

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Victor Veríssimo Cardoso Lima

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS  
FUNCIONALIZADOS COM APTES (3-  
AMINOPROPILTRIETOXISILANO) PARA A ADSORÇÃO DE  
CORANTE AMARELO CREPÚSCULO**

Santa Maria, RS  
2019

**Victor Veríssimo Cardoso Lima**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS COM  
APTES (3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO) PARA A ADSORÇÃO DE  
CORANTE AMARELO CREPÚSCULO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto

Santa Maria, RS  
2019

Lima, Victor Veríssimo Cardoso  
Síntese e caracterização de biopolímeros funcionalizados  
com APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) para a adsorção  
de corante amarelo crepúsculo / Victor Veríssimo Cardoso  
Lima.- 2019.  
85 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2019

1. Quitina 2. Quitosana 3. Rápida adsorção 4.  
Funcionalização 5. Silanos I. Dotto, Guilherme Luiz II.  
Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

---

© 2019

Todos os direitos autorais reservados a Victor Veríssimo Cardoso Lima. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Rua Oscár R. Ferreira, n. 315, Bairro São José, Santa Maria, RS. CEP: 97095-490


Fone (0xx)99 9 9112-1617; E-mail: victorverissimocl@gmail.com

Victor Veríssimo Cardoso Lima

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS COM  
APTES (3-AMINOPROPILTRIEOXISILANO) PARA A ADSORÇÃO DE  
CORANTE AMARELO CREPÚSCULO**

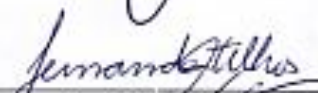
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 05 de agosto de 2019:




---

**Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)**



---

**Tito Roberto Sant'Anna Cavalari Junior, Dr. (FURG)**

Santa Maria, RS  
2019

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Zenaide, meu pai Renato, minhas irmãs Renata e Dennif, meu irmão Raphael, meus sobrinhos e sobrinhas e à minha madrinha Izoneide (*in memoriam*) que, infelizmente, não está mais entre nós para compartilhar desse momento, mas se faz necessário agradecer pelo companheirismo, ensinamentos e amor dedicados.

## AGRADECIMENTOS

Para a concretização de mais essa etapa na minha vida foi de primordial importância a participação de algumas pessoas e agradecê-las por isso seria o mínimo a ser feito.

O agradecimento principal vai à Deus, pois sem Ele nada seria possível. Pelas bênçãos, pelas provações e desafios, por colocar as pessoas certas nos momentos certos na minha vida e por nunca desistir de mim. Toda honra glória é para Ti.

À minha família, minha bênção de Deus, meu bem mais precioso, em especial à minha mãe Zenaide Veríssimo, que me deram todo o suporte financeiro e, principalmente, emocional para o salto que minha vida ia dar, até porque não foi, e ainda não é, fácil deixar para trás tudo de mais importante e correr atrás de um sonho, de um objetivo, principalmente quando se está a mais de 3500 km de distância. Sem medo de errar afirmo que o apoio e orgulho que transparecem para mim é o que me motiva cada vez mais e cada passo que dou é pensando não só em mim, mas em todos nós.

Ao meu orientador Guilherme Dotto, pela oportunidade de fazer parte desse grupo, ao qual me orgulho muito, por me dar todo o aporte científico, mesmo com todas as dificuldades que surgiram no caminho, por acreditar no “guri vindo do Maranhão” do começo até o fim, e pelo exemplo de excelente profissional que passa não só a mim, mas a todos os orientandos, colegas e colaboradores (P.S. em nosso primeiro contato eu disse que não iria desistir do mestrado e mantive minha palavra).

Aos professores Tito Sant’Anna e Fernanda de Castilhos, pela disponibilidade de fazerem parte da minha banca de defesa.

Aos colegas e amigos de caminhada científica que tive o prazer de conhecer durante o mestrado, em especial Fabíola, Lauren, Sabrina, Thiago, Felipe, Diovani e Mathias, pelo companheirismo, pelos momentos de descontração, pelos risos, pelas ajudas e por todos os momentos que compartilhamos.

À minha família Santa-mariense, Ieda, Celso, Quelen, Giovana e Ana Fracari, por terem me acolhido como parte da família, por sempre estarem à disposição, pelas palavras de carinho, pelo ombro amigo, pelos conselhos, pelos abraços, por compartilharem momentos e por amenizar a saudade que tenho de casa.

Às amigas de moradia, que passaram e que permanecem ainda hoje, em especial Eliane, Bárbara, Thiana, Érica, Iara e Isabel, pela companhia, pelas junções, pelos risos, pelas baladas e por todos os momentos especiais e divertidos que passamos juntos.

Às minhas amigas da vida, Andresa, Annye, Brenda, Helen e Naila, por esses 10 anos de amizade solidificada, por estarem comigo em todos os momentos e por se fazerem presente mesmo ausentes fisicamente.

Aos demais professores, técnicos e colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, e à todos os outros, que de forma direta ou indireta, torceram e oraram por mim, o meu muito obrigado.

## **EPIGRAFE**

“Os maiores inimigos do crescimento profissional e pessoal são a falta de motivação e o comodismo. É quando a pessoa não sabe onde quer chegar e se contenta em ficar onde está”.

(Susanne Diniz)

## RESUMO

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS COM APTES (3-AMINOPROPILTRIEOXISILANO) PARA A ADSORÇÃO DE CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

AUTOR: Victor Veríssimo Cardoso Lima

ORIENTADOR: Guilherme Luiz Dotto

Os biopolímeros quitina (CTN) e quitosana (CTS) foram funcionalizados com o APTES (3-aminopropiltriétoxissilano) para aumentar o potencial de adsorção do corante amarelo crepúsculo (SYD). A funcionalização foi avaliada por diversas técnicas como FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), XRD (Difração de Raios X), isotermas de adsorção/desorção de N<sub>2</sub>, MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva). A inserção de APTES nos biopolímeros melhorou as propriedades de adsorção de ambos, CTN e CTS. O melhor desempenho foi obtido utilizando o CTS funcionalizado com APTES (CTS-AP), em pH de 4.0, onde, mais de 99% do SYD foi removido da solução. A adsorção de SYD em CTS-AP e CTS seguiu o modelo cinético de ordem n, sendo que, o uso de CTS-AP forneceu uma taxa muito mais rápida. O modelo de Freundlich melhor descreve as isotermas de adsorção de SYD em CTS-AP e CTS. Uma adsorção endotérmica e física foi verificada. As capacidades máximas de adsorção foram 27 e 40 mg g<sup>-1</sup> para CTS e CTS-AP, respectivamente. A funcionalização do CTS com o APTES foi capaz de melhorar a capacidade de adsorção. No entanto, o principal papel da funcionalização foi proporcionar uma taxa de adsorção mais rápida, diminuindo em 50% o tempo de equilíbrio.

**Palavras-chave:** Quitina. Quitosana. Rápida adsorção. Funcionalização. Silanos.



## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOPOLYMERS FUNCTIONALIZED WITH APTES (3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE) FOR THE ADSORPTION OF SUNSET YELLOW DYE

AUTHOR: Victor Veríssimo Cardoso Lima

ADVISOR: Guilherme Luiz Dotto

The biopolymers chitin (CTN) and chitosan (CTS) were functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) in order to enhance its adsorption potential for sunset yellow dye (SYD). The functionalization was evaluated by several techniques like FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), XRD (X-ray diffraction), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, SEM (scanning electron microscopy) and EDS (energy dispersive spectroscopy). The insertion of APTES in the biopolymers has improved the adsorption properties of both, CTN and CTS. The best performance was obtained using CTS functionalized with APTES (CTS-AP), at pH of 4.0, where, more than 99% of the SYD was removed from the solution. Adsorption of SYD on CTS-AP and CTS followed the n-order kinetic model, being that, the use of CTS-AP provided a much faster rate. Freundlich model has better described the isotherms of SYD adsorption on CTS-AP and CTS. An endothermic and physical adsorption was verified. The maximum adsorption capacities were 27 and 40 mg g<sup>-1</sup> for CTS and CTS-AP, respectively. The functionalization of CTS with APTES was able to improve the adsorption capacity. However, the main role of the functionalization was provides a faster adsorption rate, decreasing in 50% the equilibrium time.

**Keywords:** Chitin. Chitosan. Fast adsorption. Functionalization. Silanes

## LISTA DE FIGURAS

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 – Estrutura molecular do corante amarelo crepúsculo. ....	19
Figura 2 – Principais métodos utilizados para remoção de corantes orgânicos de efluentes líquidos. ....	21
Figura 3 – Estrutura química da quitina. ....	22
Figura 4 – Processo convencional de obtenção da quitina e quitosana. ....	23
Figura 5 – Estrutura química da quitosana. ....	24
Figura 6 – Estrutura molecular do APTES. ....	26
Figura 7 – Etapas do transporte do adsorbato em um processo adsortivo. ....	29
Figura 8 – Formas características possíveis das isotermas. ....	31

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 ARTIGO

<b>Fig. 1.</b> FTIR spectra of CTN (blue) and CTN–AP (orange). ....	60
<b>Fig. 2.</b> FTIR spectra of CTS (blue) and CTS–AP (orange). ....	61
<b>Fig. 3.</b> SEM images of CTN and CTN–AP. ....	62
<b>Fig. 4.</b> EDS graphics of (a) CTN and (b) CTN–AP. ....	63
<b>Fig. 5.</b> SEM images of CTS and CTS–AP. ....	64
<b>Fig. 6.</b> EDS graphics of (a) CTS and (b) CTS–AP. ....	65
<b>Fig. 7.</b> XRD patterns of (a) CTN and (b) CTN–AP. ....	66
<b>Fig. 8.</b> XRD patterns of (a) CTS and (b) CTS–AP. ....	67
<b>Fig. 9.</b> Probable functionalization mechanism of (a) CTN and (b) CTS with APTES. ....	68
<b>Fig. 10.</b> Effect of adsorbent dosage on the SYD adsorption onto (a) CTN and CTN–AP, and (b) CTS and CTS–AP. ....	69
<b>Fig. 11.</b> pH effect on the adsorption of SYD by CTS and CTS–AP particles. ....	70
<b>Fig. 12.</b> Kinetic curves for the adsorption of SYD on (a) CTS and (b) CTS–AP particles. ....	71
<b>Fig. 13.</b> Isotherm curves for the adsorption of SYD on (a) CTS and (b) CTS–AP particles. ....	72

#### SUPPLEMENTARY MATERIAL

<b>Figure S1.</b> Molecular structure of Sunset Yellow Dye (SYD). ....	77
--	----

## LISTA DE TABELAS

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 – Concentração de cor e quantidade de efluentes gerados por alguns segmentos industriais. .... 16

Tabela 2 – Características dos tipos de adsorção..... 27

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 ARTIGO

**Table 1.** BET and BJH summary report for CTN, CTN–AP, CTS and CTS–AP. .... 73

**Table 2.** Kinetic parameters for SYD adsorption by CTS and CTS–AP particles..... 74

**Table 3.** Equilibrium parameters for SYD adsorption CTS and CTS–AP particles. .... 75

**Table 4.** Thermodynamic parameters for SYD adsorption by CTS and CTS–AP particles. .. 76

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1	PROBLEMA .....	13
1.2	OBJETIVOS .....	13
<b>1.2.1</b>	<b>Geral.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Específicos.....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1	EFLUENTES LÍQUIDOS .....	15
2.2	CORANTES.....	16
<b>2.2.1</b>	<b>Classificação dos corantes .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Efeitos tóxicos e importância da remoção dos corantes .....</b>	<b>18</b>
2.3	CORANTE AMARELO CREPÚSCULO .....	19
2.4	TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE CORANTES .....	20
2.5	QUITINA.....	22
2.6	QUITOSANA .....	23
2.7	3-AMINOPROPILTRIEOXISILANO (APTES).....	25
2.8	ADSORÇÃO.....	26
<b>2.8.1</b>	<b>Fatores que influenciam a adsorção.....</b>	<b>27</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Cinética de adsorção.....</b>	<b>28</b>
2.8.2.1	<i>Modelo de Pseudo-primeira Ordem .....</i>	29
2.8.2.2	<i>Modelo de Pseudo-segunda Ordem.....</i>	30
2.8.2.3	<i>Modelo de Ordem Geral.....</i>	30
<b>2.8.3</b>	<b>Equilíbrio de adsorção.....</b>	<b>31</b>
2.8.3.1	<i>Isoterma de Langmuir .....</i>	32
2.8.3.2	<i>Isoterma de Freundlich .....</i>	33
2.8.3.3	<i>Isoterma de Liu .....</i>	33
<b>2.8.4</b>	<b>Termodinâmica de adsorção .....</b>	<b>34</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>35</b>
3.1	ARTIGO: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOPOLYMERS FUNCTIONALIZED WITH APTES (3-AMINOPROPYLTRIEHOXYSILANE) FOR THE ADSORPTION OF SUNSET YELLOW DYE .....	35
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Muitas indústrias, principalmente alimentícia e têxtil, utilizam corantes e pigmentos para tonalizarem seus produtos. Essas substâncias, em especial os que possuem estrutura azo, apesar de não serem considerados fortemente perigosos, podem ser reduzidos a aminas aromáticas, por ação da microflora intestinal, que são considerados carcinogênicos. Estudos relatam que esses compostos estão associados a quadros de hiperatividade em crianças, além de outros problemas como urticária, asma, púrpura e eczema (PICCIN et al., 2009). As águas residuais industriais que possuem corantes são mais difíceis de tratar. O descarte dessas águas no ambiente sem o tratamento necessário pode ocasionar coloração dos corpos hídricos com a criação de um problema estético, limitação da capacidade de reoxigenação da água receptora, diminuição da penetração da luz solar, que por sua vez perturba a atividade fotossintética no sistema aquático, e toxicidades crônica e aguda (PICCIN et al., 2009; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

O tratamento dos efluentes líquidos geralmente é feito por processos físicos ou químicos como a floculação combinada com flotação, eletrofloculação, filtração por membranas, coagulação eletrocinética, destruição eletroquímica, troca iônica, irradiação, precipitação, ozonização e método de tratamento Katox envolvendo o uso de misturas ativadas de carbono e ar. No entanto, esses processos são geralmente ineficazes na remoção de cor, caros e menos adaptáveis a uma ampla gama de águas residuais de corantes (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). A adsorção tem sido vista como um processo eficaz para remoção de corantes de águas residuais. O carvão ativado é um exemplo de adsorvente eficaz para remoção de corantes, no entanto é muito caro. Diversos estudos foram realizados para avaliar o uso de adsorventes de baixo custo, no entanto, estes adsorventes de baixo custo têm geralmente baixas capacidades de adsorção e requerem grandes quantidades de adsorventes. Por conseguinte, existe a necessidade de encontrar novos adsorventes econômicos, facilmente disponíveis e altamente eficazes (GUPTA; SUHAS, 2009; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010).

A quitina é um polissacarídeo natural presente na parede celular de invertebrados, insetos, entre outros, sendo um polímero de glicose ligado a um grupo acetamida. Já a quitosana é o produto da desacetilação da quitina, tendo a presença dos grupamentos amina e hidroxila. Juntos são os biopolímeros mais abundantes na natureza (BANAEI et al., 2018; DUAN et al., 2018; XU et al., 2018). Características como não-toxicidade, hidrofilicidade,

biocompatibilidade, biodegradabilidade, ação antibacteriana e elevado custo-benefício levam a uma gama de aplicações desses materiais nas mais variadas áreas (BANAEI et al., 2018). Estudos relatam que a utilização da quitina na adsorção permite trabalhar a baixas pressões, porém no geral sua capacidade adsortiva é baixa, devido sua estrutura porosa; e a quitosana é um excelente adsorvente para a remoção de íons de metais pesados, flúor, proteínas e corantes de soluções aquosas, devido ao seu alto conteúdo de grupos funcionais amina e hidroxila (BANAEI et al., 2018; GONZÁLEZ et al., 2018).

