolvimento da estrutura porosa, na

medida em que sua presença, possivelmente, altera as taxas de mistura e separação das soluções formadas, influenciando na formação do gel. Além disto, o solvente e o não solvente estão ocluídos no interior do gel, sendo a taxa de transporte destas espécies responsáveis pela formação da estrutura durante a densificação do gel no processo de troca de solventes. É importante salientar que para a caracterização da estrutura dos monolitos, o MEV e a análise de macroporosidade trazem informações sobre os macroporos. A percentagem de macroporos no MCAO, dado obtido na Tabela 4.6, com valor de 80,33 % se destaca dos demais monolitos. Além disso, as imagens de MEV do MCAO mostram um desenvolvimento de estrutura diferente do observado para o polímero original e para os demais monolitos. A caracterização de micro (menores que 2 nm) e mesoporosidade (de 2 a 50 nm), conforme definição da IUPAC, conforme pode ser observado na Figura 4.10, estes poros não são observados no MEV, mas foram estimados por medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

4.1.3.5. Avaliação da fase cristalina e amorfa do CA e dos monolitos por DR-X

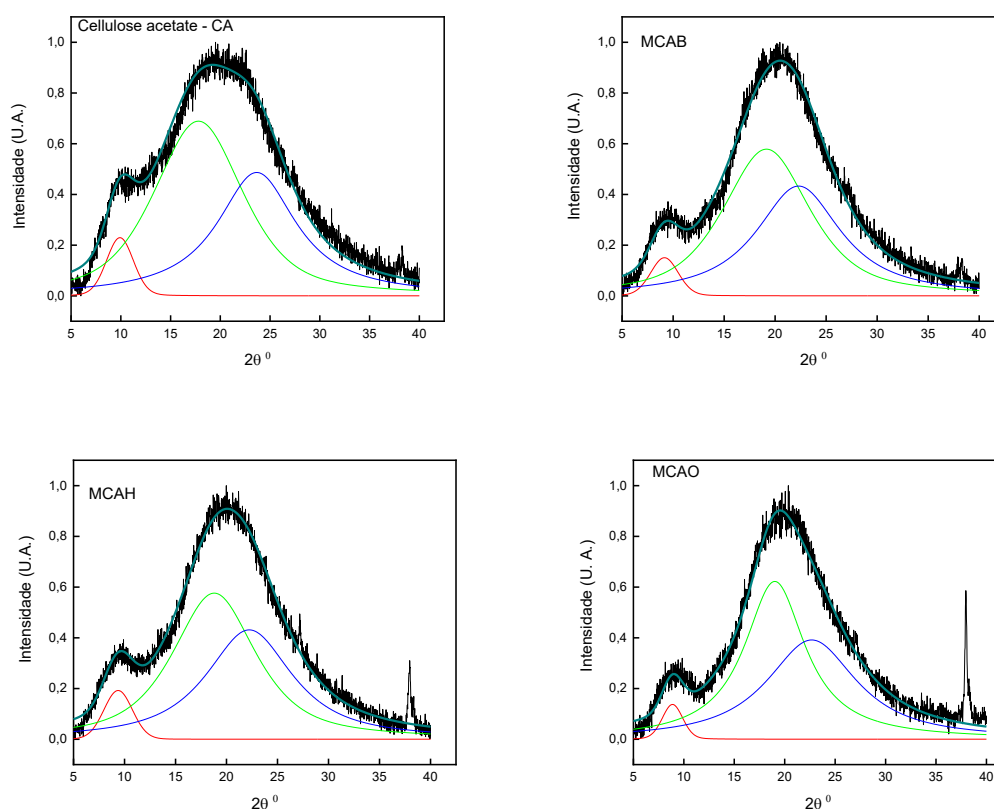
A Difração de raios – X, é uma técnica que permite a investigação dos materiais quanto a presença de fases ordenadas e sua proporção no material investigado (contribuição dos picos cristalinos para área total dos difratogramas). Para o cálculo do índice de cristalinidade das amostras foi utilizado o método de deconvolução dos difratogramas de raios-X e o ajuste da curva, através da separação dos picos cristalino e halo amorfo do material.

A Figura 4.18 apresenta os difratogramas de raios-X para o CA e para os monolitos produzidos. O perfil das curvas de difração é típico para materiais semicristalinos e de baixo índice de cristalinidade. Para todos difratogramas são observados dois halos: o halo de van der Waals em $2\theta = 20^\circ$, presente em todos os materiais amorfos ou semicristalinos e o halo de low van der Waals que aparece em torno de $2\theta = 10^\circ$. O halo de low van de Waals surge em decorrência do aumento da distância interplanar, devido a presença de grupos laterais volumosos como é o caso dos grupos acetilas presentes no acetato de celulose.

Pouca diferença foi observada nos difratogramas do CA para os monolitos, essencialmente a uma pequena mudança na posição e largura a meia altura no pico em 2θ aproximadamente 10° . A mudança pode estar associada a morfologia porosa produzida na formação dos monolitos.

Para a maioria dos acetatos observa-se também um pico por volta de $23,5^\circ$, um dos picos associados a fase cristalina. Considerando essas informações, o perfil dos picos foi utilizado para realizar a deconvolução visando separar a contribuição de cada pico, conforme pode ser visto na Figura 4.18.

Figura 4.18 Curvas de difração de raios X para o CA e para os monolitos MCAB, MCAH e MCAO e deconvolução para estimar o índice de cristalinidade das amostras.



Fonte: a autora.

Em relação ao perfil, observa-se o ligeiro afinamento dos picos dos difratogramas para os monolitos em comparação com o padrão observado para CA, estas pequenas mudanças praticamente não aparecem no valor do índice de cristalinidade. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.6 Índice de cristalinidade para o CA e para os monolitos MCAB, MCAH e MCAO.

Amostra	Índice de Cristalinidade (IC) (%)
CA	45,11
MCAB	48,82
MCAH	47,68
MCAO	46,63

Fonte: a autora.

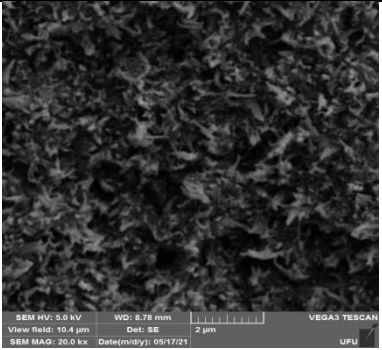
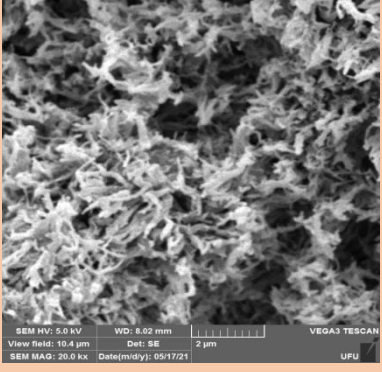
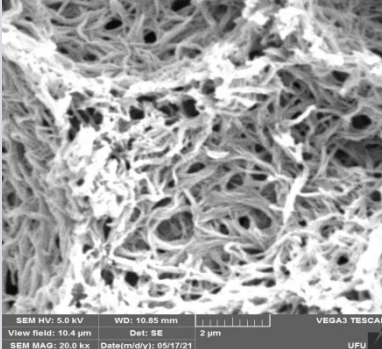
Estes resultados estão de acordo com o discutido para as curvas de DSC, para as quais se acredita que o aumento da entalpia de fusão que aparece com o segundo pico que aparece de forma conjunta com o pico de fusão é resultado do início do processo de decomposição do polímero para temperaturas superiores a 250 °C. Em relação ao CA, material de baixa cristalinidade, o desenvolvimento dos monolitos não interfere diretamente na cristalinidade, o fator importante é a área superficial.