O composto 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) é um importante agente de acoplamento de silano e é um agente de enxerto amplamente utilizado para promover o comportamento interfacial de inorgânicos. A modificação da quitina e quitosana com a inserção da molécula de APTES aumentaria a capacidade adsortiva de ambas, devido ao aumento da disponibilidade de grupamentos amina para reação, valorizando estes materiais e sintetizando adsorventes mais eficientes e com bom custo benefício, obtendo assim processos de adsorção mais rápidos, eficientes e baratos, além de entender os mecanismos envolvidos no melhoramento.

## 1.1 PROBLEMA

- Melhorar o potencial adsortivo da quitina e quitosana para remoção de corantes de efluentes líquidos industriais.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Geral

- Potencializar a capacidade adsortiva da quitina e quitosana através da inserção de poliaminosilanos para remoção de corante amarelo crepúsculo presente em efluentes líquidos industriais.

### 1.2.2 Específicos

- Sintetizar quitina e quitosana modificadas com APTES (3-aminopropiltriétoxissilano);
- Caracterizar os materiais adsorventes modificados e não modificados;

- Aplicar os adsorventes para remoção do corante amarelo crepúsculo em diferentes condições.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EFLUENTES LÍQUIDOS

Os centros urbanos, de um modo geral, produzem grandes quantidades de efluentes líquidos, sendo estes subdivididos em dois grupos, quanto a sua origem, em: efluentes domésticos e efluentes industriais (ARCHELA et al., 2003).

Os efluentes domésticos, como o próprio nome já sugere, são provenientes das residências, hotéis, casas de diversões, clubes, comércios e centros comerciais, de serviços, dentre outros estabelecimentos. São contaminadas, basicamente, por fezes humanas e animais, restos de alimentos, sabões e detergentes. Já os efluentes industriais são obtidos dos mais variados processos de industrialização. Esse último tem sido, historicamente, um importante fator de degradação ambiental. O descarte desses efluentes sem o devido tratamento provoca sérios problemas sanitários e ambientais (ARCHELA et al., 2003).

Os resíduos dos setores industriais são bastante diversificados no que se refere à composição química, podendo variar de compostos inorgânicos a orgânicos e podendo conter substâncias tóxicas e resistentes aos processos de tratamento convencionais (ARAÚJO et al., 2016; FLORENCIO; MALPASS, 2014).

Dentre os vários tipos de contaminantes presentes nos efluentes industriais complexos, os corantes são os predominantes. Mais de oito mil tipos de corantes quimicamente diferentes são atualmente fabricados e os maiores consumidores e, conseqüentemente, maiores produtores de rejeitos desses corantes são as indústrias de branqueamento Kraft, têxteis, curtume, indústrias de alimentos e bebidas e indústrias de papel e celulose (ANJANEYULU; CHARY; RAJ, 2005). A Tabela 1, a seguir, mostra as concentrações de cor e quantidade de efluente produzida por diversos setores industriais.

A evolução dos limites legais para o uso da água e para o descarte de efluentes tratados nos corpos d'água foram observados desde 1900. Mais de cem leis, decretos, portarias e resoluções brasileiras existem e se fazem aplicar normatizando as ações legais de estabelecimentos, indústrias e empresas perante o meio ambiente e os recursos naturais (ARAÚJO et al., 2016; FLORENCIO; MALPASS, 2014).



Tabela 1 – Concentração de cor e quantidade de efluentes gerados por alguns segmentos industriais.

<b>Indústria</b>	<b>Quantidade padrão de geração de efluentes (m<sup>3</sup>/Ton.)</b>	<b>Concentração de cor (unidades Hazen)</b>
<b>Moinho Kraft</b>	40	2100–2300
<b>Têxtil</b>	120	1100–1300
<b>Curtume</b>	28	400–500
<b>Cervejaria</b>	0.25	200–300
<b>Destilaria</b>	0.12	200–300
<b>Açúcar</b>	0.4	150–200
<b>Papel e celulose</b>	175	100–600

Fonte: (ANJANEYULU; CHARY; RAJ, 2005) adaptado pelo autor.

## 2.2 CORANTES

Os corantes são substâncias dotadas de cor utilizadas para tingir materiais diversos como tecidos, papéis, alimentos, plásticos e outros materiais de forma geral. Esse tingimento é possível pois esses compostos químicos se unem adequadamente à superfície do material dando cor (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; YAGUB et al., 2014). Essas substâncias têm sido utilizadas por seres humanos há mais de mil anos para várias aplicações, no entanto, os corantes sintéticos só foram descobertos recentemente. A produção em larga escala dos corantes se iniciou em vista ao aumento da demanda de sua utilização (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; RODRÍGUEZ-COUTO; OSMA; TOCA-HERRERA, 2009).

Atualmente, os corantes sintéticos se tornaram um ingrediente de extrema importância e amplamente utilizado. A justificativa para isso está na estrutura química dessas substâncias, uma vez que elas são naturalmente recalcitrantes, tornando sua degradação difícil, quase impossível. As moléculas dos corantes sintéticos são complexas e estáveis, devido à presença de auxocromos (composto de ligação solúvel em água; elétrons) e cromóforos (grupo de átomos fornecedores de cor), dificultando o processo de degradação por métodos simples de tratamento (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018). Eles são criados como substâncias orgânicas complexas para que possam resistir à degradação e dessa maneira para que a cor de um material tingido não desapareça facilmente (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007).

A invenção dessas substâncias resolveu o problema dos corantes naturais, em contrapartida, surgiram as questões ambientais, onde as indústrias descartavam muita água residual com corante no ambiente sem o tratamento adequado, apresentando consequências desastrosas (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados em muitas áreas da tecnologia avançada e de materiais, como comentado, no entanto, eles também podem ser utilizados no rastreamento de águas subterrâneas, para a determinação da área superficial específica de lodo ativado, esgoto e tratamento de águas residuais, dentre outras aplicações (FIELD et al., 1995; MORGAN-SAGASTUME; JIMÉNEZ; NOYOLA, 1997; YAGUB et al., 2014).

Estima-se que a produção mundial de corantes sintéticos seja de aproximadamente setecentas mil toneladas por ano (ALI et al., 2019), e que as perdas na produção giram em torno de 1–2% e na aplicação de 10–15% (ELMOUBARKI et al., 2015; FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; YAGUB et al., 2014). Estudos relatam que existem mais de cem mil corantes sintéticos disponíveis comercialmente, no entanto os corantes azo são os mais utilizados e representam mais de 70% de sua produção total. Devido isso muitos estudos têm se concentrado principalmente na remoção desses corantes das águas (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Mais informações a respeito desta classe de corantes encontra-se no item a seguir.

### 2.2.1 Classificação dos corantes

Existem diferentes formas de classificar os corantes, com base na estrutura química, cor, métodos de aplicação e carga de partículas após dissolução. No entanto, devido às complexidades da nomenclatura de cores, do sistema de estrutura química e da carga após dissolução, a classificação com base na aplicação é mais conveniente. Com base na estrutura química os principais grupos são azo ( $-N=N-$ ), carbonila ( $-C=O$ ), metano ( $-C-H-$ ), nitro ( $-N-O_2$ ) e quinoide. Para as diferentes aplicações as principais classes são ácido, básico, direto, dispersivo e reativo. Também podemos classificar os corantes com base em sua carga de partículas após a dissolução em meio aquoso em aniônicos, catiônicos e não-iônicos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; PURKAIT; DASGUPTA; DE, 2005; SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007; YAGUB et al., 2014).

Os corantes azo absorvem a luz no espectro visível devido à sua estrutura química, que é caracterizada por um ou mais grupos azo ( $-N=N-$ ). Representam a maioria (mais de três mil variedades diferentes) de todos os corantes produzidos devido à facilidade e rentabilidade da

sua síntese, a sua estabilidade e a variedade de cores disponíveis em comparação com os corantes naturais (SARATALE et al., 2011).

Dentre as principais classes no que se refere à aplicação dos corantes, os que merecem destaque são (GUARATINI; ZANONI, 2000; OLIVEIRA et al., 2003):

- Ácidos: também denominados corantes aniônicos (grupo cromóforo é um ânion), apresentam um a três grupos sulfônicos ( $\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{SO}_2\text{H}$ ) na estrutura molecular, os quais conferem um caráter ácido ao corante, e suas estruturas mais comuns são baseadas em compostos azo, antraquinona e triarilmetano;
- Básicos: possuem grupo cromóforo cátion, por isso são conhecidos como corantes catiônicos, possuem forte interação iônica com os grupos funcionais dos corantes, aminas ( $-\text{NR}^{3+}$ ) ou ( $=\text{NR}^{2+}$ ) e os sítios aniônicos no copolímero, e as estruturas mais comuns são azo, diarilmetano, triarilmetano e antraquinona;
- Diretos: também chamados de corantes substantivos, são constituídos principalmente por mais de um grupo azo (díazo, triazo e etc.) e as estruturas mais comuns são quase sempre azo corantes sulfonados;
- Reativos: são corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com um átomo de oxigênio ou nitrogênio ou enxofre de substratos e os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos cloro-triazinila e sulfato-etil-sulfonila como grupos reativos.

### **2.1.2 Efeitos tóxicos e importância da remoção dos corantes**

Os corantes possuem alta intensidade de cores e são muito visíveis até quando em poucas concentrações. Os corantes podem afetar a atividade fotossintética na vida aquática, devido à diminuição da penetração de luz, e podem ser tóxicos para alguns tipos de vida aquática, devido à presença de metais, aromáticos, etc., em sua estrutura química. Além disso, os corantes também são carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos tanto para os seres aquáticos quanto para os seres humanos. Nos humanos os danos podem ser disfunção renal, do sistema reprodutivo, fígado, cérebro até problemas no sistema nervoso central (YAGUB et al., 2014).

Os danos ambientais não se restringem apenas ao meio aquático, mas também à produtividade do solo e de quem depende desses meios direta ou indiretamente, uma vez que os efluentes contendo corantes obstruem seus poros. A água se deteriora, perdendo

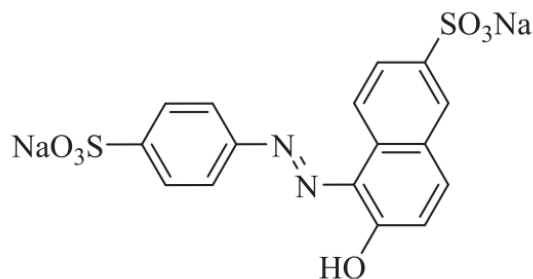
potencialmente sua qualidade, e com isso a terra que entra em contato com essa água se torna fértil para bactérias e vírus, tornando-a inadequada para uso ou consumo diário. Os animais que utilizam estas fontes sofrerão com a falta de água potável. Os aldeões e os povos indígenas que dependem apenas dos rios como fonte de água serão privados de abastecimento de água ou pior, sem saber, consumir a água contaminada e contrair problemas de saúde (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

Devido a esses efeitos tóxicos, os corantes geram muitas preocupações quanto ao seu uso. Portanto, os esforços atualmente estão concentrados em desenvolver tecnologias para remoção desses compostos de diversos tipos de águas residuais.

### 2.3 CORANTE AMARELO CREPÚSCULO

O corante amarelo crepúsculo, amarelo 6 ou E110 é um azo corante laranja derivado do petróleo. É um corante hidroxilo-mono-azo-dissulfonado (Figura 1) e é vulgarmente utilizado em produtos alimentares como sucos, refrigerantes, doces, geleias e lanches, a fim de dar-lhes uma coloração amarelo-laranja. Devido sua estrutura aromática simétrica possuem estabilidade térmica, físico-química e ótica, além de resistência à biodegradação e fotodegradação. Esse composto possui índice de cor 15985 (C.I.), massa molar de  $452.4 \text{ g mol}^{-1}$  e comprimento de onda máximo de 480 nm (ALIABADI; MAHMOODI, 2018; DOTTO; PINTO, 2011; RAJABI et al., 2015).

Figura 1 – Estrutura molecular do corante amarelo crepúsculo.



Fonte: (ALIABADI; MAHMOODI, 2018).

O amarelo crepúsculo é o mais conhecido e um dos aditivos alimentares mais utilizados. Além dos gêneros alimentícios, também podem ser encontrados em sabonetes, produtos de cabelo, hidratantes, lápis de cera, vitaminas e cápsulas medicinais. Esse corante é uma versão

sulfonada do Sudão I, um possível agente cancerígeno. Esse composto é responsável por causar efeitos alérgicos, reações em pessoas com intolerância à aspirina, resultando em vários sintomas, incluindo distúrbios gástricos, diarreia, vômitos, urticária e inchaço da pele (WAWRZKIEWICZ, 2011).

A utilização do corante amarelo crepúsculo deve ser estritamente controlado devido a seus muitos efeitos nocivos à saúde. Estudos recentes indicam que a ingestão excessiva desse corante diminui significativamente o peso da glândula timo, altera a porcentagem de monócitos e altera os parâmetros reprodutivos e neuro-comportamentais (ARVAND; ZEINOLABEDINPOUR, 2019).

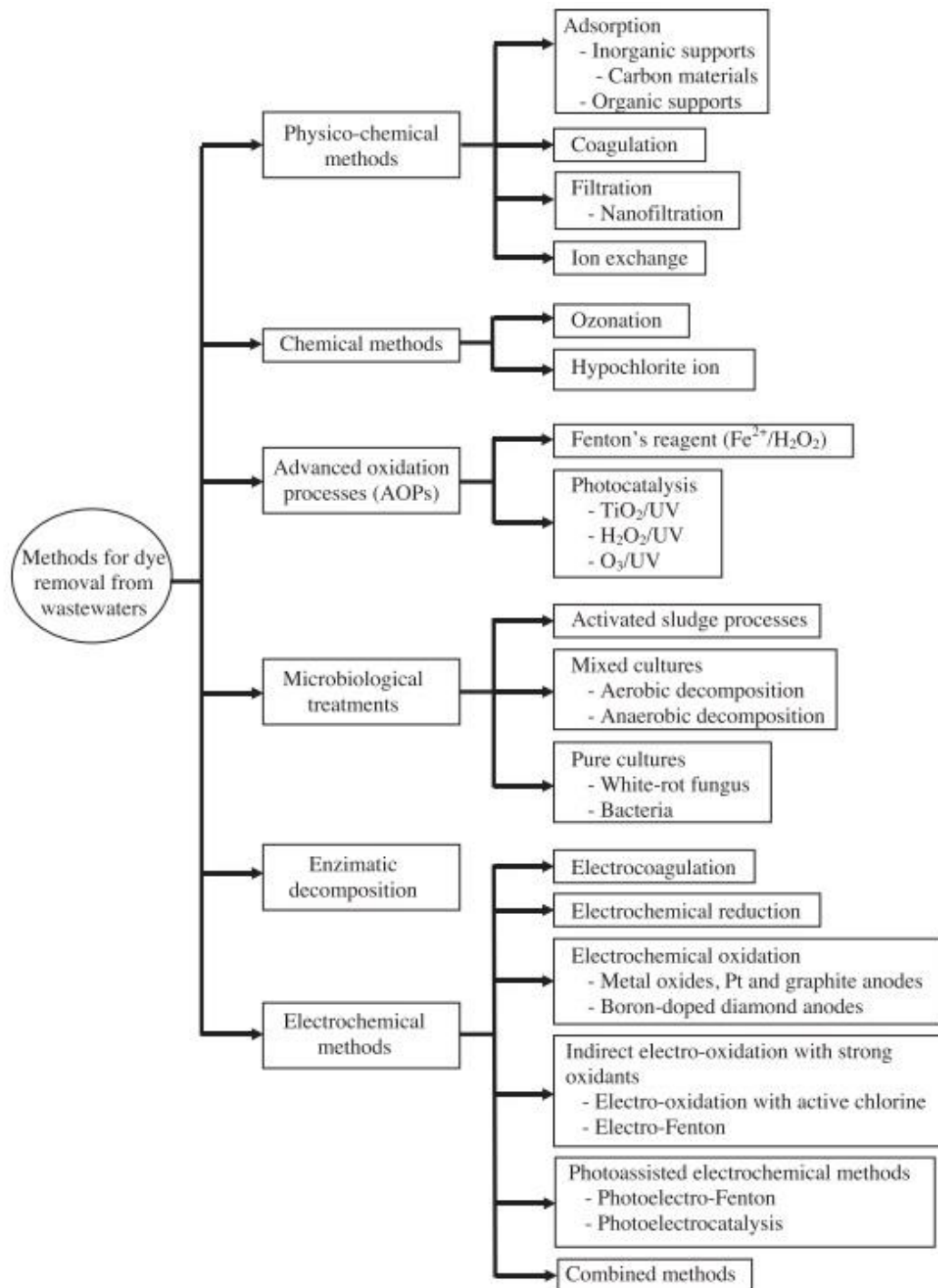
## 2.4 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE CORANTES

Após o estabelecimento dos limites padrões toleráveis para corantes em efluentes líquidos, foram realizadas melhorias e estudados novos métodos mais eficazes para remoção desses corantes, tais como leitos de filtro de degradação e processos de lodo ativado.

Inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas para encontrar o método ideal de remoção de corantes, para que os efluentes líquidos possam ser recuperados e reutilizados. Os métodos existentes de remoção de corantes podem ser separados em três grandes categorias a saber, biológico, químico e físico, no entanto estas categorias podem ser subdivididas, como mostra na Figura 2, a seguir. Embora muitos métodos de remoção de corantes tenham sido pesquisados nos últimos 30 anos, apenas alguns estão sendo realmente implementados pelas indústrias, devido às limitações colocadas pela maioria dos métodos (NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011).

A Figura 2 resume as principais tecnologias de tratamento de efluentes com corantes, classificadas como processos físico-químicos, químicos, oxidação avançada, biológicos e eletroquímicos. Os mecanismos para remoção de cor envolvem a separação física dos corantes, quebra dos corantes e descoloração por adsorção ou biodegradação (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; ROBINSON et al., 2001).

Figura 2 – Principais métodos utilizados para remoção de corantes orgânicos de efluentes líquidos.

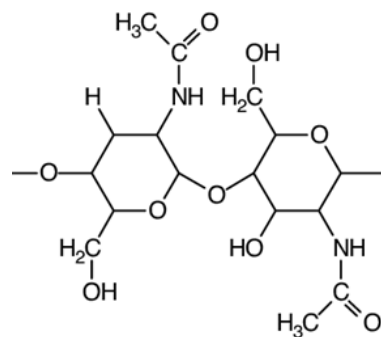


Fonte: (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUTLE, 2015).

## 2.5 QUITINA

A quitina é um homopolímero linear composto por monômeros de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose ligado por ligações glicosídicas  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) (Figura 3). É um material semicristalino e, dependendo do organismo em que ocorre e da função que desempenha, suas cadeias adotam diferentes arranjos no estado sólido, podendo ser:  $\alpha$ -quitina,  $\beta$ -quitina ou  $\gamma$ -quitina (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017).

Figura 3 – Estrutura química da quitina.



Fonte: (CHUDHURI et al., 2013).

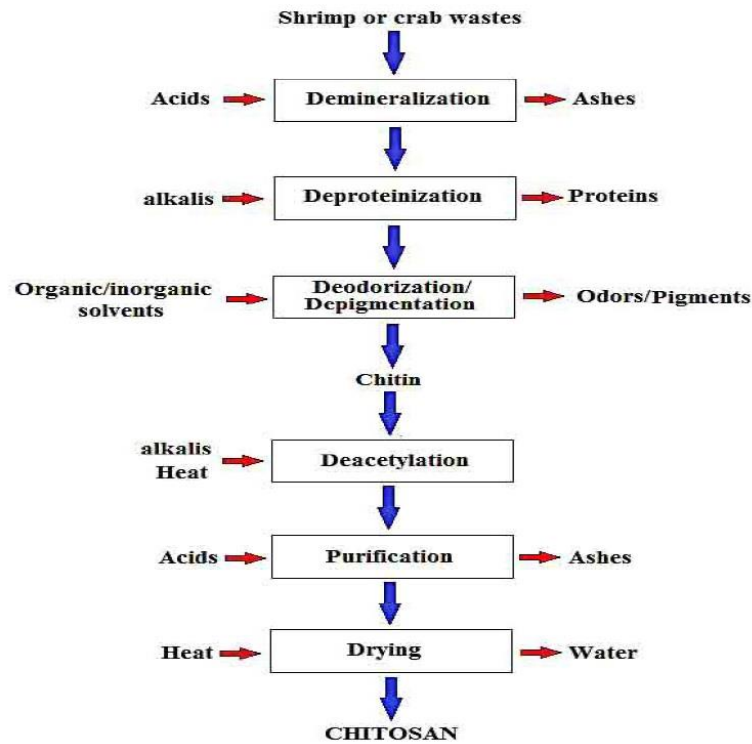
A quitina é um biopolímero natural derivado de vários animais marinhos, insetos e microrganismos. Esse biopolímero está presente no exoesqueleto de insetos, aranhas e crustáceos, incluindo camarões, caranguejos, lagostins, lagostas, *krills* e peixes ósseos, na parede celular de alguns fungos, como os ascomicetos, zigomicetos, basidiomicetos e deuteromicetos, e em algas, como as diatomáceas. É um polissacarídeo altamente rico em nitrogênio. Apesar da difícil conversão em bioprodutos, os grupos hidroxila primário, secundário e os grupo amina primário permitem várias modificações químicas, dependendo da aplicação desejada (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017; NATARAJ et al., 2018).

A quitina é o segundo polissacarídeo natural mais abundante, atrás da celulose, e possui taxa de reposição duas vezes maior que a celulose (KUMAR, 2000; RINAUDO, 2006).

A produção industrial de quitina a partir dos resíduos da indústria pesqueira é uma atividade econômica bem estabelecida, voltada principalmente para a produção de quitosana. Como as principais fontes industriais de produção de quitina são as cascas de camarões e carapaças de caranguejos, a grande maioria das indústrias produz  $\alpha$ -quitina, enquanto muito poucas produzem e comercializam  $\beta$ -quitina, geralmente extraída de canetas de lula (DOTTO;

CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017). O processo de obtenção convencional da quitina e quitosana podem ser vistos na Figura 4.

Figura 4 – Processo convencional de obtenção da quitina e quitosana.



Fonte: (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017).

Devido à sua solubilidade limitada, a quitina é aplicada principalmente no estado sólido, como nos processos de adsorção destinados a remover poluentes, como íons metálicos e corantes, de efluentes industriais, mesmo apresentando propriedades relacionadas a baixas capacidades adsorptivas (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017).

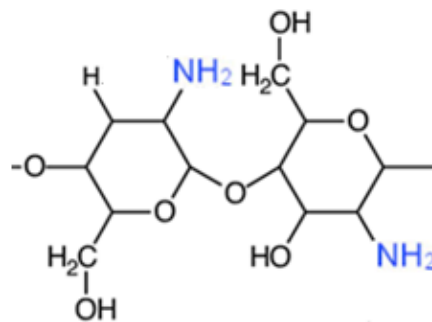
## 2.6 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero policatiônico composto de 2-acetamido-2-desoxi- $\beta$ -D-glucopiranosose e resíduos de 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose (Figura 5). Os grupos amina ( $\text{NH}_2$ ) e hidroxila ( $\text{OH}$ ) presentes em sua estrutura são os principais responsáveis por suas propriedades e potencial de aplicação (KURITA; SANNAN; IWAKURA, 1977; PONTONI; FABBRICINO, 2012).



Industrialmente, a quitosana é obtida das cascas de camarão e caranguejo, resíduos das indústrias de frutos do mar. Primeiro, os resíduos de crustáceos são submetidos a etapas de desmineralização, desproteíntização, desodorização e secagem, obtendo a quitina. Em seguida, a quitina é desacetilada, purificada e seca para obter quitosana, sendo um processo economicamente viável. A Figura 4 mostra o processo de obtenção da quitina e posteriormente da quitosana por processo convencional (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017).

Figura 5 – Estrutura química da quitosana.



Fonte: (CHUDHURI et al., 2013).

Hoje em dia, a quitosana é produzida comercialmente no Japão, Índia, China, Itália, Canadá, Chile, Polônia, Noruega, EUA e Brasil. As suas características estão intimamente ligadas à fonte e processo de obtenção da mesma, sendo fundamental o conhecimento e controle dessas características, uma vez que elas afetam as propriedades e aplicações do biopolímero. As características que definem a qualidade e potencial aplicação da quitosana são o peso molecular, grau de desacetilação, cristalinidade, área superficial e tamanho de partícula (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017).

O peso molecular é uma característica associada ao número de monômeros. Essa característica está associada às propriedades (viscosidade e solubilidade) e aplicações da quitosana. Em geral, a quitosana o peso molecular da quitosana varia de 20 a 1200 kDa, podendo ser classificada como quitosana de baixo, médio e alto peso molecular (KUMAR, 2000).

O grau de desacetilação está relacionado com as unidades monoméricas da estrutura. Em geral, quando o percentual de unidades de 2-amino-2-desoxi-β-D-glucopiranosose atinge 50% ou mais, o polímero torna-se solúvel em meio ácido aquoso e é considerado quitosana (KUMAR, 2000; RINAUDO, 2006).

A cristalinidade é uma característica que representa a razão entre as frações cristalinas e amorfas do material, e é de suma importância, uma vez que afeta as propriedades de inchamento, porosidade, hidratação e sorção. Essa característica está associada ao grau de desacetilação, onde quanto maior este último menor a cristalinidade da quitosana. No estado sólido, a quitosana é um produto semicristalino e pode apresentar polimorfismo (CRINI; BADOT, 2008; KUMIRSKA et al., 2010; RINAUDO, 2006).

A área superficial e o tamanho de partículas são características relacionadas a porosidade, volume de poros, diâmetro de poros e área de contato da partícula. O conhecimento dessas propriedades é importante uma vez que para a maioria das aplicações são necessários locais acessíveis e uma estrutura porosa maior. A quitosana em pó ou flocos tem baixa área superficial (menor que  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sendo materiais não porosos e, no geral, as partículas utilizadas são menores que 1 mm (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017).

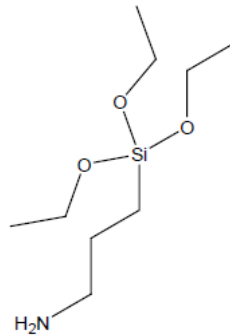
Outro ponto crucial e determinante da qualidade e aplicação da quitosana são as suas boas propriedades. Possui boa solubilidade, caráter policatiônico, formadora de filme, antimicrobiana, biocompatível e atóxica (DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017).

### 2.7 3-AMINOPROPILTRIETOXISILANO (APTES)

O 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) é um composto formado por monômeros de 1-propanamina,3-(triéthoxysilyl) (Figura 6). O uso comercial deste material é vasto e incluem várias aplicações como agentes de acoplamento e adesão. Uma pequena porcentagem deste material pode ser encontrada em selantes e revestimentos. Em algumas aplicações, o APTES é usado como um reticulador; estes níveis de uso são mais altos e pode aproximar de 3 a 5% (SIDS INITIAL ASSESSMENT REPORT, 2003).

Esse composto é um organossilício catiônico terminado em amina com um grupo funcional hidrofílico ( $\text{NH}_2$ ) utilizado para como agente de enxerto e acoplamento, com o intuito de aumentar os grupos amino na superfície dos materiais, bem como aumentar a cacionalidade e a capacidade de adsorção (VAKILI et al., 2015).

Figura 6 – Estrutura molecular do APTES.



Fonte: (SIDS INITIAL ASSESSMENT REPORT, 2003)

## 2.8 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo ao qual ocorre acúmulo de uma substância na interface entre duas fases (interface líquido–sólido ou interface gás–sólido). A substância que se acumula na interface é chamada de adsorbato e o sólido no qual ocorre a adsorção é o adsorvente (KOUMANOVA; ALLEN, 2005; YAGUB et al., 2014).

Este processo pode ser classificado em dois tipos, sorção química e sorção física, de acordo com sua natureza. A adsorção química ou quimissorção ocorre quando a fortes associações químicas entre moléculas ou íons do adsorbato e a superfície do adsorvente, ocorrendo geralmente devido à troca de elétrons, tornando-o um processo praticamente irreversível. Já a adsorção física ou fisissorção é caracterizada por ligações intra-particulares fracas de van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente e, portanto, reversível na maioria dos casos (ALLEN; KOUMANOVA, 2005; CRINI, 2006; YAGUB et al., 2014). A

Tabela 2, a seguir, fornece as principais características e diferenças dos processos de quimi e fisissorção.

Esse processo fornece uma boa alternativa para o tratamento de águas contaminadas, especialmente se o adsorvente é um material barato e não requer uma etapa adicional de pré-tratamento antes de sua aplicação. As técnicas de adsorção são amplamente usadas para remover certas classes de contaminantes químicos das águas. Elas foram desenvolvidas para serem superiores às outras técnicas em termos de flexibilidade, simplicidade, custo inicial e facilidade de operação. Vale ressaltar também que a adsorção não produz substâncias nocivas (ALLEN; KOUMANOVA, 2005; YAGUB et al., 2014).

Dentre os materiais mais utilizados para adsorção destacam-se o carvão ativado, as peneiras moleculares, os adsorventes poliméricos e alguns outros materiais de baixo custo. De uma forma geral, o principal requisito para um processo econômico de separação é um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade de adsorção e extensa vida útil. A maioria dos processos de adsorção depende da seletividade e do equilíbrio (QIU et al., 2009).

Tabela 2 – Características dos tipos de adsorção.

<b>Adsorção Química</b>	<b>Adsorção Física</b>
Altamente específica	Não específica
Localizada	Não localizada
Elevado calor de adsorção	Baixo calor de adsorção
Somente monocamada	Monocamada ou multicamada
Pode envolver dissociação de espécies adsorvidas	Não há dissociação
Instantânea, ativada, irreversível	Lenta ou rápida, não ativada, reversível
Há transferência de elétrons	Não há transferência de elétrons

Fonte: (RUTHVEN, 2008) adaptado pelo autor.

### **2.8.1 Fatores que influenciam a adsorção**

A eficiência do processo adsorptivo está intimamente ligada às características do adsorvente e às variáveis de processo propriamente dito. No que se refere às características do adsorvente os fatores associados são a área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro dos poros, e os fatores relacionados ao processo são a temperatura, pH, massa de adsorvente e tempo de contato (ALLEN; KOUMANOVA, 2005; CRINI, 2006).

Os aspectos termodinâmicos e cinéticos podem ser utilizados para determinar o desempenho e mecanismos envolvidos no processo. Com exceção da capacidade de adsorção, o desempenho cinético de um dado adsorvente também é de grande importância para a aplicação piloto. A partir da análise cinética, pode-se estabelecer a taxa de adsorção de soluto, que determina o tempo de residência necessário para completar a reação de adsorção. Além disso, pode-se conhecer a escala de um aparelho de adsorção baseado na informação cinética. De um modo geral, a cinética de adsorção é a base para determinar o desempenho do leito fixo ou de qualquer outro sistema de fluxo (QIU et al., 2009).