4.1.4. Principais resultados obtidos para seleção do monolito para aplicação na remoção de corantes de meios aquosas

Diante dos monolitos produzidos e considerando as próximas etapas deste trabalho, uma comparação dos principais resultados obtidos está apresentada na Tabela 4.8.

A Tabela 4.8 apresenta, de forma resumida, os principais resultados obtidos nesta etapa de desenvolvimento da morfologia porosa nos monolitos. O principal objetivo deste trabalho é obter um material que permita a extração e a pré-concentração de espécies de interesse em um processo de análise química. Neste sentido, para possibilitar o fluxo das espécies durante o processo de extração e pré-concentração é necessário que exista uma hierarquia porosa, com poros interconectados, que permita o transporte da espécie na partícula única (monolito). Esta propriedade pode ser alcançada pela presença de macroporos e sua distribuição, de forma que favoreça processos de mobilidade de solventes e dos analitos no monolito. Os resultados obtidos mostram a produção de uma peça única, porosa e que dependendo do não solvente apresenta elevada porosidade.

Tabela 4.7 Sumário das principais propriedades avaliadas para os monolitos de MCAB, MCAH e MCAO.

Amostra	Decomposição térmica (Evento 2)		Macroporosidade (%)	MEV*	S_{BET} $m^2 g^{-1}$
	$T_{on\ set}$ ($^{\circ}C$)	Massa (%)			
MCAB	303,04	14,68	61,28		-----
MCAH	269,52	12,67	61,42		73,0382
MCAO	263,39	12,99	80,33		1,4297

*As imagens de MEV empregadas foram ampliadas 20000 vezes.

Fonte: a autora.

Os materiais MCAH e MCAO apresentam, além da presença de macroporos, a presença de mesoporos. Além disso, a área superficial do monolito MCAH foi a mais elevada entre os monolitos. Apesar da amostra apresentar pequena decomposição, com perda de massa em temperaturas mais baixas que o CA original, os valores observados

são relativamente elevados, de forma que para aplicação que se destinam os monolitos produzidos são adequados. Apesar das amostras MCAH e MCAO se mostrarem as mais promissoras, os mecanismos que garantirão a seletividade nos ensaios com os analitos dependem da estrutura química e da capacidade de interação com a amostra, aspectos que foram avaliados e serão tratados na próxima seção na qual o monolito MCAO será empregado no estudo de remoção do cristal violeta (CV) de soluções aquosas.

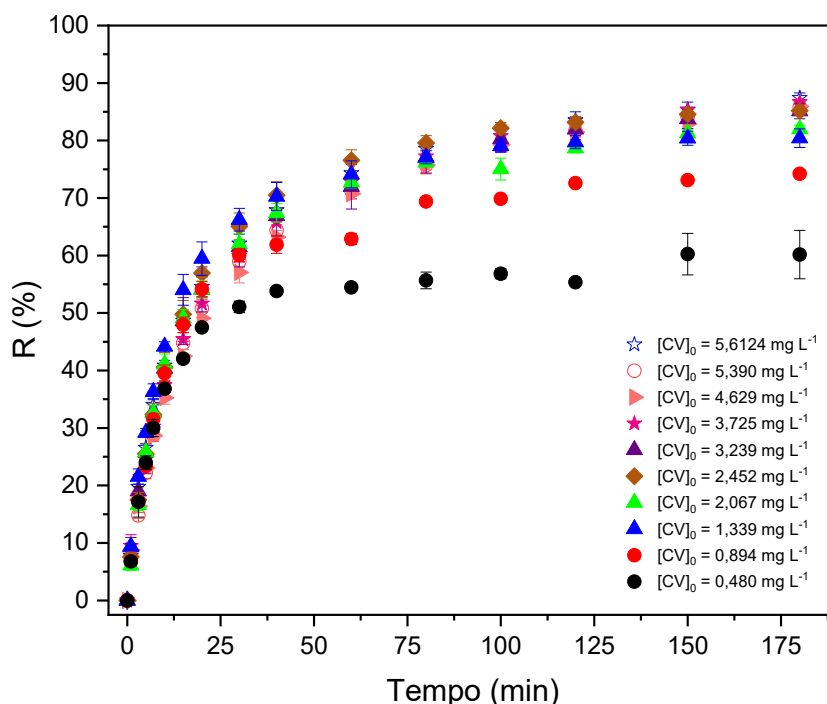
Pelos resultados de macroporosidade, volume de poros (medidos por imersão em butanol), área superficial e volume de poros obtidos pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio.

4.2. Utilização do monolito de acetato de celulose na remoção do corante Cristal Violeta (CV) de soluções aquosas

A adsorção do CV pelo monolito MCAO foi investigado na faixa de 1 – 180 minutos, para concentração de CV variando 0,480 a 5,61 mg L⁻¹. Como pode ser observado na Figura 4.19, a porcentagem de remoção do corante depende da concentração da solução de CV e do tempo de contato, atingindo cerca de 90% de remoção do CV de soluções aquosas com 180 minutos de contato, tempo que o sistema atingiu o equilíbrio de adsorção (ou se aproxima desta condição). Para todas as curvas, observa-se que cerca de 50% do corante é removido nos primeiro 25 minutos de contato. A rápida adsorção do CV no monolito MCAO nos momentos iniciais pode ser explicada pelo fato que o monolito apresenta vários sítios de adsorção livres inicialmente, após este período os sítios ficam menos disponíveis e, portanto, mais difícil de serem ocupados pelas moléculas de CV. Neste caso, observa-se um decréscimo na velocidade de adsorção em elevadas concentrações. O processo de adsorção ocorre provavelmente nos mesoporos com contribuição de transporte das soluções através dos macroporos ou vazios interconectados presentes no monolito.

Nos processos de adsorção em fase aquosa vários modelos cinéticos têm sido utilizados com a finalidade de se encontrar a velocidade de adsorção e o mecanismo do processo. No primeiro caso, a determinação da velocidade de adsorção, é fundamental para avaliar a eficiência do adsorvente, o mecanismo permite avaliar se os processos de adsorção serão de fisissorção ou quimiossorção.

Figura 4.19. Efeito tempo de contato na adsorção do CV no MCAO (massa de MCAO varia de 0,690 e 0,970 g; Volume da solução = 10 mL; pH = 6,0 e T = 22 °C).