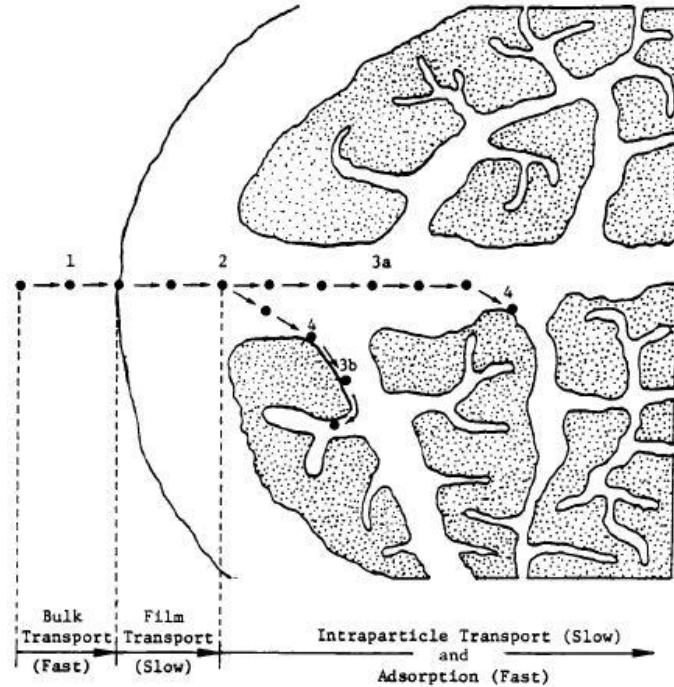
### 2.8.2 Cinética de adsorção

Nas últimas décadas, vários modelos matemáticos estão sendo propostos para descrever os dados experimentais de adsorção, sendo que para a escolha do modelo que melhor se ajuste aos dados deve-se levar em consideração a natureza do processo adsorptivo. Geralmente eles podem ser classificados como modelos de reação de adsorção e modelos de difusão de adsorção. Ambos os tipos são aplicados para descrever o processo cinético de adsorção, no entanto, eles são bastante diferentes quanto suas naturezas (QIU et al., 2009).

Os modelos de difusão de adsorção são sempre construídos com base em três etapas consecutivas: (1) difusão da partícula através do filme líquido em torno do adsorvente, difusão externa ou difusão no filme; (2) difusão no líquido contido nos poros e/ou ao longo das paredes dos poros, chamado de difusão interna ou difusão intra-partícula; e (3) adsorção e dessorção entre o adsorbato e os sítios ativos, ou seja, ação em massa. Já os modelos de reação de adsorção são baseados em todo o processo de adsorção, sem considerar estes passos mencionados acima (QIU et al., 2009). Vale ressaltar que antes do processo adsorptivo propriamente dito ocorre o transporte no seio da solução (bulk transport), que envolve o movimento do adsorbato através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido, porém esta etapa não participa efetivamente da construção dos modelos cinéticos (WEBER; SMITH, 1986). A Figura 7 ilustra as etapas de transporte do adsorvente em um processo adsorptivo.

Os mecanismos de controle do processo de adsorção, como a reação química, o controle de difusão ou coeficiente de transferência de massa, são usados para determinar os modelos cinéticos que melhor se ajustam aos dados experimentais. A cinética de adsorção de corantes em materiais adsorventes pode ser considerada pré-requisito para a escolha das melhores condições de operação para o processo. O estudo desse parâmetro demonstra como a taxa de adsorção de soluto controla o tempo de permanência do adsorbato na interface da solução. Essa taxa é mais importante quando se projeta o sistema de adsorção e pode ser calculada a partir do estudo cinético. Assim, a cinética do corante aniônico e catiônico sobre vários materiais adsorventes é analisada usando os diferentes modelos cinéticos, entre eles o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral (YAGUB et al., 2014).

Figura 7 – Etapas do transporte do adsorbato em um processo adsortivo.



Fonte: (WEBER; SMITH, 1986).

### 2.8.2.1 Modelo de Pseudo-primeira Ordem

Em 1898, Lagergren lançou mão de uma equação da velocidade, sendo um modelo matemático de primeira ordem desenvolvido para a adsorção em sistemas líquidos-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. Essa equação, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem, é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas (ANDIA, 2009), e está descrita na Equação (1).

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

onde  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min).

### 2.8.2.2 Modelo de Pseudo–segunda Ordem

O modelo de pseudo–segunda ordem baseia–se na capacidade de adsorção ( $q$ ) do adsorvente e prediz o comportamento sobre toda a faixa de tempo de contato. Esse modelo assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis e que a natureza do processo é química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorbato (ANDIA, 2009; HO; MCKAY, 1998). Esse modelo está descrito na Equação (2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2)$$

onde  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo–segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ),  $q_2$  é correspondente à quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a quantidade adsorvida no instante de tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 2.8.2.3 Modelo de Ordem Geral

Na sua forma mais simples, o modelo de ordem geral é baseado nas equações diferenciais que descrevem a transferência de portadoras de carga entre um único estado de aprisionamento, a banda de condução e uma recombinação única (YOSSIAN; HOROWITZ, 1997). O modelo de ordem geral, com os devidos tratamentos matemáticos, é descrito na Equação (3).

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{[k_n q_n^{n-1} t(n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad (3)$$

onde  $q_t$  é a quantidade adsorvida no instante de tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_n$  o valor teórico da capacidade adsortiva ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_n$  a taxa constante do modelo de ordem geral ( $\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$ ).

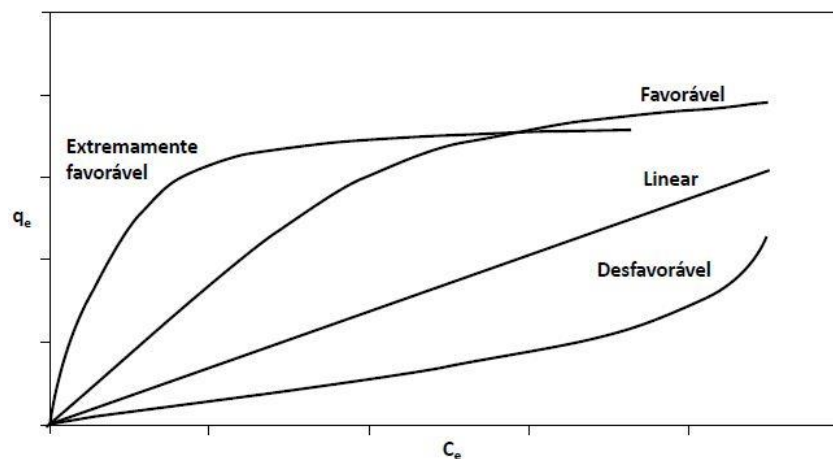
De modo geral, esse modelo foi proposto a partir da necessidade da predição dos dados adsorptivos que não se enquadravam em nenhum dos outros modelos. Devido isso, esse modelo une os princípios dos modelos de pseudo–primeira e pseudo–segunda ordens.

### 2.8.3 Equilíbrio de adsorção

A adsorção ocorre até que o equilíbrio entre adsorbato/adsorvente seja alcançado, ou seja, quando o adsorbato entra em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso/gasoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse momento é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. Considerando que este fenômeno ocorra na mesma temperatura, o equilíbrio de adsorção é representado pelas curvas de isoterma de adsorção, que ilustram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (DO NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas de adsorção, quantificam a eficiência do processo de adsorção, sendo capaz de prever a quantidade de adsorvente necessária para a retirada total ou parcial de adsorbato de um meio a temperaturas constantes (KUMAR; RAMAMURTHI; SIVANESAN, 2005; NUNES, 2009). Os gráficos das isotermas podem se apresentar de diversas maneiras, e partir delas que pode-se determinar os mecanismos de adsorção envolvidos. A Figura 8 mostra as formas possíveis que as isotermas podem obter.

Figura 8 – Formas características possíveis das isotermas.



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

Com intuito de se criar condições mais favoráveis a um processo de adsorção para eliminação de corantes de águas residuais, é fundamental estabelecer a correlação mais



apropriada para a curva de equilíbrio. Para uma predição confiável dos parâmetros de adsorção e a comparação quantitativa do comportamento da adsorção em diferentes sistemas é indispensável uma descrição matemática exata da capacidade de adsorção (GIMBERT et al., 2008).

Existem diversos modelos isotérmicos, dentre eles pode-se destacar os modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.

### 2.8.3.1 *Isoterma de Langmuir*

No modelo isotérmico de Langmuir é estabelecido que o adsorvente possui um número definido de sítios homogêneos e energeticamente idênticos, além de prever a formação de uma monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio ativo do adsorvente, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local, tendo assim, uma capacidade finita de adsorver determinada substância (DO NASCIMENTO et al., 2014; ELMOUBARKI et al., 2015; LEITE et al., 2017). A forma geral do modelo proposto por Langmuir é mostrado na Equação (4), a seguir.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_{\max}$  a capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de interação adsorbato/adsorvente (adimensional).

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir são os graus de desenvolvimento do processo de adsorção,  $R_L$  (graus de liberdade ou fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_m$  e  $K_L$ . O valor de  $R_L$  é obtido através da equação (5), mostrada abaixo.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

A partir do valor de  $R_L$  obtido, pode-se obter informações a respeito da natureza da reação. Se o valor de  $R_L$  for maior que um a isoterma é do tipo desfavorável (soluto prefere a

fase líquida à sólida), igual a um é do tipo linear (e irreversível) e valor entre zero e um é do tipo favorável (adsorbato prefere a fase sólida à líquida) (MOURA et al., 2016).

### 2.8.3.2 *Isoterma de Freundlich*

O modelo isotérmico de Freundlich (FREUNDLICH, 1931) é uma equação empírica que considera a existência da formação de múltiplas camadas do adsorvente, defende que não existe uma homogeneidade em toda a superfície do adsorvente e assume que a adsorção ocorre em locais com diferentes energias de adsorção, além de não prever a saturação da superfície (TAVARES et al., 2003). É um modelo alternativo proposto por Langmuir e é dado pela Equação (6).

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

onde  $K_F$  é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $n_F$  a constante relacionada com a heterogeneidade da energia do sistema e do tamanho da molécula adsorvida e  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

### 2.8.3.3 *Isoterma de Liu*

O modelo isotérmico de Liu possui os mesmos princípios e aplicações do modelo de equilíbrio isotérmico de Sips. É outro modelo empírico para a representação de equilíbrio dos dados experimentais de adsorção. É uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Esse modelo pode ser estendido para descrever os dados de equilíbrio de adsorção multicomponente (AL-ASHEH et al., 2000). O modelo de Lu está representado abaixo (Equação (7)).

$$q_e = \frac{Q_{\max} (K_g C_e)^{n_L}}{1 + (K_g C_e)^{n_L}} \quad (7)$$

onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_{\max}$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_g$  é a constante de equilíbrio de Liu (adimensional) e  $n_L$  é o expoente adimensional de Liu.

### 2.8.4 Termodinâmica de adsorção

Em um processo adsorptivo os parâmetros termodinâmicos são um dos critérios mais importantes para a definição da viabilidade do uso de um determinado material como adsorvente, além de permitir determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato (DE OLIVEIRA, 2009; OLIVEIRA et al., 2014).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização da natureza do processo de adsorção (fisissorção ou quimissorção) sendo que, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) está relacionada à espontaneidade do processo e se o processo global de adsorção apresentar uma variação de energia livre de Gibbs negativa, ele é termodinamicamente favorável, ou seja, a adsorção é espontânea e, portanto, viável. Quando o  $\Delta G^\circ$  é superior a zero, há absorção de energia e as reações não são espontâneas quando  $\Delta G^\circ$ , a quantidade dos produtos e dos reagentes é a mesma (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Outros fatores são a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ). O primeiro indica se o processo é endotérmico ou exotérmico e o segundo está relacionado com a ordem do sistema após o processo de adsorção. Além disso, a entalpia fornece dados sobre a natureza do processo, evidenciando se a adsorção é física ou química (DE OLIVEIRA, 2009).

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) é a diferença entre a variação da entalpia e a variação da entropia, a uma temperatura constante, sendo estas últimas determinadas conforme as Equações (8)(9), a seguir (DOTTO; PINTO, 2011; SARI et al., 2007).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

onde  $\Delta G^\circ$  é a energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$  é a variação da entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta S^\circ$  é a variação da entropia ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), T a temperatura (K),  $\rho$  a densidade da solução ( $\text{g L}^{-1}$ ),  $K_e$  a constante termodinâmica ( $\text{L g}^{-1}$ ) e R a constante universal igual a  $8.31 \times 10^{-3}$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

### **3 RESULTADOS**

#### **3.1 ARTIGO: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOPOLYMERS FUNCTIONALIZED WITH APTES (3-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE) FOR THE ADSORPTION OF SUNSET YELLOW DYE**

##### **Highlights**

- Chitin and chitosan were functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane);
- Modified and unmodified materials were used for sunset yellow dye adsorption;
- APTES functionalized chitosan presented more than 99% of dye removal;
- Functionalization provided a faster adsorption rate.

**Synthesis and characterization of biopolymers functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) for the adsorption of sunset yellow dye**

Victor V. C. Lima<sup>1</sup>, Fabíola B. Dalla Nora<sup>1</sup>, Enrique C. Peres<sup>1</sup>, Glaydson S. Reis<sup>2</sup>,  
Éder C. Lima<sup>2</sup>, Guilherme L. Dotto<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000  
Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento  
Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, 91501–970, Porto Alegre, RS, Brazil.

Victor Veríssimo Cardoso Lima e-mail address: victorverissimocl@gmail.com

Fabíola Balzan Dalla Nora e-mail address: fabiolabalzan@gmail.com

Enrique Chaves Peres e-mail address: enrique@san.uri.br

Glaydson Simões dos Reis E-mail address: glaydson.simoes@ufrgs.br

Éder Cláudio Lima E-mail address: profederlima@gmail.com

Guilherme Luiz Dotto\* e-mail address: guilherme\_dotto@yahoo.com.br

\*Corresponding author: UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil. E-mail address: guilherme\_dotto@yahoo.com.br

## Abstract

The biopolymers chitin (CTN) and chitosan (CTS) were functionalized with APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) in order to enhance its adsorption potential for sunset yellow dye (SYD). The functionalization was proved by several techniques like FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, SEM (Scanning Electron Microscopy) and EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). The insertion of APTES in the biopolymers has improved the adsorption properties of both, CTN and CTS. The best performance was obtained using CTS functionalized with APTES (CTS-AP), at pH of 4.0, where, more than 99% of the SYD was removed from the solution. Adsorption of SYD on CTS-AP and CTS followed the n-order kinetic model, being that, the use of CTS-AP provided a much faster rate. Freundlich model has better described the isotherms of SYD adsorption on CTS-AP and CTS. An endothermic and physical adsorption was verified. The maximum adsorption capacities were 27 and 40 mg g<sup>-1</sup> for CTS and CTS-AP, respectively. The functionalization of CTS with APTES was able to improve the adsorption capacity. However, the main role of the functionalization was provides a faster adsorption rate, decreasing in 50% the equilibrium time.

**Keywords:** chitin; chitosan; fast adsorption; functionalization; silanes.

## 1. Introduction

The contamination of water by dyes from industrial wastes (textiles, paper, leather, printing, pharmaceutical, rubber, pesticide, varnish, petrochemical, electroplating, food, cosmetics, plastic, etc.) has becoming a serious environmental problem due to toxicity, carcinogenicity and mutagenicity of these substances [1–3]. Among the most commonly used

dyes in the industries are those of the azo class, where the dye sunset yellow fits [1,4]. Sunset yellow is a synthetic hydroxymonoazodisulfonate dye derived from petroleum, widely used in most food products, including juices, soft drinks, candies, jellies and salty snacks, to give yellow–orange coloring [4]. Synthetic dyes have high thermal, physicochemical and optical stability, as well as photo–resistance and biodegradation due to their symmetrical aromatic structures, which make them relatively complex to be removed. Due to this it is seen the necessity of the improvement or development of techniques for efficient and low cost removal of these substances [5,6].

Adsorption is considered to be one of the best methods for removal of contaminants from wastewater, due to the ease and low cost of the operation, compared to other processes, besides chemical insensibility [2,7]. In this process, various materials are used, such as zeolites, activated charcoal, clays, chitin and chitosan. The biopolymers chitin and chitosan are of great interest due to their desirable characteristics for the adsorption process [2,8]. Chitin is a natural polysaccharide present in the cell wall of invertebrates, insects, among others, being a polymer of glucose linked to an acetamide group. Already, the chitosan is a product of the deacetylation of chitin, having amine and hydroxyl groups. Together, they are the most abundant biopolymers in nature [1,9,10]. Characteristics such as non–toxicity, hydrophilicity, biocompatibility, biodegradability, antibacterial action and low cost, lead to a range of applications of these materials in the most varied areas [1].

Studies report that the use of chitin in the adsorption allows working at low pressures, but in general, its adsorptive capacity is low, due to its poor porous structure. Chitosan in turn, is an excellent adsorbent for the removal of heavy metal ions, fluorine, proteins and dyes from aqueous solutions, because to its high content of amine and hydroxyl functional groups for interaction [1,11]. The use of chitin and chitosan has also drawbacks (dissolution for chitosan, poor porous structure, low chemical and mechanical stability), mainly when these biopolymers

are applied in raw form [7]. Consequently, several modifications can be performed to improve their adsorbent properties [2,7–13]. An interesting alternative to modify these biopolymers is the insertion of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in the polymeric chains. The 3-aminopropyltriethoxysilane compound is an important silane coupling agent and a wall agent. We believe that the modification of chitin and chitosan with the insertion of the 3-aminopropyltriethoxysilane molecule would increase the adsorptive capacity of both materials, because of the increased availability of amine groups for interaction.

The present study aims to improve the adsorptive characteristics of chitin and chitosan by the functionalization with APTES. Raw and functionalized adsorbents were prepared and characterized from the techniques of FTIR, XRD, BET, BJH, SEM and EDS. The improvement in the adsorptive potential of CTN and CTS was evaluated by the adsorption of SYD. Effects of pH, adsorbent dosage, contact time and temperature were evaluated. Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic data were also evaluated.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and reagents

Sunset Yellow dye (SYD) (**Fig. S1**, supplementary material) was used as adsorbate (color index 15985, molar mass  $452.37 \text{ g mol}^{-1}$ ) (Quatro Rodas, Brazil). Initially, a stock solution of  $1 \text{ g L}^{-1}$  was prepared and stored in amber flasks. The working solutions were prepared from sequential dilutions of the stock solution in distilled water.

Chitin powder (CTN) with particle size ranging from 1 to 5 mm and chitosan powder (CTS) ( $85 \pm 1\%$  deacetylation degree,  $150 \pm 3 \text{ kDa}$  molecular weight) with particle size of  $72 \pm 3 \text{ }\mu\text{m}$  were produced from shrimp (*P. brasiliensis*) wastes [12].



Ethanol for analysis ( $C_2H_6O$ ) was from Merck (Brazil) while 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES, 98%) and ammonia ( $NH_4OH$ , 28–30% v/v) were furnished by Sigma–Aldrich (Brazil).

## *2.2. Synthesis and characterization of chitin and chitosan modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)*

The functionalized adsorbents were synthesized using  $NH_4OH$  as a basic catalyst for the hydrolysis of APTES at pH 10–11. 5 g of the biopolymers (CTN or CTS) were dispersed in 50 mL of ethanol and ammonia solution (100  $\mu$ L). Then, 2.5 g of APTES was inserted in this solution of the ethanol and ammonia. The mixture was stirred (300 rpm) (Sigma 6–16, Osterode am Harz, Germany) under reflux for 24 h at 348 K. This procedure allows producing hybrids of chitin/chitosan and silicate material through a one–step method, CTN–AP and CTS–AP. The addition of ammonia solution to the mixture leads to the fast hydrolysis and polymerization of APTES mixed with the biopolymers. Subsequently, the products were dried at 343 K for 16 h, in a furnace (Quimis, Q.318.24, Brazil) [13].

All biopolymeric materials (CTN, CTS, CTN–AP and CTS–AP) were analyzed through scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy dispersive spectroscopy system (EDS) (Jeol, JSM–6010, Japan) for semi–quantitative surface morphologies analysis, with images arranged at 20 kV [14].  $N_2$  at cryogenic temperature and Brunauer Emmett Teller (BET) method provided the specific surface area ( $S_{BET}$ ), size and volume of pores (BJH) (Micromeritics, ASAP 2020, USA) [15]. X–Ray diffractometry (XRD) (Rigaku, Miniflex 300, Japan) performed between  $5.00^\circ$  and  $99.98^\circ$ , at  $3.6^\circ \text{ min}^{-1}$ , with  $Cu-K\alpha$  as source, allowed to evaluate crystalline structure [16]. The functional groups present on surfaces of the samples were studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Shimadzu, IR Prestige 2,

Japan) [17]. All these characterizations were also employed to prove the functionalization of CTN and CTS with APTES.

### *2.3. Experiments for sunset yellow dye (SYD) adsorption*

Concerning the experimental part, SYD adsorption on CTN, CTS, CTN–AP and CTS–AP was carried out in triplicate, in a finite batch system with 25 mL of dye solution and stirring of 120 rpm. For this purpose a thermostatic shaker was used (Nova, NI 1266, Brazil). After each assay, the adsorbent particles were pulled apart from solution by centrifugation. A spectrophotometer (Kasvani IL–226I–NM–BI) was used to quantify SYD concentration (480 nm) remaining in solution. Then, using a simple global mass balance, it was possible to evaluate adsorption efficiency based on removal percentage (R, %), equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ , mg g<sup>-1</sup>) and adsorption capacity at any time ( $q_t$ , mg g<sup>-1</sup>).

It were evaluated the effects of adsorbent dosage and pH. Also, kinetic and equilibrium curves were constructed. The adsorbent dosage was evaluated for all materials, in the range from 0.5 to 1.5 g L<sup>-1</sup>, at 298 K, normal pH of the solution and initial SYD concentration of 50 mg L<sup>-1</sup>. The pH influence was evaluated from 2 to 10, using 1.5 g L<sup>-1</sup> of CTS or CTS–AP adsorbents, at 298 K and initial SYD concentration of 50 mg L<sup>-1</sup>. Kinetic curves were constructed using 1.5 g L<sup>-1</sup> of CTS or CTS–AP adsorbents, at 298 K, pH of 4.0, initial SYD concentration of 50 mg L<sup>-1</sup>, ranging the contact time from 0 to 120 min. Isotherm curves were obtained from 298 to 318 K, using 1.5 g L<sup>-1</sup> of CTS or CTS–AP adsorbents, at pH of 4.0, with initial SYD concentration ranging from 0 to 500 mg L<sup>-1</sup>.

#### 2.4. Mathematical evaluation of the adsorption process

The SYD adsorption onto CTS–AP was studied using kinetic, equilibrium and thermodynamic concepts. Kinetics was evaluated by pseudo–first order, pseudo–second order and general order models. Equilibrium was analyzed by Langmuir, Freundlich and Liu models. Thermodynamic parameters were found by the equilibrium constant and Van't Hoff plot. Calculations were realized using Statistica 9.1 (StatSoft Inc.). The fit quality was assessed through a series of statistical indicators. Detailed information about all these calculations can be found in supplementary file and literature [17–22].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of materials adsorbents

Fig. 1 shows the FTIR spectra of CTN and CTN–AP. The spectrum of CTN exhibits the following bands: The axial stretching vibration bands of O–H groups in 3435 and 3438  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  OH; phenolic OH and aliphatic OH) and asymmetrical and symmetrical stretching N–H in 3292 and 3100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  NH; aliphatic amide). The bands 2934, 2929 and 2886  $\text{cm}^{-1}$  are asymmetrical stretching's of C–H<sub>x</sub> ( $\nu_{as}$  CH<sub>2</sub> and  $\nu_{as}$  CH<sub>3</sub>); The band 1658  $\text{cm}^{-1}$  corresponding at axial stretching of C–O ( $\nu$  CO; amide I); The band of 1554  $\text{cm}^{-1}$  is associated with the axial stretching of C–N bending ( $\delta_s$  CN; amide II); The axial stretching vibration of C–C the aromatic skeleton can be observed in the band 1411  $\text{cm}^{-1}$ ; The bands 1326, 1165, 1121, 1110, 1065 and 1018  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the axial stretching vibration of C–O, C–O (H), C–O (Ar) bonds of phenolic groups, as well as etheric bonds, which are important factors in connection of elements in the analyzed biopolymer; The bands 1383 and 950  $\text{cm}^{-1}$  represented bending vibration of C–

$H_x$  [18–21]. In the CTN–AP spectrum, it was observed that there was no significant difference compared to the CTN spectrum, with the same bands and, consequently, the same functional groups in both materials, however, it was observed that the intensities differ in some bands, such as those referring to the OH group, in the spectrum of CTN–AP, it moves to 3449 and 3434  $\text{cm}^{-1}$ , being able to indicate differentiation in the number of groups, as for example amino propyl [22], coming from APTES. The results obtained for CTN were convergent to those found by [18], evaluating  $\alpha$ -chitin powder from the crab carapace, and similar those obtained by [19], evaluating chitins from different origins. The values obtained by [20], working with shrimp, king crab, crab, lobster and squid skeleton, were also close to those obtained in this study. The stretching characteristic bands of Si–OH and Si–O occur between 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  and 955–835  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, [21] which may have been superimposed by the O–H and C–O bands.

Fig. 2 shows the vibrational spectra of CTS and CTS–AP. For CTS it was observed: The axial stretching vibration bands of O–H groups in 3420 and 3305  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  OH; aliphatic OH and phenolic OH) and asymmetrical and symmetrical stretching N–H in 3166  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  NH; aliphatic amide). The band 2914  $\text{cm}^{-1}$  is asymmetrical stretching band of C–H<sub>x</sub> ( $\nu_{as}$  CH<sub>2</sub>); The bands 1697, 1673 and 1640  $\text{cm}^{-1}$  corresponding at axial deformation of C=O ( $\nu$  C=O; amide I; saturated aliphatic amide); The band of 1556  $\text{cm}^{-1}$  is associated with the symmetrical stretching of C–N bending ( $\delta_s$  CN; amide II; saturated aliphatic amide); The stretching vibration of C–C the aromatic skeleton can be observed in the band 1417  $\text{cm}^{-1}$ ; The bands 1340 and 1243  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the axial vibration of O–H bending ( $\delta$  OH) and 1182, 1041 and 1061  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the axial stretching vibration of C–O, C–O (H), C–O (Ar) bonds of alcohols groups; The bands 930, 886  $\text{cm}^{-1}$  represented bending vibration of C–H<sub>x</sub>. The remaining bands 798, 711, 640 and 525  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to regions of angular deformation outside the plane of N–H ( $\delta$  NH<sub>2</sub>) and O–N=O ( $\delta$  O–N=O) [7,18,21–26]. The bands seen in this work for CTS are close to those described by [25], characterizing commercial chitosan from different

origins. Some similar bands were also reported by [26], working with chitosan and modified chitosan. Comparing the CTS–AP with CTS, it is possible to notice a slight shift of the O–H band ( $3420\text{ cm}^{-1}$  for  $3438\text{ cm}^{-1}$ ), an enlargement of that band and suppression of bands  $3305$  and  $3166\text{ cm}^{-1}$ , attributed to the elongation vibration of both the primary amine (NH) and O–H stretching groups due to the presence of the APTES molecules. This may also have occurred due to the insertion of silicon (Si), and its characteristic band overlays that of O–H. It is also noted that the band  $2914\text{ cm}^{-1}$  widens to  $2917$  and  $2874\text{ cm}^{-1}$ , which can be attributed to C stretching in the C–H and C–H<sub>2</sub> groups. The amide I bands on chitosan were observed to be suppressed and displaced to  $1657$  and  $1580\text{ cm}^{-1}$ , with a widening of this band, the amide II band  $1556\text{ cm}^{-1}$  had a decrease in intensity. The presence of the absorption range at  $1556\text{ cm}^{-1}$  in the spectrum of the original sample is attributed to the flexural vibrations of the amide II band, that is, this differentiation in the bands may have occurred due to the change in the vibrations of the flexion of the amide II band and the insertion of ester groups, arising from the APTES molecule. It is observed that a band appeared in  $1372\text{ cm}^{-1}$ , referring to the groups O–H, and the other bands referring to C–C and O–H suffered a slight displacement. Another change that occurred was the enlargement of bands related to C–O, due to the appearance of new groups with the insertion of the APTES molecule. In the CTS–AP spectrum, an extension of the C–H<sub>x</sub> bands,  $938$  and  $891\text{ cm}^{-1}$  is observed, this may indicate the presence of Si in the material, certain that this region also refers to the bands characteristic to silicon present in the APTES. The other bands after  $850\text{ cm}^{-1}$  obtained enlargement, which can indicate increase of amine groups and structures containing silica [7,18,21–27]. Close changes were observed by [27], working with modified chitosan with poly (vinyl amine), [26] modified chitosan with hexadecylamine and 3–aminopropyltriethoxysilane, and [24] studying modified chitosan with aldehyde.

Fig. 3 shows the SEM images of CTN and CTN-AP. It is noted that CTN was characterized by a non-homogeneous structure and an irregular surface with various cracks. The CTN-AP presented a flatter and smoother surface without pronounced cavities, compared to the CTN. This indicated that the APTES had a peeling effect on the on the CTN surface. The CTN morphology shown in this work bears similarity to that described by [28], working with dissolved chitins and chitin materials with a variety of structures. The study of [29] revealed that the morphology of chitin from cicada sloughs was more crude than chitin from rice-field crab shells. They attributed this to differences in the composition of materials. The difference in the composition of the materials was confirmed by the EDS (Fig. 4), where the Si and P appear in the structure of CTN-AP, guessing precisely of the molecule of APTES. It is also important to highlight the convergence with the FTIR data, where the silicon band is actually superimposed with the O-H characteristic band, as proposed.

It can be seen in Fig. 5 that the CTS had an irregular and defective structure. After further modification of the APTES, the surface of the APTES was smoothed, which indicate that the APTES was successfully grafted onto the surface of the CTS. Similarly, [30] obtained a more regular and homogeneous modified adsorbent compared to unmodified, studying chitosan with cyclodextrin and EDTA. The EDS (Fig. 6) confirms the modification of the material with the APTES graft, one can observe the insertion of Si, coming from the inserted molecule. SEM and EDS results also converge with predicted FTIR results.

Table 1 shows the BET and BJH summary report for CTN, CTN-AP, CTS and CTS-AP. For the CTN and CTN-AP, it was observed in Table 1 that the specific surface area and pore volume remained practically constant and, a decrease of the pore diameter occurred. This is an indicative that APTES have blocked the porous structure of the material. Concerning the chitosan based materials, it was observed a decrease in the specific surface area and pore volume of CTS-AP compared to CTS. For the pore diameter an increase was observed. These

changes may have occurred due to the filling of the CTS pores by APTES. APTES occupied the porous structure, but, its insertion between the polymeric chains has enlarged the pore diameter. However, the increase of the pore diameter can increase the adsorption. Santos et al. [31], studying chitosan and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /chitosan magnetic particles, obtained results convergent with those obtained in this work.

The XRD patterns of CTN and CTN-AP can be seen in Fig. 7(a) and Fig. 7(b), respectively. Sixteen major peaks were observed, two of which can be interpreted as an ideal crystalline phase (20 and 40°). It is observed that the other peaks appear as wider, which is probably caused by polycrystalline domains or perturbed crystalline structure, such as a paracrystalline phase or the known semicrystalline order of the synthetic polymers [19]. For the most part, the CTN diffractogram was similar to those described by [19], examining the fibers of the skeleton of two demosponges of the Verongida order, and [32], which have evaluated commercially chitin from shrimp shells.

Comparing now the diffractograms of CTN-AP and CTN, in Fig. 7(a) and Fig. 7 (b), respectively, no significant difference was observed in the structure of the material, having the same peaks, remaining with the same characteristic previously described. Therefore, the addition of APTES minimally affects the crystallinity of chitosan, as supported by XRD standards where CTS-AP particles still retain the characteristic peaks of CTS.