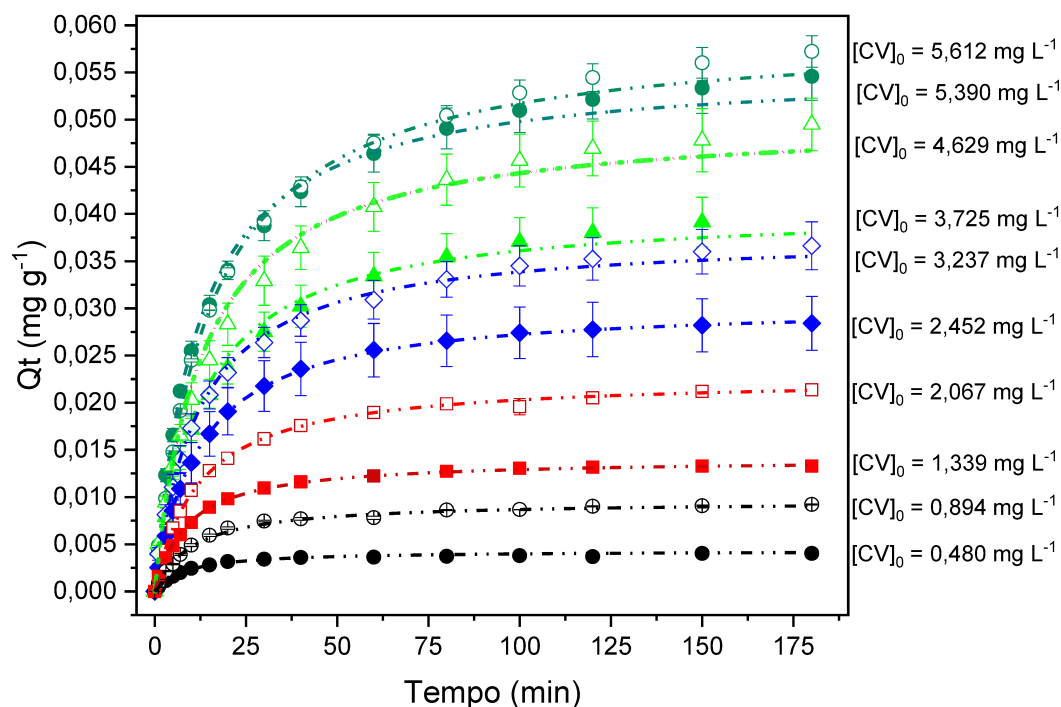
Fonte: a autora.

Em relação ao mecanismo/modelo cinético estes são dependentes da natureza do adsorvente, do tempo de contato das soluções com o adsorvente e da quantidade deste. O conhecimento dos parâmetros cinéticos é fundamental para fazer previsões sobre o processo e fornecem informações relevantes para o planejamento dos ensaios e aplicação destes em várias áreas desde as ambientais, industriais, farmacológicas entre outras.

Para avaliação dos processos de adsorção/dessorção dos monolitos, neste trabalho, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram empregados para obtenção da constante de velocidade do processo de acordo com o mecanismo que melhor se ajuste aos dados experimentais medidos para concentrações de CV variando de 0,480 a 5,61 mg L⁻¹. O ajuste entre os dados experimentais e os modelos testados foi avaliado em termos do coeficiente de determinação (R^2) e pela avaliação do valor da quantidade adsorvida de CV no equilíbrio por massa de monolito encontrada experimentalmente $q_{e,exp}$ e estimada nos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem.

A Figura 4.20 apresenta a quantidade de CV adsorvida no tempo t para a faixa de concentração do adsorbato estudada.

Figura 4.20. Curva cinética da quantidade de CV adsorvida em função do tempo.

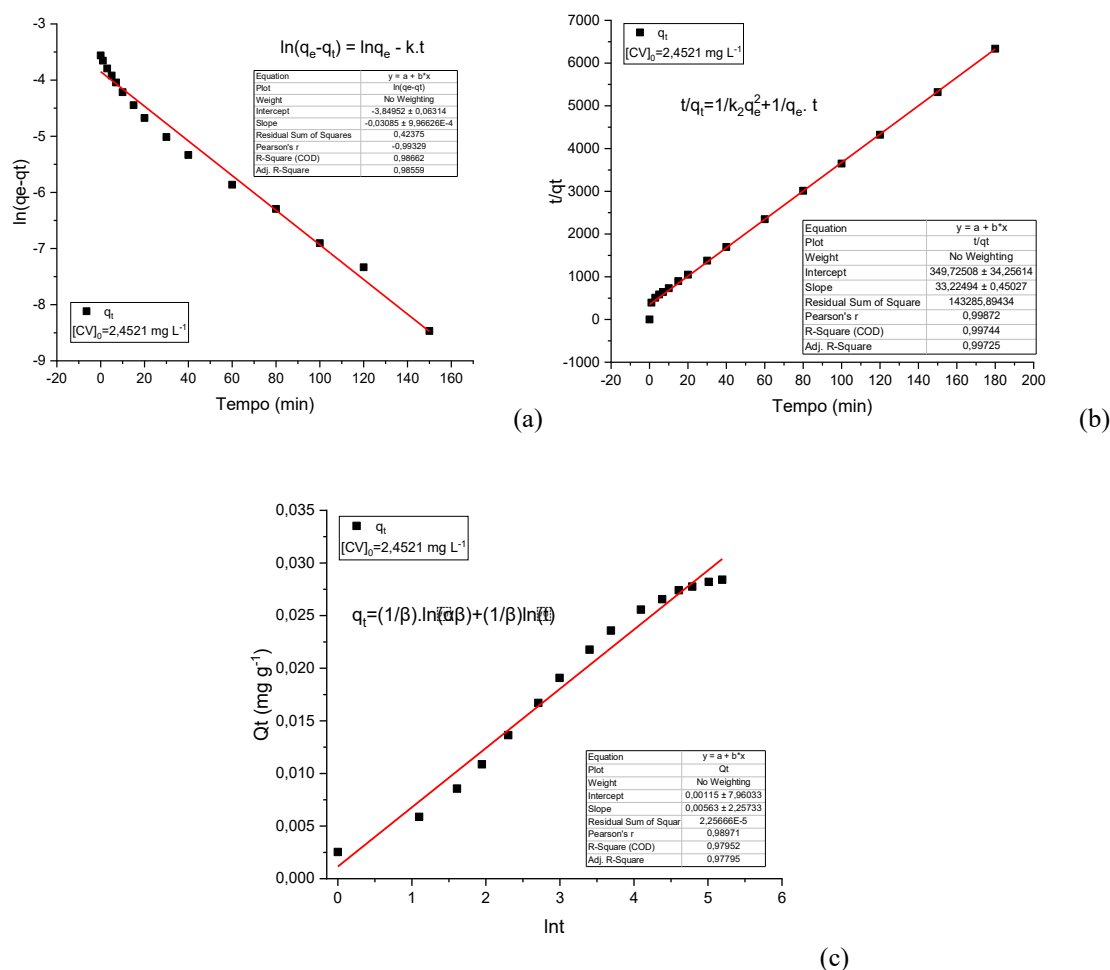


Fonte: a autora.

Para todas as concentrações estudadas observa-se que a velocidade de adsorção é rápida inicialmente, se tornando mais lenta com o tempo, chegando próximo a condição de equilíbrio com a concentração adsorvida quase constante. Conforme observado na Figura 4.19 para as curvas de remoção de CV de soluções aquosas, a velocidade de adsorção é maior inicialmente devido a grande disponibilidade de regiões disponíveis não ocupadas no adsorvente.

A Figura 4.21, apresenta os resultados para a avaliação do melhor perfil cinético que descreve o comportamento de adsorção do CV nos monolitos de MCAO, utilizando o ajuste linear conforme pode ser observado na Fig. 4.21 para solução aquosa de CV, concentração inicial, C_0 igual a 2,452 mg L⁻¹.