In Fig. 8(a), the diffractogram of the CTS is observed, in it we perceive several peaks, being 16.5, 19, 36.1 and 37.5° ideal crystalline phase, and the other peaks, seeming to be wider, represent semicrystalline or paracrystalline phase, confirming the crystalline character of the material. Govindan et al. [33], studying the behavior of chitosan on ultrasound, obtained a diffractogram of chitosan similar to that of CTS described in this article. As shown in Fig. 8(b), the CTS-AP diffractogram showed well fewer and wider peaks when compared to CTS, suggesting the formation of an amorphous material and, consequently, successful modification

of CTS [34]. It is also noted that no characteristic peaks of crystalline phase were observed, which also confirms the decrease in crystallinity of the material.

Taking into account the principles of chemical reactions, the analysis of FTIR, XRD, N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, SEM, EDS and also the literature [21], it was proposed a possible mechanism for the functionalization of chitin and chitosan with APTES. The mechanism is presented in Fig. 9.

### *3.2. Adsorbent dosage and pH effects in sunset yellow dye (SYD) adsorption*

The effect of adsorbent dosage on the removal percentage of the SYD using the different adsorbents was shown in Fig. 10. At first, it can be seen that, for all materials, the removal percentage increased with the adsorbent dosage. This fact is directly related with the increase in the total amount of binding sites of CTN, CTS, CTN-AP and CTS-AP able to uptake SYD. Also, it was observed that the functionalized materials (CTN-AP and CTS-AP) presented better performance than its precursors (CTN and CTS). This is related with the higher amount of amino groups present in the functionalized materials, which in turn are excellent sites to adsorb cations. This behavior proves the success of the functionalization procedure. Another trend observed in Fig. 10, is that the chitosan based materials (CTS and CTS-AP) were more efficient to remove SYD from the solution. This behavior is also related with the higher amount of amino groups. Of course that low values of removal percentage were attained, but, this occurred because the solution pH was around 7. This pH is not the best favorable to uptake cation using chitin/chitosan based materials. The best results were found using 1.5 g L<sup>-1</sup> of CTS and CTS-AP. So, the subsequent studies were performed in these conditions.

The pH effect on the adsorption of SYD by CTS and CTS-AP is presented in Fig. 11. The SYD removal percentage at different solution pH values was determined by varying the



pH from 2 to 10. It can be observed that the highest percentages of dye removal were attained under acid medium, mainly at pH 4. Between pH 4 and 10, the adsorption of dye by CTS and CTS–AP decreased with the increase solution pH. The chitosan particles have amino and hydroxyl groups reactive in structure, these groups can be protonated or deprotonated depending on the pH of the medium, which may cause changes in adsorption efficiency, as occurred in this study. The trend found in this work occurred because at pH of 4.0, the dye is first dissolved and the sulphonated groups are dissociated and converted into anions. Then, in the presence of  $H^+$ , the amine groups of chitosan are protonated and, finally, the adsorption process occurs due to the electrostatic attraction of these oppositely charged ions [23,35,36]. The acid pH of the solution favors the dissociation of the SYD sulfonated groups and their conversion into anions, which will be bound to the  $H^+$  cations, and then adsorbed by chitosan through the amino groups. Cheung et al. [37] studied the interaction between chitosan–dye in acid medium and the adsorption of acid dyes. They confirmed the interaction between the chitosan amino groups and the sulphonated groups of the dyes. Dotto and Pinto [23] evaluating the removal of sunset yellow dye and other dyes, obtained the maximum removal in acidic pH, as found in this work. CTS and CTS–AP were excellent materials to uptake SYD at pH of 4.0, attaining removal efficiency higher than 99%. Solutions at pH of 4.0 were used for further experiments.

### *3.3. Adsorption kinetics*

Fig. 12(a) and Fig. 12(b) show, respectively, the kinetic curves of SYD adsorption on CTS and CTS–AP. Both were typical curves, presenting a progressive increase in adsorption capacity. It can be highlighted that adsorption with CTS–AP (Fig. 12(b)) reached the equilibrium in a shorter time (60 min), while CTS (Fig. 12(a)) took twice the time to reach the

equilibrium. The faster adsorption rate using CTS–AP can be attributed to the modification of the particle structure, with the increase of the reactive amine groups, which was confirmed by the FTIR. In addition, this variation can also be attributed to the increase in pore diameter, as confirmed by BJH. The adsorption capacities of both materials were similar, thus, the main role of functionalization was to increase the adsorption rate and decrease the equilibrium time.

The kinetic models of pseudo–first order, pseudo–second order and general order were fitted to the experimental data and information's about the adsorption process were obtained. These results are presented in Table 2. Taking into account the higher values of the coefficient of determination ( $R^2 > 0.97$ ), adjusted coefficient of determination ( $R^2_{adj} > 0.97$ ) and the lowest values of average relative error ( $ARE < 8.0\%$ ), sum of squared errors ( $SSE < 7.0$ ) and Akaike's information criterion ( $AIC < 0$ ), it can be stated that all kinetic models represented the adsorption of SYD in CTS and CTS–AP. However, the best statistical indicators were found by the general order model (n–order model). So, the n–order model was the better to represent the experimental data. The parameter  $q_n$  presented no significant changes, showing that both adsorbents presented similar adsorption capacities. In the same way, the parameter  $h_n$  presented no significant changes, showing similar initial adsorption rates. On the contrary, the parameter  $k_n$  increased twice when CTS–AP was used. This confirms that the functionalization with APTES was efficient to provide a faster adsorption.

### *3.4. Adsorption isotherms*

To verify the effect of temperature, the isotherms were obtained in the range of 298 to 318 K. Fig. 13(a) and Fig. 13(b) present the equilibrium isotherms at all temperatures studied. All isotherms were favorable. It was observed that SYD adsorption on both materials increased with temperature. This effect can be explained by both sides, i.e. based on the adsorbate/solution

properties and adsorbents characteristics. Temperature increase causes a decrease in the solution viscosity and also facilitates the thermal collisions of the adsorbate molecules. In parallel, chitosan based materials like CTS and CTS–AP has swelling properties and these properties are most pronounced at higher temperatures.

To establish the most appropriate correlation for the equilibrium isotherms and to estimate its parameters, the models of Langmuir, Freundlich and Liu were adjusted to the experimental data. Table 3 presents the isotherm parameters and the quality of the adjustment for the adsorption of the SYD in all temperatures studied. Taking into account the higher values of the coefficient of determination ( $R^2 > 0.91$ ), adjusted coefficient of determination ( $R^2_{adj} > 0.90$ ) and the lowest values of average relative error, sum of squared errors and Akaike's information criterion (Table 3), it can be stated that the Freundlich model best represents the adsorption of SYD on CTS and CTS–AP. The Freundlich model is commonly used to describe adsorption characteristics for heterogeneous surfaces, and since this model was the one that best represented the experimental data, it may be possible that the adsorption area of the materials were composed by a mixture of sites [38,39]. By studying sunset yellow dye and other dyes by chitosan and modified chitosan, [44] obtained adsorption isotherms represented by Freundlich, as well as the present research. The  $K_F$  parameter increased with the temperature and was higher for CTS–AP. This indicates that CTS–AP was a better adsorbent than CTS.

The maximum experimental adsorption capacities were 27 and 40 mg g<sup>-1</sup> for CTS and CTS–AP, respectively (Fig. 13). These values are in accordance with the literature of adsorption using chitosan based materials [1,2,7,9,13,16,17,27,28,30].

### 3.5. Adsorption thermodynamics

Information about the energy changes resulting from the adsorption process was provided by thermodynamic parameters such as Gibbs free energy ( $\Delta G^0$ ), enthalpy ( $\Delta H^0$ ) and entropy ( $\Delta S^0$ ). These parameters calculated for SYD adsorption by CTS and CTS–AP are in Table 4. Negative values of  $\Delta G^0$  denoted the adsorption of SYD as a favorable and spontaneous process. It can be assumed that the adsorption was induced energy consumption endothermic, since the  $\Delta H^0$  parameters were positive. Values of  $\Delta S^0$  presented almost the same magnitude and were positive in both adsorbents, indicating an increase in randomness at the solid–solution interface during adsorption. The magnitude of  $\Delta H^0$  close with physisorption due electrostatic interactions [7,39]. This is in agreement with the pH effect (Fig. 11), and confirms the importance of the insertion of amino groups in the adsorbent structure.

## 4. Conclusions

The biopolymers chitin and chitosan were functionalized with APTES and used to adsorb sunset yellow dye. FTIR and EDS analyzes indicated that the modifications occurred successfully due to the presence of silicon (Si) and, due to the increase of reactive amine groups ( $\text{NH}_2$ ). The XRD and SEM images indicated a change in structure, making the material less crystalline and more compact. BET and BJH indicated a peeling effect on the particles, with a decrease in surface area and pore volume. However, the pore diameter increased.

Concerning the sunset yellow dye adsorption on the unmodified and modified biopolymers, the best adsorbent dosage was  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  and the optimum pH was 4. It was also possible to conclude that, although the modification was successful, chitin (CTN) and modified chitin (CTN–AP) presented low sunset yellow dye (SYD) removal capabilities. On the contrary,

chitosan (CTS) and functionalized chitosan (CTS–AP) were extremely efficient, removing more than 99% of the dye from the solution. The kinetic and isothermal models that best represent the adsorption of sunset yellow dye (SYD) by chitosan (CTS) and modified chitosan (CTS–AP) were n–Order and Freundlich, respectively. From the thermodynamic behavior, it was concluded that the processes were favorable, spontaneous and endothermic. The probable interaction was electrostatic interactions. The adsorption capacities were 27 and 40 mg g<sup>-1</sup> for CTS and CTS–AP, respectively. The main role of the functionalization of CTS with APTES was provides a faster adsorption rate, decreasing in 50% the equilibrium time.

## References

- [1] A. Banaei, M. Farokhi Yaychi, S. Karimi, H. Vojoudi, H. Namazi, A. Badiei, E. Pourbasheer, 2,2'-(Butane-1,4-Diylbis(Oxy))Dibenzaldehyde Cross-Linked Magnetic Chitosan Nanoparticles As a New Adsorbent for the Removal of Reactive Red 239 From Aqueous Solutions, *Mater. Chem. Phys.* 212 (2018) 1–11.  
doi:10.1016/j.matchemphys.2018.02.036.
- [2] M. Abbasi, Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite of chitosan/SiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes and its application for dyes removal, *J. Clean. Prod.* 145 (2017) 105–113. doi:10.1016/j.jclepro.2017.01.046.
- [3] R. Satheesh, K. Vignesh, M. Rajarajan, A. Suganthi, S. Sreekantan, M. Kang, B.S. Kwak, Removal of congo red from water using quercetin modified  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as effective nanoadsorbent, *Mater. Chem. Phys.* 180 (2016) 53–65.  
doi:10.1016/j.matchemphys.2016.05.029.
- [4] R.S. Aliabadi, N.O. Mahmoodi, Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset

- yellow and Congo red, *J. Clean. Prod.* 179 (2018) 235–245.  
doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.035.
- [5] H.R. Rajabi, H. Arjmand, S.J. Hoseini, H. Nasrabadi, Surface modified magnetic nanoparticles as efficient and green sorbents: Synthesis, characterization, and application for the removal of anionic dye, *J. Magn. Mater.* 394 (2015) 7–13.  
doi:10.1016/j.jmmm.2015.06.024.
- [6] M.M. Galangash, Z.N. Kolkasaraei, A. Ghavidast, M. Shirzad-Siboni, Facile synthesis of methyl propylaminopropanoate functionalized magnetic nanoparticles for removal of acid red 114 from aqueous solution, *RSC Adv.* 6 (2016) 113492–113502.  
doi:10.1039/c6ra22710d.
- [7] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, A.Z. Abdullah, M.H. Ibrahim, K.B. Tan, Z. Gholami, P. Amouzgar, Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review, *Carbohydr. Polym.* 113 (2014) 115–130. doi:10.1016/j.carbpol.2014.07.007.
- [8] W. Nitayaphat, T. Jintakosol, Removal of silver (I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads, *J. Clean. Prod.* 87 (2015) 850–855.  
doi:10.1016/j.jclepro.2014.09.003.
- [9] R. Xu, J. Mao, N. Peng, X. Luo, C. Chang, Chitin/clay microspheres with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes, *Carbohydr. Polym.* 188 (2018) 143–150. doi:10.1016/j.carbpol.2018.01.073.
- [10] Y. Duan, A. Freyburger, W. Kunz, C. Zollfrank, Lignin/Chitin Films and Their Adsorption Characteristics for Heavy Metal Ions, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 6965–6973. doi:10.1021/acssuschemeng.8b00805.
- [11] J.A. González, J.G. Bafico, M.E. Villanueva, S.A. Giorgieri, G.J. Copello, Continuous flow adsorption of ciprofloxacin by using a nanostructured chitin/graphene oxide

- hybrid material, *Carbohydr. Polym.* 188 (2018) 213–220.  
doi:10.1016/j.carbpol.2018.02.021.
- [12] J.M. Moura, B.S. Farias, D.A.S. Rodrigues, C.M. Moura, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its Application for Biofilms Production, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 470–477. doi:10.1007/s10924-015-0730-y.
- [13] A.J.B. Leite, E.C. Lima, G.S. Dos Reis, P.S. Thue, C. Saucier, F.S. Rodembusch, S.L.P. Dias, C.S. Umpierres, G.L. Dotto, Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4307–4318. doi:10.1016/j.jece.2017.08.022.
- [14] L. Zhai, Z. Bai, Y. Zhu, B. Wang, W. Luo, Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange, *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 657–666. doi:10.1016/j.cjche.2017.08.015.
- [15] C. Wu, Y. Xu, S. Xu, J. Tu, C. Tian, Z. Lin, Enhanced adsorption of arsenate by spinel zinc ferrite nano particles: Effect of zinc content and site occupation, *J. Environ. Sci. (China)*. 79 (2019) 248–255. doi:10.1016/j.jes.2018.09.010.
- [16] D. Nataraj, S. Sakkara, M. Meghwal, N. Reddy, Crosslinked chitosan films with controllable properties for commercial applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 120 (2018) 1256–1264. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.08.187.
- [17] T. Józwiak, U. Filipkowska, P. Szymczyk, J. Rodziewicz, A. Mielcarek, Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye, *React. Funct. Polym.* 114 (2017) 58–74. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007.
- [18] M. Wysokowski, Ł. Kłapiszewski, D. Moszyński, P. Bartczak, T. Szatkowski, I. Majchrzak, K. Siwińska-Stefańska, V. V. Bazhenov, T. Jesionowski, Modification of

- chitin with kraft lignin and development of new biosorbents for removal of cadmium (II) and nickel (II) ions, *Mar. Drugs*. 12 (2014) 2245–2268. doi:10.3390/md12042245.
- [19] H. Ehrlich, M. Maldonado, K. Spindler, E. Al., First Evidence of Chitin as a Component of the Skeletal Fibers of Marine Sponges. Part I. Verongidae (Demospongia: Porifera), *J. Exp. Zool.* 356 (2007) 347–356. doi:10.1002/jez.b.21156.
- [20] G. Cárdenas, G. Cabrera, E. Taboada, S.P. Miranda, Chitin characterization by SEM, FTIR, XRD, and <sup>13</sup>C cross polarization/mass angle spinning NMR, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1876–1885. doi:10.1002/app.20647.
- [21] L. Barbosa, *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, 1st ed., Editora UFV, Viçosa, 2007.
- [22] M. Vakili, M. Rafatullah, B. Salamatinia, M.H. Ibrahim, A.Z. Abdullah, Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads, *Carbohydr. Polym.* 132 (2015) 89–96. doi:10.1016/J.CARBPOL.2015.05.080.
- [23] G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 164–170. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.016.
- [24] X. He, M. Du, H. Li, T. Zhou, Removal of direct dyes from aqueous solution by oxidized starch cross-linked chitosan/silica hybrid membrane, *Int. J. Biol. Macromol.* 82 (2016) 174–181. doi:10.1016/j.ijbiomac.2015.11.005.
- [25] J.E. dos Santos, J. da P. Soares, E.R. Dockal, S.P. Campana Filho, É.T.G. Cavalheiro, Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens, *Polímeros*. 13 (2005) 242–249. doi:10.1590/s0104-14282003000400009.
- [26] M. Vakili, M. Rafatullah, M.H. Ibrahim, A.Z. Abdullah, Z. Gholami, B. Salamatinia, Enhancing reactive blue 4 adsorption through chemical modification of chitosan with



- hexadecylamine and 3-aminopropyl triethoxysilane, *J. Water Process Eng.* 15 (2016) 49–54. doi:10.1016/j.jwpe.2016.06.005.
- [27] E.S. Dragan, A.I. Cocarta, M.V. Dinu, Facile fabrication of chitosan/poly(vinyl amine) composite beads with enhanced sorption of Cu<sup>2+</sup>. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 659–669. doi:10.1016/J.CEJ.2014.06.098.
- [28] Y. Wu, T. Sasaki, S. Irie, K. Sakurai, A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 2321–2327. doi:10.1016/j.polymer.2008.03.027.
- [29] W. Sajomsang, P. Gonil, Preparation and characterization of  $\alpha$ -chitin from cicada sloughs, *Mater. Sci. Eng. C*. 210 (2010) 357–363. doi:10.1016/j.msec.2009.11.014.
- [30] D. Wu, L. Hu, Y. Wang, Q. Wei, L. Yan, T. Yan, Y. Li, B. Du, EDTA modified  $\beta$ -cyclodextrin/chitosan for rapid removal of Pb (II) and acid red from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 523 (2018) 56–64. doi:10.1016/j.jcis.2018.03.080.
- [31] J.M.N. dos Santos, C.R. Pereira, E.L. Foletto, G.L. Dotto, Alternative synthesis for ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption, *Int. J. Biol. Macromol.* 131 (2019) 301–308. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2019.03.079.
- [32] F. Feng, Y. Liu, K. Hu, Influence of alkali-freezing treatment on the solid state structure of chitin, *Carbohydr. Res.* 339 (2004) 2321–2324. doi:10.1016/J.CARRES.2004.06.017.
- [33] S. Govindan, E.A.K. Nivethaa, R. Saravanan, V. Narayanan, A. Stephen, Synthesis and characterization of Chitosan–Silver nanocomposite, *Appl. Nanosci.* 2 (2012) 299–303. doi:10.1007/s13204-012-0109-5.
- [34] E.S. Abdou, K.S.A. Nagy, M.Z. Elsabee, Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1359–1367. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.051.

- [35] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
- [36] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017.
- [37] W.H. Cheung, Y.S. Szeto, G. McKay, Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2897–2904. doi:10.1016/j.biortech.2006.09.045.
- [38] H. Freundlich, Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption., *Trans. Faraday Soc.* 28 (1931) 195–201. doi:10.1039/TF9322800195.
- [39] M.V. Nagarpita, P. Roy, S.B. Shruthi, R.R.N. Sailaja, Synthesis and swelling characteristics of chitosan and CMC grafted sodium acrylate-co-acrylamide using modified nanoclay and examining its efficacy for removal of dyes, *Int. J. Biol. Macromol.* 102 (2017) 1226–1240. doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2017.04.099.

**Figure captions**

**Fig. 1.** FTIR spectra of CTN (blue) and CTN–AP (orange).

**Fig. 2.** FTIR spectra of CTS (blue) and CTS–AP (orange).

**Fig. 3.** SEM images of CTN and CTN–AP.

**Fig. 5.** SEM images of CTS and CTS–AP.

**Fig. 7.** XRD patterns of (a) CTN and (b) CTN–AP.

**Fig. 8.** XRD patterns of (a) CTS and (b) CTS–AP.

**Fig. 9.** Probable functionalization mechanism of (a) CTN and (b) CTS with APTES.

**Fig. 10.** Effect of adsorbent dosage on the SYD adsorption onto (a) CTN and CTN–AP, and (b) CTS and CTS–AP.

**Fig. 11.** pH effect on the adsorption of SYD by CTS and CTS–AP particles.

**Fig. 12.** Kinetic curves for the adsorption of SYD on (a) CTS and (b) CTS–AP particles.

**Fig. 13.** Isotherm curves for the adsorption of SYD on (a) CTS and (b) CTS–AP particles.

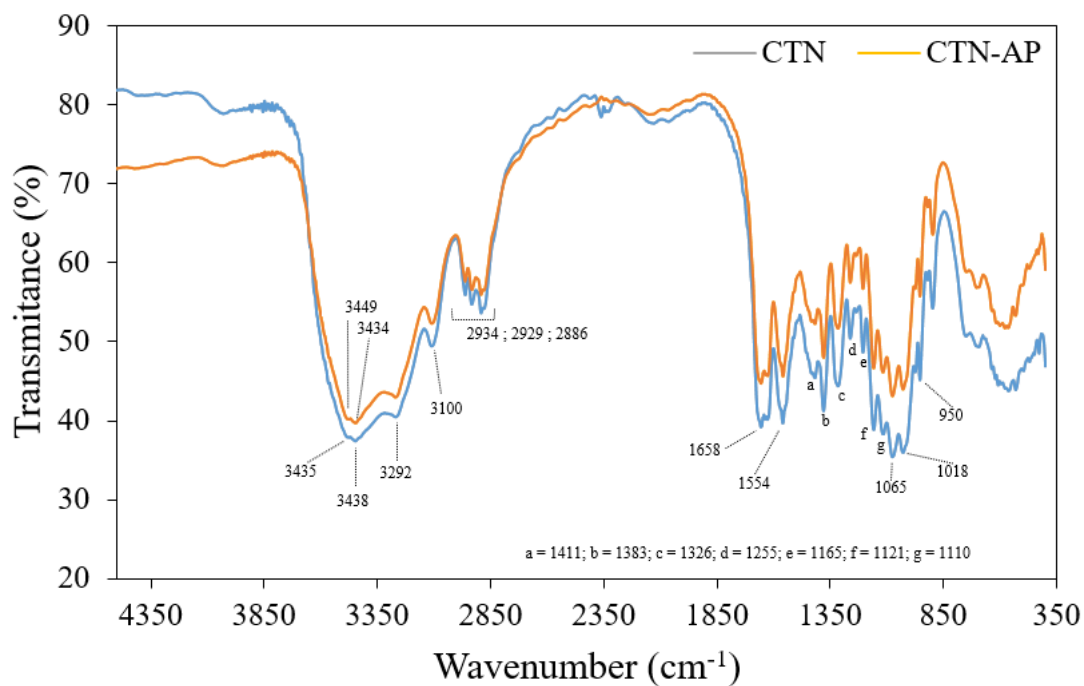
**Table captions**

**Table 1.** BET and BJH summary report for CTN, CTN-AP, CTS and CTS-AP.

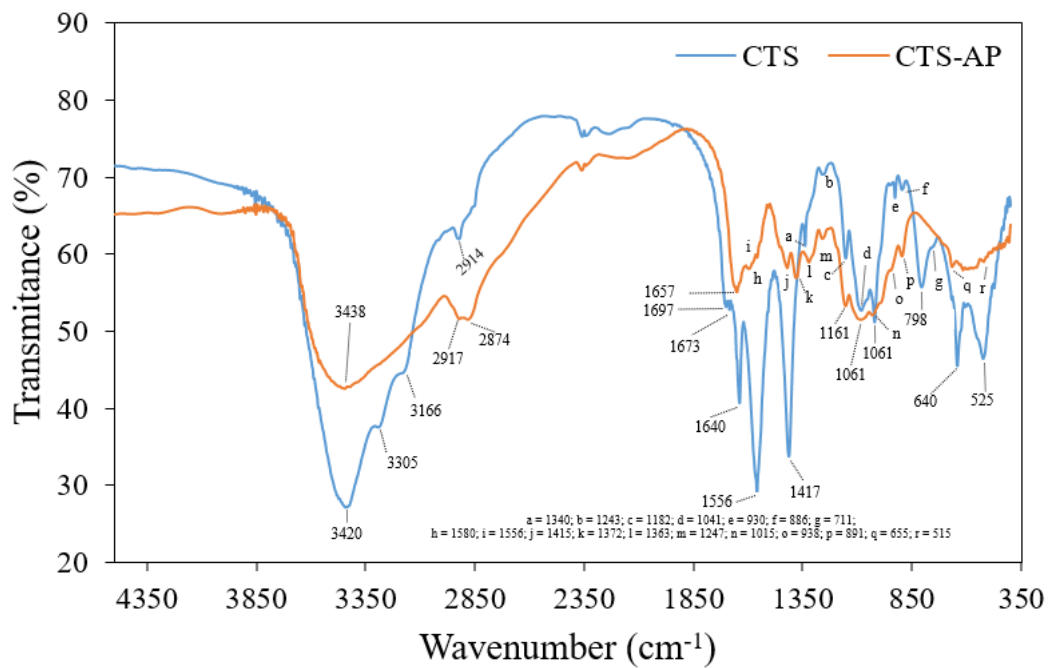
**Table 2.** Kinetic parameters for SYD adsorption by CTS and CTS-AP particles.

**Table 3.** Equilibrium parameters for SYD adsorption CTS and CTS-AP particles.

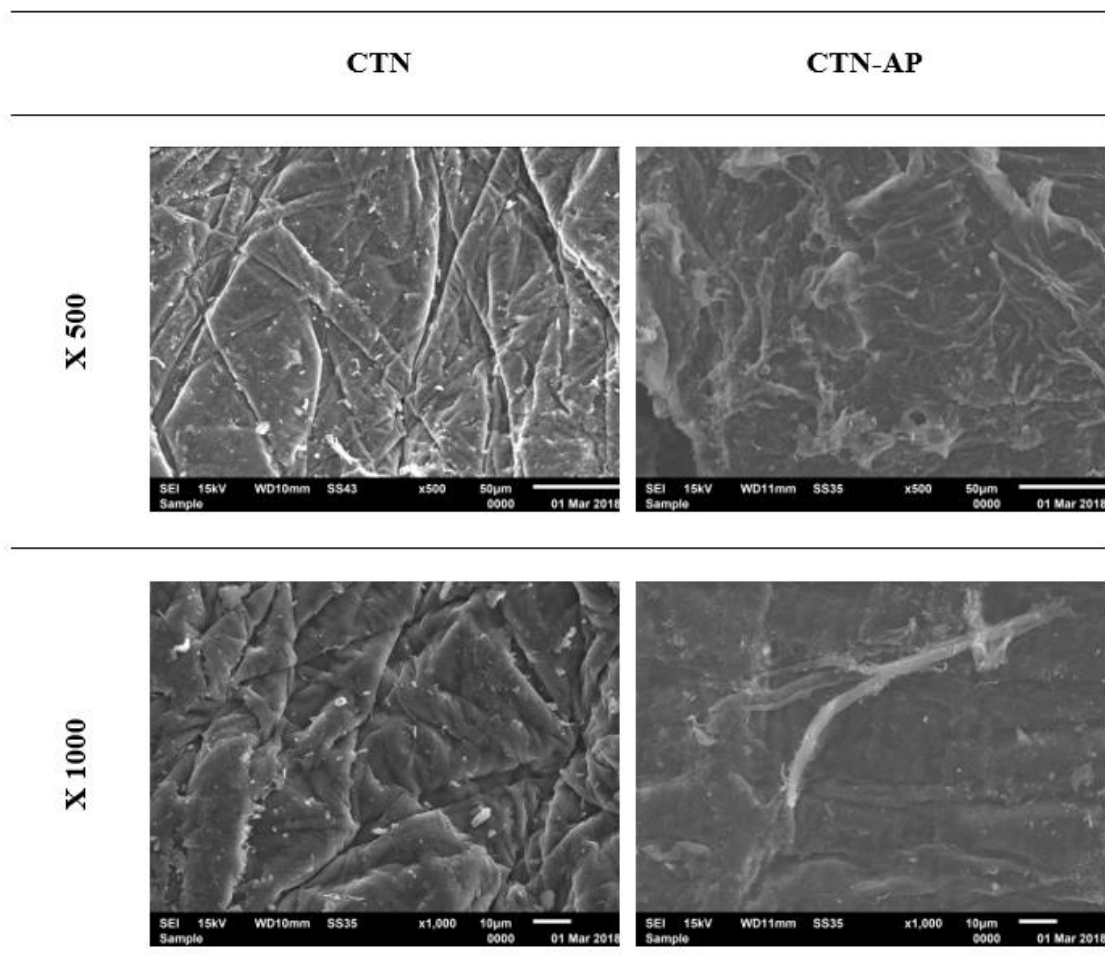
**Table 4.** Thermodynamic parameters for SYD adsorption by CTS and CTS-AP particles.



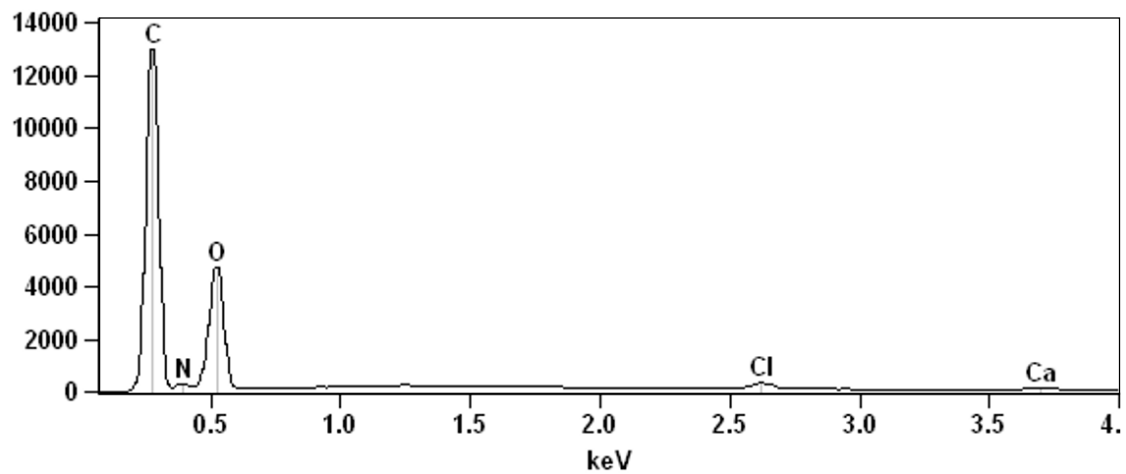
**Fig. 1.** FTIR spectra of CTN (blue) and CTN-AP (orange).



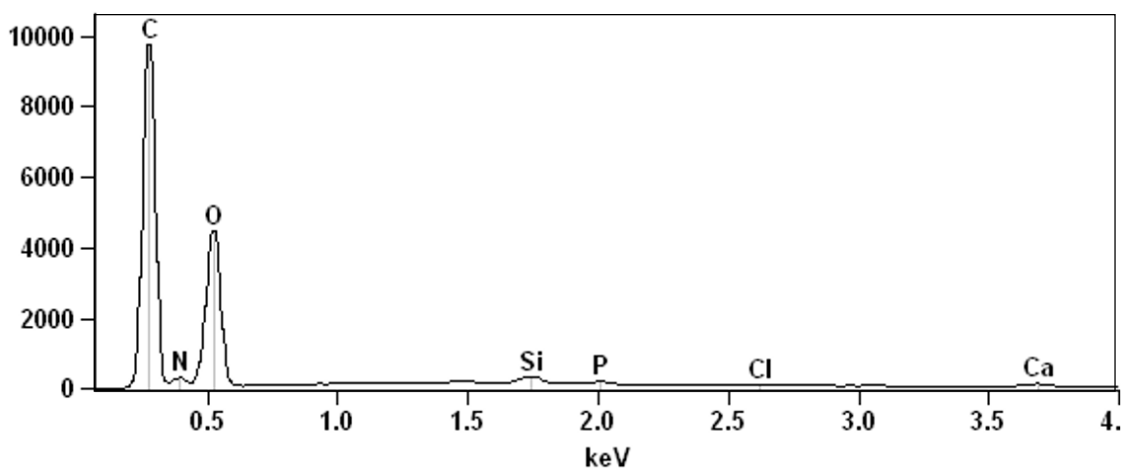
**Fig. 2.** FTIR spectra of CTS (blue) and CTS-AP (orange).