Figura 4.21. Cinética de adsorção do corante CV no adsorvente MCAO ($m_{\text{MCAO}} = 0,7457 \text{ g}$, $[\text{CV}] C_0 = 2,4521 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,0$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$). Modelos cinéticos ajuste linear: (a) pseudo primeira ordem; (b) pseudo segunda ordem e (c) Elovich.



Fonte: a autora.

A Figura 4.21, apresenta os resultados obtidos dos ajustes lineares dos modelos estudados para a solução aquosa de CV na concentração C_0 igual a $2,452 \text{ mg L}^{-1}$. Todas as outras soluções que forma apresentadas na Figura 4.20 foram igualmente estudadas e os dados apresentados na Tabela 4.8.

Observa-se para os resultados obtidos, na Figura 4.21, uma predominância para o modelo de pseudo segunda ordem. Os resultados obtidos para os 3 modelos em questão estão organizados na Tabela 4.8, na qual são informados os principais parâmetros cinéticos para os modelos estudados e o valor do coeficiente de determinação, R^2 .

Tabela 4.8 Dados cinéticos dos modelos avaliados: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

Modelos cinéticos e seus parâmetros	Concentração mg L ⁻¹									
	0,4795	0,8943	1,3386	2,0665	2,4521	3,2369	3,7248	4,6279	5,3903	5,6124
Q _e (mg g ⁻¹) (experimental)	0,00421	0,00913	0,01333	0,02145	0,02956	0,03647	0,03926	0,04827	0,05422	0,5703
Pseudo primeira ordem										
Q _e (mg g ⁻¹)	0,00216	0,00618	0,1270	0,01978	0,02129	0,02562	0,03126	0,03807	0,03980	0,04497
K ₁ (min ⁻¹)	0,00221	0,02726	0,00047	0,03628	0,03085	0,02717	0,02548	0,002241	0,02402	0,02413
R ²	0,77842	0,95904	0,59945	0,88319	0,98662	0,98529	0,98855	0,98290	0,98033	0,98549
Pseudo segunda ordem										
Q _e (mg g ⁻¹)	0,00410	0,00961	0,1391	0,02245	0,03010	0,03841	0,04159	0,05219	0,05718	0,06077
K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	36,4	11,35	9,45	4,17	3,16	2,34	1,95	1,39	1,52	1,17
R ²	0,99746	0,99756	0,99858	0,99704	0,99744	0,99656	0,99328	0,99427	0,99655	0,99511
Elovich										
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,00178	0,00287	0,00464	0,00417	0,00691	0,00897	0,00835	0,00969	0,01296	0,01092
β (g mg ⁻¹)	1420,82	547,71	401,61	240,96	177,62	143,47	128,21	103,95	95,97	87,95
R ²	0,94912	0,96952	0,9709	0,98302	0,97952	0,98887	0,98477	0,98438	0,99208	0,98743

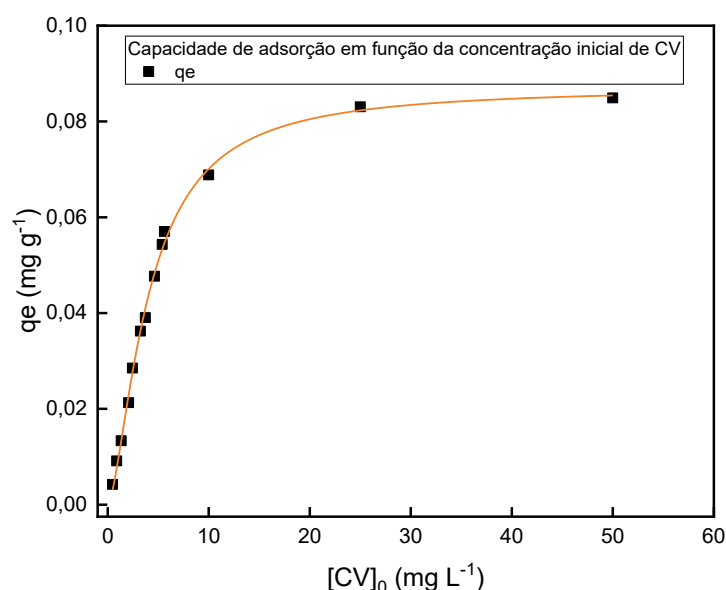
O modelo de pseudo segunda ordem é o melhor modelo para descrever o comportamento cinético do processo de adsorção do CV nos monolitos de CA para toda a faixa de concentração como pode ser observado a partir dos valores de R^2 , para todos os ensaios com valores superiores a 0,99 e os valores de q_e encontrados neste modelo (Tabela 4.8) foram próximos aos valores experimentais. Comportamento similar foi observado para a adsorção do CV em diferentes tipos de biomassas. Os resultados indicam interações entre o corante e a superfície do polímero, essas interações são de natureza eletrostática em um processo cinético no qual a etapa determinante é a quimiossorção (SHOUKAT, *et al.*; 2017).

Para entender o papel das forças eletrostáticas durante o processo de adsorção é importante conhecer a estrutura química do corante e do polímero. O CA apresenta grupos funcionais que podem interagir com o corante, como os grupos carbonila e hidroxila. Ainda, o CA apresenta entre -35 a -38 mV de carga possuindo boa capacidade interações eletrostáticas atrativas com corantes catiônicos como o CV (BASHA, *et al.*, 2022). Esta capacidade possivelmente tem influência significativa no processo de quimiossorção identificado através do modelo de pseudo-segunda ordem. É importante ressaltar que foram encontrados bons resultados para o ajuste linear para o modelo de Elovich, em toda faixa de concentração em relação ao coeficiente de determinação, embora estes valores sejam inferiores aos encontrados para o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de Elovich é indicado para descrição de processos cinéticos que envolvam quimiossorção e podem também descrever processos ocorrendo em superfícies heterogêneas, os resultados podem indicar de forma cooperativa o processo de quimiossorção.

Na condição próxima ao equilíbrio, tempo de contato de 180 minutos, a adsorção do CV pelo monolito MCAO foi avaliada a partir do emprego de diferentes concentrações iniciais de CV variando de 0,46 a 50 mg L⁻¹. A Figura 4.22 apresenta a capacidade de adsorção (q_e) em função da concentração inicial, C_0 de CV.

Como mostrado na Figura 4.20, a velocidade de adsorção foi rápida para concentrações iniciais abaixo de 10 mg L⁻¹, esta condição pode ser explicada devido a rápida transferência das moléculas do corante (moléculas com carga positiva) para ocupação dos sítios ativos livres.

Figure 4.22. Capacidade de adsorção (q_e) em função da concentração inicial de CV variando de 0,47 a 0,46 a 50 mg L⁻¹, T = 22 °C.

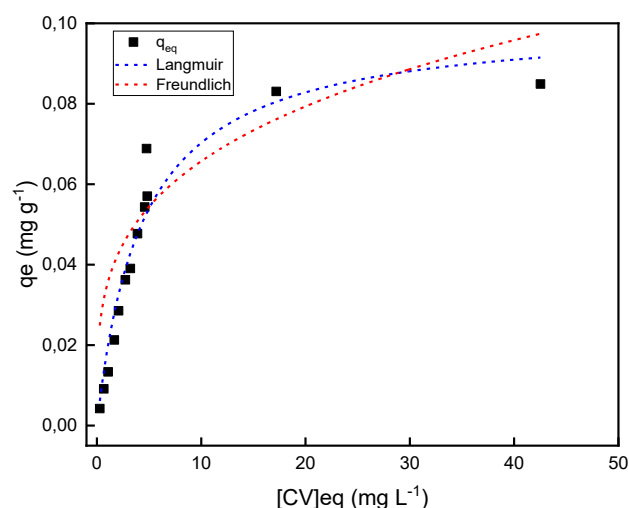


Fonte: a autora.

A capacidade máxima de adsorção atingida para uma concentração de 50 mg L⁻¹ foi de 0,085 mg g⁻¹. Este valor indica baixa capacidade de adsorção considerando adsorventes advindos de materiais lignocelulósicos, entretanto, é importante considerar dois aspectos, a área superficial BET (classificação dos poros pelo diâmetro entre micro/mesoporos) e o tipo de adsorvente. A área superficial dos monolitos empregados foi de 1,428 m²g⁻¹. com diâmetro de médio de poros de 34,59 nm, que caracteriza estes monolitos como mesoporosos. Apesar da elevada porosidade, 80%, grande parte desta como pode ser observado nas micrografias de MEV, é predominantemente formada por macroporos e vazios extensos que tem como principal função facilitar o transporte de massa, mas aparentemente não contribui para o processo de adsorção. Outro fator importante a ser considerado é que o CA é mais hidrofóbico que outros materiais lignocelulósicos, embora ocorra interação como já discutido nos resultados cinéticos, está pode ser menos intensa que o esperado para fibras celulósicas. Neste sentido é importante ressaltar que os monolitos produzidos podem ser modulados tanto do ponto de vista da estrutura morfológica hierarquicamente porosa, assim como pela presença de grupos funcionais que podem levar a uma melhora dos processos de adsorção de corantes ou outras substâncias de interesse.

A Figura 4.23 apresenta a capacidade de adsorção (q_e) em função da concentração de equilíbrio de CV.

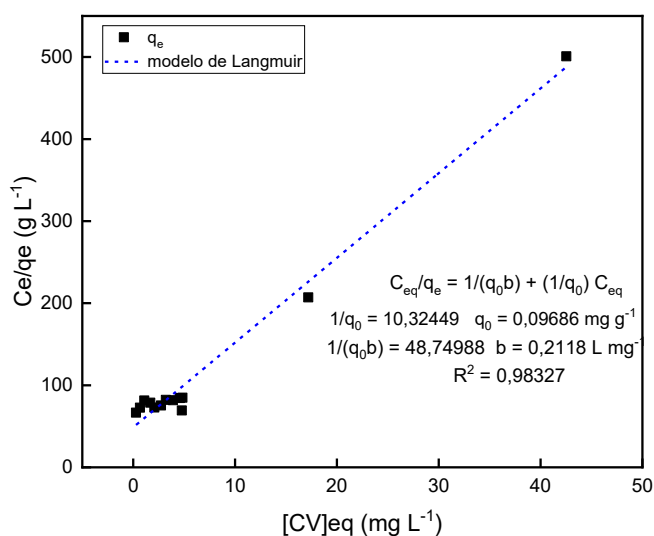
Figure 4.23 Capacidade de adsorção (q_e) em função da concentração de equilíbrio CV,
 $T = 22^{\circ}\text{C}$.



Fonte: a autora.

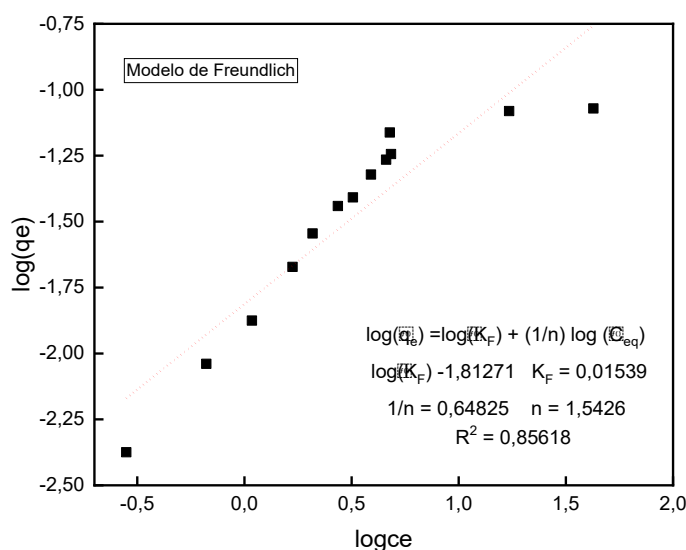
Para compreender as forças que governam a interação entre o CV e o MCAO foram utilizados os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich para ajuste aos dados experimentais, os resultados estão apresentados nas Figura 4.23, 4.24 e 4.25.

Figura 4.24. Aplicação do modelo de Langmuir – forma linearizada



Fonte: a autora.

Figura 4.25. Aplicação do modelo de Freundlich– forma linearizada



Fonte: a autora.

A Figura 4.24, apresenta a aplicação do modelo de Langmuir a isoterma de adsorção do CV em MCAO experimental. Os dados obtidos através da aplicação da equação linearizada são o q_0 (mg g^{-1}) representa a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por unidade de adsorvente para formar uma monocamada em valores elevados de C_{eq} e b é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) que está relacionada a energia de adsorção.

A isoterma de Freundlich apresenta a equação linearizada na Figura 4.25, em que K_F (mg g^{-1}) é a constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção por unidade de massa e $1/n$ informa se o processo de adsorção é favorável: se o valor de $(1/n)$ estiver entre 0,1 e 0,5, o processo de adsorção é considerado favorável, se o valor obtido for maior que 1 o processo é desfavorável.

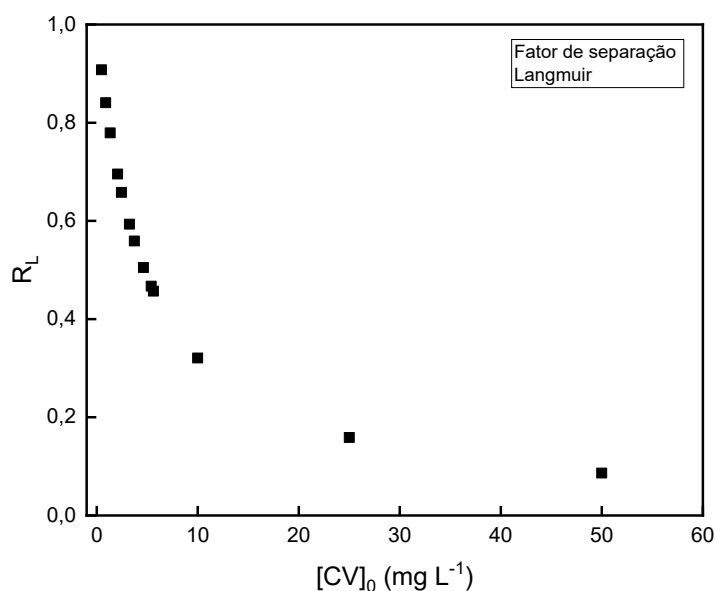
Os resultados do ajuste linear dos dois modelos são apresentados nas Figuras 4.24 e 4.25, onde observa-se o comportamento de adsorção é melhor descrito pelo modelo de Langmuir. Neste sentido, a adsorção ocorre predominantemente por adsorção em monocamada. A capacidade máxima de adsorção, q_0 , obtida pelo modelo, tem valor de $0,09686 \text{ mg g}^{-1}$. Embora o valor $1/n$, no modelo de Freundlich possa ainda estar dentro da faixa de processo favorável, este se encontra fora do intervalo mais adequado isto junto ao valor do coeficiente de determinação mais baixo indica que esse modelo é o que menos contribui em comparação ao modelo de Langmuir.

Para avaliar os resultados obtidos na aplicação do modelo de Langmuir é importante encontrar o fator de separação, R_L na expresso 4.2 como observado:

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (4.2)$$

Com C_0 sendo a concentração inicial do corante e b a constante de Langmuir. A curva de mudança do valor de R_L com a concentração inicial do corante está apresentada na Figura 4.26.

Figura 4.26. Fator de separação em função da concentração inicial do CV, para avaliação do modelo de Langmuir.



Fonte: a autora.

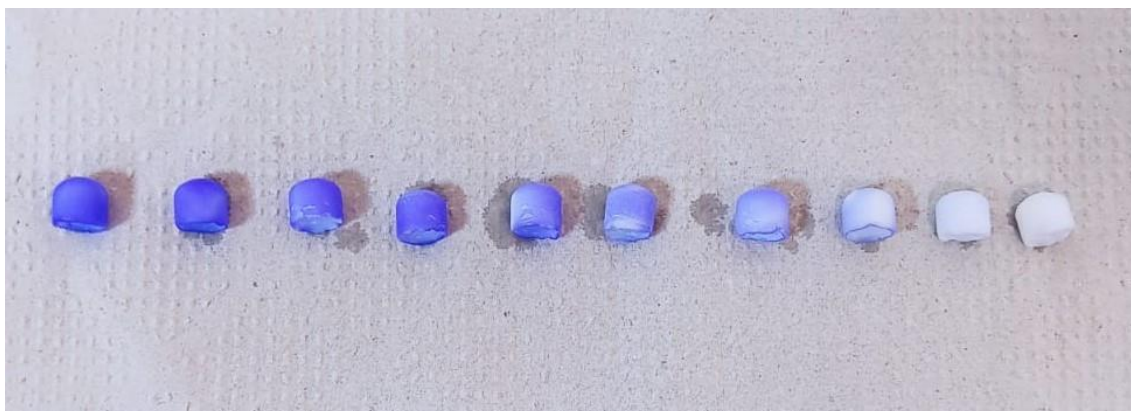
Observa na Figura 4.26 que os valores de R_L ficam entre 0 e 1 para a faixa de concentrações estudada, 0,45 a 50 mg L⁻¹. Para concentrações mais baixas, abaixo de 5 mg L⁻¹ o processo tem os valores mais elevados de R_L , se tornando mais favorável a medida que as concentrações do corante aumenta quando se valor o valor de R_L diminui. Para entender o resultado é importante considerar que valores de R_L maiores que 1 indicam processos de adsorção não adequados, valores de R_L entre 0 e 1 indicam boa adsorção. O valor de R_L igual a 0 indica uma adsorção irreversível.

Os resultados se ajustam adequadamente ao modelo de Langmuir. Os processos de adsorção são reversíveis para boa faixa de concentrações estudadas, mais tende a se tornar irreversíveis para elevadas concentrações de CV.

Os resultados obtidos da avaliação do processo de adsorção do CV nos MCAOs mostram que ocorre adsorção do CV por possível interação eletrostática que pode envolver o grupo amônio no CV e os grupos funcionais, identificados por FTIR, éster, hidroxila entre outros, outras forças como ligações de hidrogênio. Este conjunto faz com que o processo seja predominantemente governado por interações fortes, no entanto os processos ainda com concentrações intermediárias do corante podem ser reversíveis.

Do ponto de vista econômico e das possíveis aplicações para os monolitos em desenvolvimento é importante remover a amostra adsorvida, neste caso, os corantes, seja para reuso do monolito seja para recuperação e quantificação da amostra de interesse. Para tanto, é preciso encontrar o solvente extrator adequado. Neste trabalho, foram empregados como solventes soluções aquosas em tampão em pH igual a 2 e igual a 9,0, etanol e metanol. Os resultados podem ser observados nas Figura 4.27 e 4.28.

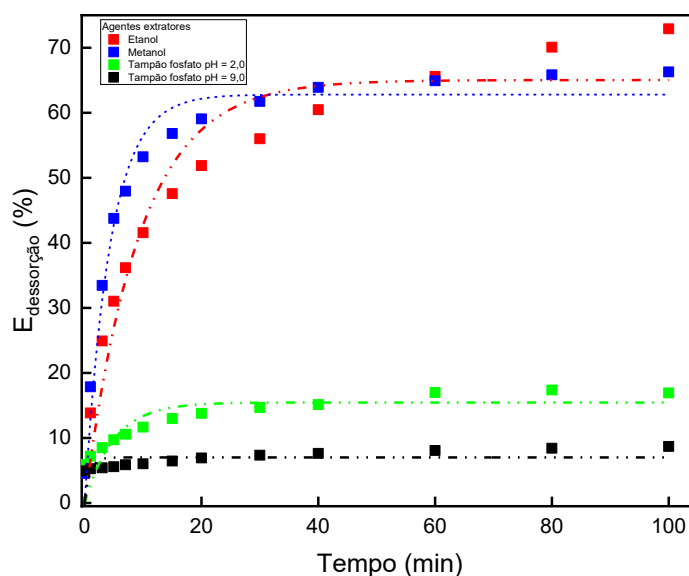
Figura 4.27. Apresentação visual do processo de dessorção em metanol.



Fonte: a autora.

Na Figura 4.27, observa-se nitidamente a remoção do CV em metanol com o tempo de contato. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.28.

Figura 4.28 Porcentagem de remoção do cristal violeta em diferentes solventes.



Fonte: a autora.

Os resultados apresentados na Figura 4.28, mostram que porcentagem de remoção calculada de acordo com as equações 3.7 e 3.8, atingiu cerca de 70% com emprego dos solventes etanol e metanol. A mudança no pH das soluções aquosas não resultou em melhora no processo de remoção. O processo de remoção é dependente do tipo de solução extratora (SE) considerando as interações entre a SE e o corante tenham que vencer as forças que mantem o corante ligado a estrutura do polímero portanto maior investigação quanto a solução empregada deve ser realizada em trabalhos futuros. O tempo de contato também é fundamental para se vencer as interações. Neste sentido, observa-se a possibilidade de se ampliar o tempo de contato principalmente para os solventes que ainda mostram uma tendência de aumento da dessorção. Os resultados indicam que o processo de dessorção é favorável, entretanto a avaliação de outras soluções extratoras é desejável em propostas de trabalho futuro.

É importante ressaltar que o uso do n-octanol como não solvente possibilitou o desenvolvimento de uma estrutura de elevada porosidade total, embora com baixa área superficial, que pode, no entanto, ser modulada, pela escolha adequada das quantidades e pelo uso de misturas de não solventes.

Os resultados encontrados neste trabalho mostram que os monolitos de acetato de celulose podem ser preparados para aplicação em diversos processos que dependerá da estrutura morfológica e do grau de modificação química do polímero. Além disto, é

importante ressaltar que estes materiais apresentam baixo custo e são plataformas para o desenvolvimento de vários tipos de dispositivos.

5. CONCLUSÃO

Os resultados mostram que todos os monolitos são formados por uma estrutura de hierarquia porosa de peça única, ambos demonstraram modulação da estrutura para possíveis aplicações em suas caracterizações físico-químicas. Os monolitos de MCAB e MCAH apresentam uma estrutura globular e com poros com pouca definição. Já para o monolito MCAO observa-se uma estrutura esponjosa semelhante ao “favo de mel” e com poros mais definidos. A morfologia produzida é resultado da afinidade polímero/solvente/não solvente. A morfologia porosa é resultado da diferença no tamanho da cadeia do álcool utilizado. Em razão desses fatores, o MCAO foi selecionado para os testes de adsorção de contaminantes orgânicos, utilizando como molécula modelo o corante CV. Para os estudos de adsorção foi realizado ensaios cinéticos, em que, a porcentagem de remoção do corante depende da concentração da solução de CV e do tempo de contato, atingindo cerca de 90% de remoção do CV com 180 minutos de contato. Avaliando os perfis cinéticos, o melhor perfil que descreve o comportamento de adsorção do CV nos monolitos de MCAO foi o pseudo de segunda ordem indicando um processo de quimissorção. Além do modelo cinético, foi investigado o modelo de adsorção através de dois modelos típicos: modelos de Langmuir e de Freundlich. Os resultados obtidos mostram que o modelo da Langmuir se ajusta melhor aos valores. Para os ensaios de dessorção do corante CV, avaliando os quatro solventes extratores, os que demonstraram a eficiência de dessorção eficiente foram os solventes etanol e metanol que atingiu cerca de 70% de remoção do CV. Os resultados mostram que o monolito atuou de forma eficiente na remoção do CV. A capacidade máxima de adsorção, pode ser ampliada pelo aumento do número de microporos e mesoporos pois estes permitem um aumento nos sítios para a adsorção. Macroporos e vazios interconectados melhora o transporte de matéria importante em aplicações que demandando elevado fluxo de soluções.

Dessa forma, os estudos realizados no presente trabalho tiveram a finalidade de desenvolver estruturas de hierarquia porosa com controle da morfologia alcançado no processamento, de baixo custo e com potencialidade para remoção de contaminantes orgânicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/>>. Acesso em 08 jun. 2023.
- ALI, Helena Maria de Almeida Mattos Martins dos et al. O uso de poli (cloreto de vinila) quimicamente modificado para a adsorção de corantes básicos. 2017.
- ALIZADEH, Naader; ASHTARI, Khadijeh. Coalescence extraction of silver (I) using the temperature-induced phase separation (TIPS) process. **Separation and purification technology**, v. 44, n. 1, p. 79-84, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.11.001>
- ARSLAN-ALATON, Idil; GURSOY, Betul Hande; SCHMIDT, Jens-Ejbye. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 117-130, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.11.001>
- ASTM D6556-14: Standard Test Method for Carbon Black – Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption.
- ATKINS, Peter; PAULA, J. de. Físico-Química, 8 ed. v.1, 2008.
- BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, Paul Hugh; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- CALLISTER JR, William D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2008. 705 p.
- CRUZ, Alisson Costa da *et al.* Síntese e caracterização de partículas de acetato de celulose, a partir do caroço de manga, para produção de matrizes de liberação controlada de drogas. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- ELSHERIF, Khaled et al. Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. **KM Elsherif, A. El-Dali, AA Alkarewi, AM Ewlad-Ahmed and A. Treban. Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. Chemistry International**, v. 7, n. 2, p. 79-89, 2021.

- FARIA, Anízio M. et al. Fases estacionárias monolíticas para separações cromatográficas. **Química Nova**, v. 29, p. 300-309, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200022>
- FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
- FLORY, Paul J. **Principles of polymer chemistry**. Cornell university press, 1953.
- GAMA, Mariana R.; ROCHA, Fábio RP; BOTTOLI, Carla BG. Monoliths: Synthetic routes, functionalization and innovative analytical applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 115, p. 39-51, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.020>
- GUILLEN, Gregory R. et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798-3817, 2011. <https://doi.org/10.1021/ie101928r>
- GUPTA, Rupal et al. Potential and future prospects of biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from industrial wastewater. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 24, n. 3, p. 852-876, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10163-022-01391-z>
- HARADA, Nobuyuki; NAKAMURA, Jun-ichi; UYAMA, Hiroshi. Preparation of macroporous cellulose beads through a single-step non-solvent induced phase separation method from a cellulose acetate solution. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 92, n. 9, p. 1444-1446, 2019. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20190078>
- HEINZE, Thomas. Cellulose: structure and properties. **Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials**, p. 1-52, 2016. https://doi.org/10.1007/12_2015_319
- HITAM, C. N. C.; JALIL, A. A. A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. **Journal of environmental management**, v. 258, p. 110050, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.110050>
- HJERTÉN, Stellan; LIAO, Jia-Li; ZHANG, Rong. High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds. **Journal of Chromatography A**, v. 473, p. 273-275, 1989. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)91309-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)91309-8)
- HOMAGAI, Puspa Lal et al. Adsorption and removal of crystal violet dye from aqueous solution by modified rice husk. **Heliyon**, v. 8, n. 4, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09261>

- HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical engineering journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1)
- KARUPPAIYAN, Janani; MULLAIMALAR, A.; JEYALAKSHMI, R. Adsorption of dyestuff by nano copper oxide coated alkali metakaoline geopolymer in monolith and powder forms: Kinetics, isotherms and microstructural analysis. **Environmental Research**, v. 218, p. 115002, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115002>
- KLEMM, Dieter et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte chemie international edition**, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- KUEASOOK, Ratchadaporn et al. Green and facile synthesis of hierarchically porous carbon monoliths via surface self-assembly on sugarcane bagasse scaffold: influence of mesoporosity on efficiency of dye adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 296, p. 110005, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110005>
- KUMAR, Rahul; TRAVAS-SEJDIC, Jadranka; PADHYE, Lokesh P. Conducting polymers-based photocatalysis for treatment of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, p. 100047, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100047>
- LIU, Yan et al. Effective coating of crosslinked polyethyleneimine on elastic spongy monolith for highly efficient batch and continuous flow adsorption of Pb (II) and acidic red 18. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123610, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123610>
- LYU, Yanting; ASOH, Taka-Aki; UYAMA, Hiroshi. Hierarchical silica monolith prepared using cellulose monolith as template. **Polymer Degradation and Stability**, v. 177, p. 109164, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109164>
- MITTAL, Hemant et al. Graphene oxide crosslinked hydrogel nanocomposites of xanthan gum for the adsorption of crystal violet dye. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, p. 115034, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115034>
- MORADI, Omid; SHARABAF, Iman Daneshmand. Separation of organic contaminant (dye) using the modified porous metal-organic framework (MIL). **Environmental Research**, v. 214, p. 114006, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114006>
- MOUSSOUT, Hamou et al. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244-254, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>

- NAKANISHI, Kazuki; SOGA, Naohiro. Phase separation in gelling silica–organic polymer solution: systems containing poly (sodium styrenesulfonate). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, p. 2518-2530, 1991. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06794.x>
- OKADA, Keisuke et al. Fabrication of mesoporous polymer monolith: a template-free approach. **Chemical Communications**, v. 47, n. 26, p. 7422-7424, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1cc12402a>
- PARK, Sung Bin et al. Fabrication of poly (γ -glutamic acid) monolith by thermally induced phase separation and its application. **Journal of microbiology and biotechnology**, v. 23, n. 7, p. 942-952, 2013. <https://doi.org/10.4014/jmb.1302.02030>
- PASHAEI-FAKHRI, Sevda et al. Crystal violet dye sorption over acrylamide/graphene oxide bonded sodium alginate nanocomposite hydrogel. **Chemosphere**, v. 270, p. 129419, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129419>
- PULS, Juergen; WILSON, Steven A.; HÖLTER, Dirk. Degradation of cellulose acetate-based materials: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 152-165, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0258-0>
- RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, p. 5419, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>
- RBIH, Sara et al. Study on the ternary phase diagram of synthesized cellulose/mixed solvents/water system: influence of crystallinity on dissolution. **Polymer Bulletin**, v. 80, n. 1, p. 917-928, 2023. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04108-2>
- REZABEIGI, Ehsan; WOOD-ADAMS, Paula M.; DREW, Robin AL. Isothermal ternary phase diagram of the polylactic acid-dichloromethane-hexane system. **Polymer**, v. 55, n. 14, p. 3100-3106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.018>
- ROMAY, Marta; DIBAN, Nazely; URTIAGA, Ane. Thermodynamic modeling and validation of the temperature influence in ternary phase polymer systems. **Polymers**, v. 13, n. 5, p. 678, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13050678>
- SALIM, Mohamed Hamid et al. Manufacturing of macroporous cellulose monolith from green macroalgae and its application for wastewater treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 200, p. 182-192, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.153>

- SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- SHOUKAT, Sidra et al. Mango stone biocomposite preparation and application for crystal violet adsorption: a mechanistic study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 180-189, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.004>
- SUN, Xiaoxia; FUJIMOTO, Takashi; UYAMA, Hiroshi. Fabrication of a poly (vinyl alcohol) monolith via thermally impacted non-solvent-induced phase separation. **Polymer journal**, v. 45, n. 10, p. 1101-1106, 2013. <https://doi.org/10.1038/pj.2013.18>
- SUN, Xiaoxia et al. Hierarchically porous cellulose monolith prepared by combination of ice-template method and non-solvent-induced phase separation method. **Chemistry Letters**, v. 46, n. 6, p. 792-794, 2017. <https://doi.org/10.1246/cl.170155>
- SUSANTO, Heru; ULBRICHT, Mathias. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1-2, p. 125-135, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.025>
- SVEC, Frantisek; FRÉCHET, Jean MJ. Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 820-822, 1992. <https://doi.org/10.1021/ac00031a022>
- SVEC, Frantisek; HUBER, Christian G. Monolithic materials: promises, challenges, achievements. 2006. <https://doi.org/10.1021/ac069383v>
- TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical engineering journal**, v. 127, n. 1-3, p. 111-119, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010>
- TAN, Liangxiao; TAN, Bien. Functionalized hierarchical porous polymeric monoliths as versatile platforms to support uniform and ultrafine metal nanoparticles for heterogeneous catalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 124485, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124485>
- THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIAK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the total environment**, v. 717, p. 137222, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
- WALSH, Zarah; PAULL, Brett; MACKA, Mirek. Inorganic monoliths in separation science: a review. **Analytica chimica acta**, v. 750, p. 28-47, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.04.029>
- WANG, Yanqing et al. Morphology-controlled fabrication of a three-dimensional mesoporous poly (vinyl alcohol) monolith through the incorporation of graphene oxide. **Carbon**, v. 98, p. 334-342, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.093>
- WOLFROM, M. L. Cellulose and Cellulose Derivatives (Ott, Emil, ed.). 1944. <https://doi.org/10.1021/ed021p519.3>
- XIAO, Yuqin et al. Constructing a continuous flow bioreactor based on a hierarchically porous cellulose monolith for ultrafast and nonstop enzymatic esterification/transesterification. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 2, p. 2056-2063, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04471>
- XIE, Zheng-Tian; ASOH, Taka-Aki; UYAMA, Hiroshi. Monolithic cellulose supported metal nanoparticles as green flow reactor with high catalytic efficiency. **Carbohydrate polymers**, v. 214, p. 195-203, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.036>
- XIN, Yuanrong et al. A hierarchically porous cellulose monolith: A template-free fabricated, morphology-tunable, and easily functionalizable platform. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 429-437, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.006>
- XIN, Yuanrong et al. Highly efficient removal of cadmium (II) ions using cellulose-based monolith with a hierarchically porous structure fabricated through phase separation method. **Journal of Water Process Engineering**, v. 48, p. 102901, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102901>
- XIN, Yuanrong et al. An ideal enzyme immobilization carrier: a hierarchically porous cellulose monolith fabricated by phase separation method. **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 6, p. 1055-1062, 2018. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0710>
- XIN, Yuanrong et al. A hierarchically porous cellulose monolith: A template-free fabricated, morphology-tunable, and easily functionalizable platform. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 429-437, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.006>

- XIONG, Qiancheng et al. A cellulose acetate/*Amygdalus pedunculata* shell-derived activated carbon composite monolith for phenol adsorption. **RSC advances**, v. 8, n. 14, p. 7599-7605, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7RA13017A>
- YANG, Zhaohang; ASOH, Taka-Aki; UYAMA, Hiroshi. Cationic functionalization of cellulose monoliths using a urea-choline based deep eutectic solvent and their applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 160, p. 126-135, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2018.12.015>
- YEN, Chi et al. Synthesis and characterization of nanoporous polycaprolactone membranes via thermally-and nonsolvent-induced phase separations for biomedical device application. **Journal of Membrane Science**, v. 343, n. 1-2, p. 180-188, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.07.024>
- ZAJICKOVA, Zuzana. Advances in the development and applications of organic–silica hybrid monoliths. **Journal of separation science**, v. 40, n. 1, p. 25-48, 2017. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600774>
- ZEMAN, Leos; TKACIK, Gabriel. Thermodynamic analysis of a membrane-forming system water/N-methyl-2-pyrrolidone/polyethersulfone. **Journal of Membrane Science**, v. 36, p. 119-140, 1988. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(88\)80011-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(88)80011-5)
- ZHANG, Haojie et al. Visualization of the formation and 3D porous structure of Ag doped MnO₂ aerogel monoliths with high photocatalytic activity. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 12, p. 6277-6287, 2016. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00578>
- ZHANG, Xin et al. Cellulose acetate monolith with hierarchical micro/nano-porous structure showing superior hydrophobicity for oil/water separation. **Carbohydrate polymers**, v. 241, p. 116361, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116361>
- ZHANG, Xin et al. Superhydrophobic cellulose acetate/multiwalled carbon nanotube monolith with fiber cluster network for selective oil/water separation. **Carbohydrate Polymers**, v. 259, p. 117750, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117750>