**Fig. 3.** SEM images of CTN and CTN-AP.



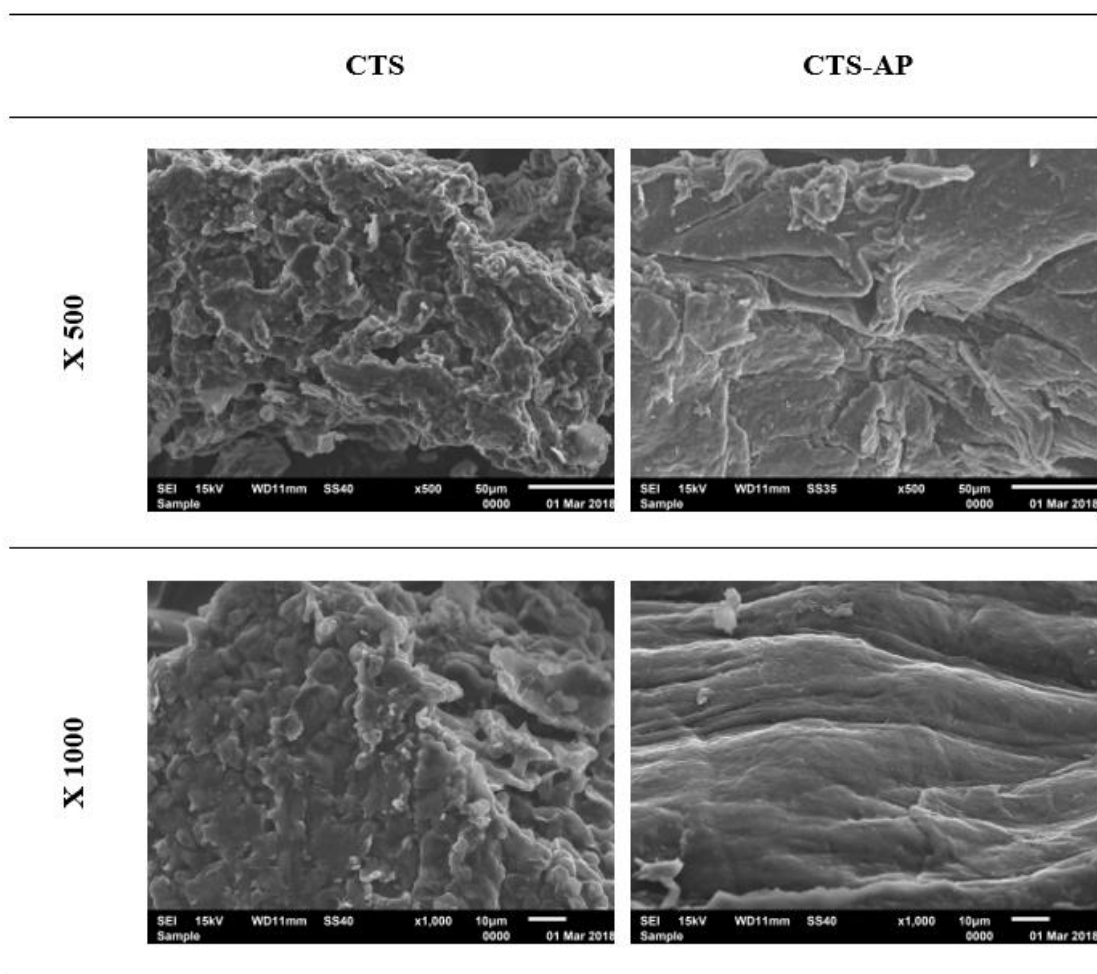
(a)



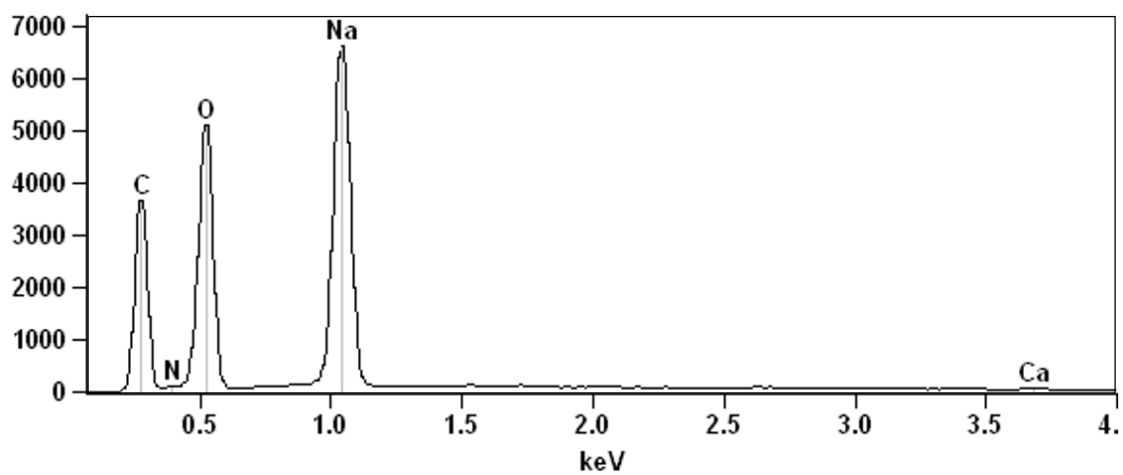
(b)

**Fig. 4.** EDS graphics of (a) CTN and (b) CTN-AP.

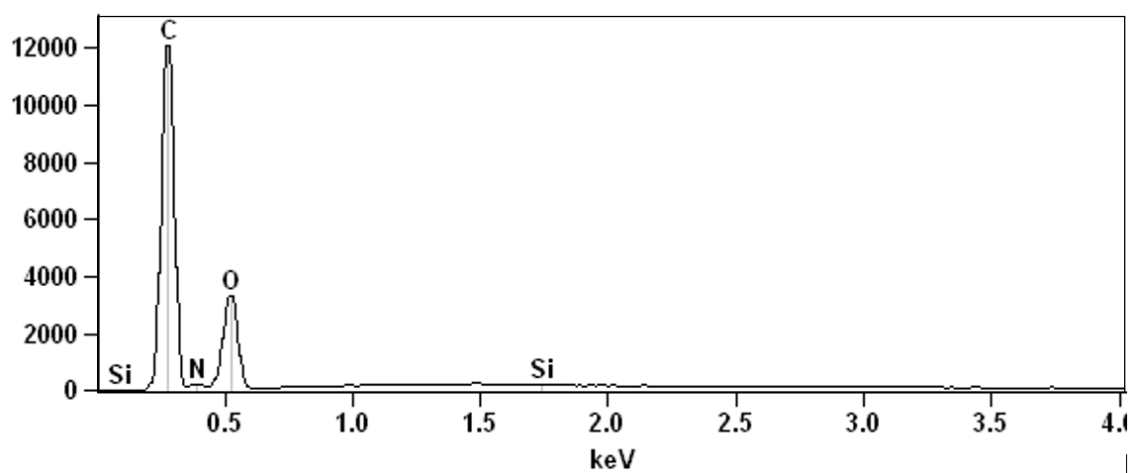




**Fig. 5.** SEM images of CTS and CTS-AP.

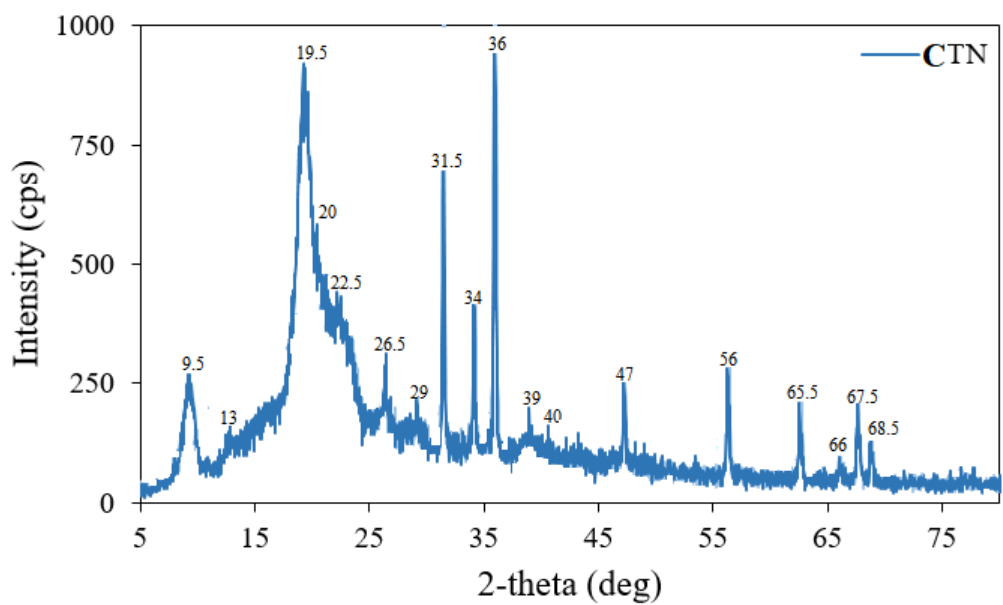


(a)

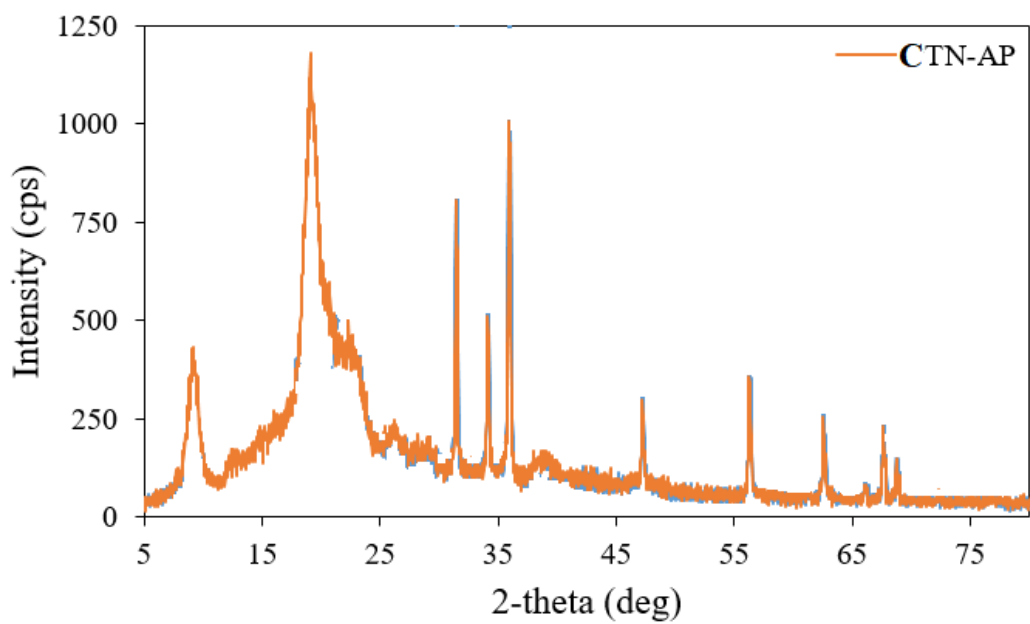


(b)

**Fig. 6.** EDS graphics of (a) CTS and (b) CTS-AP.

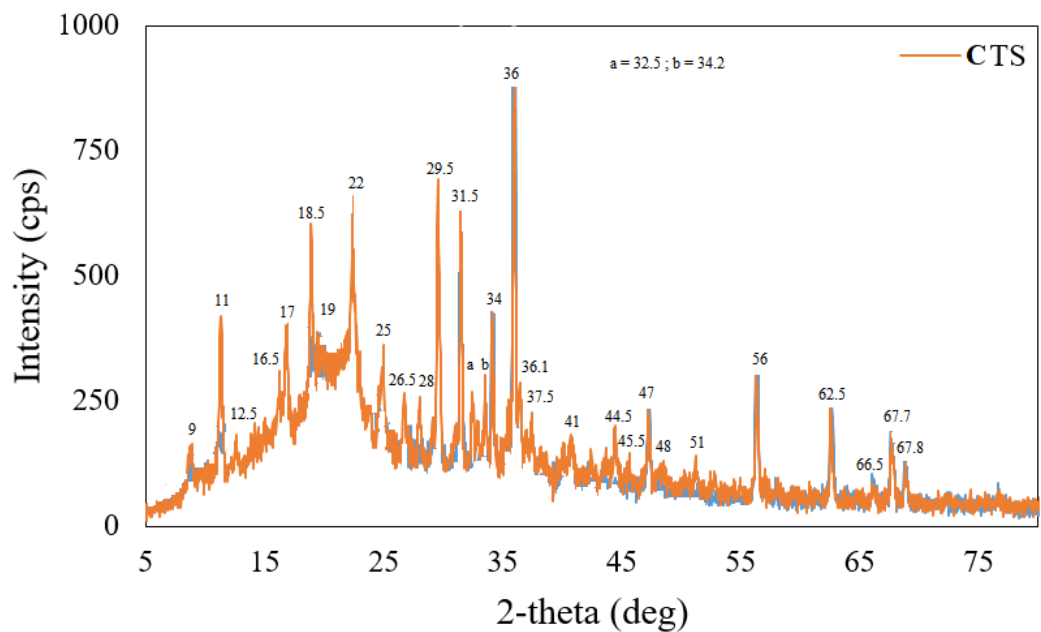


(a)

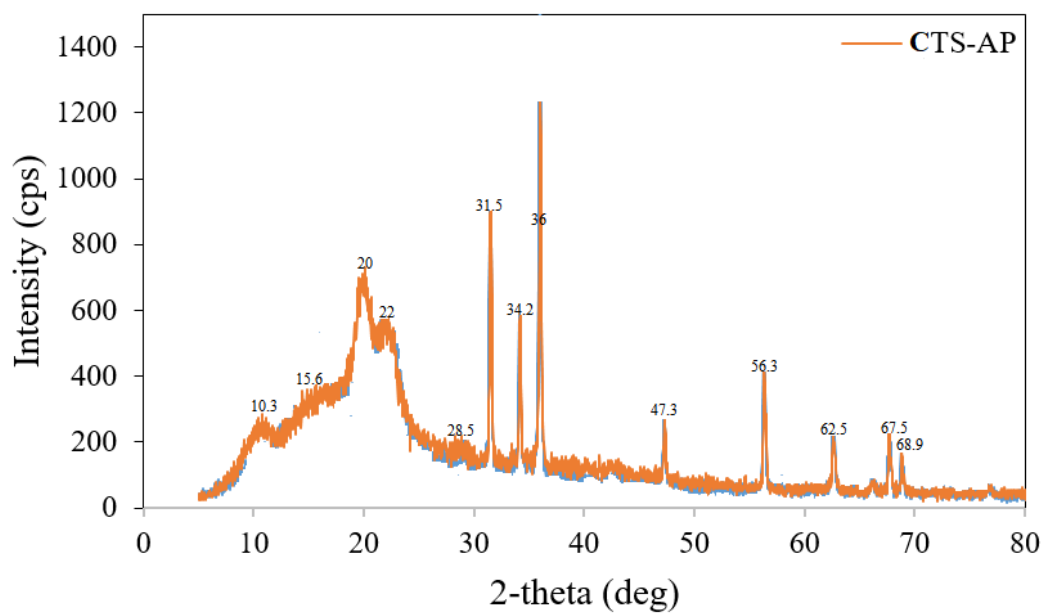


(b)

**Fig. 7.** XRD patterns of (a) CTN and (b) CTN-AP.

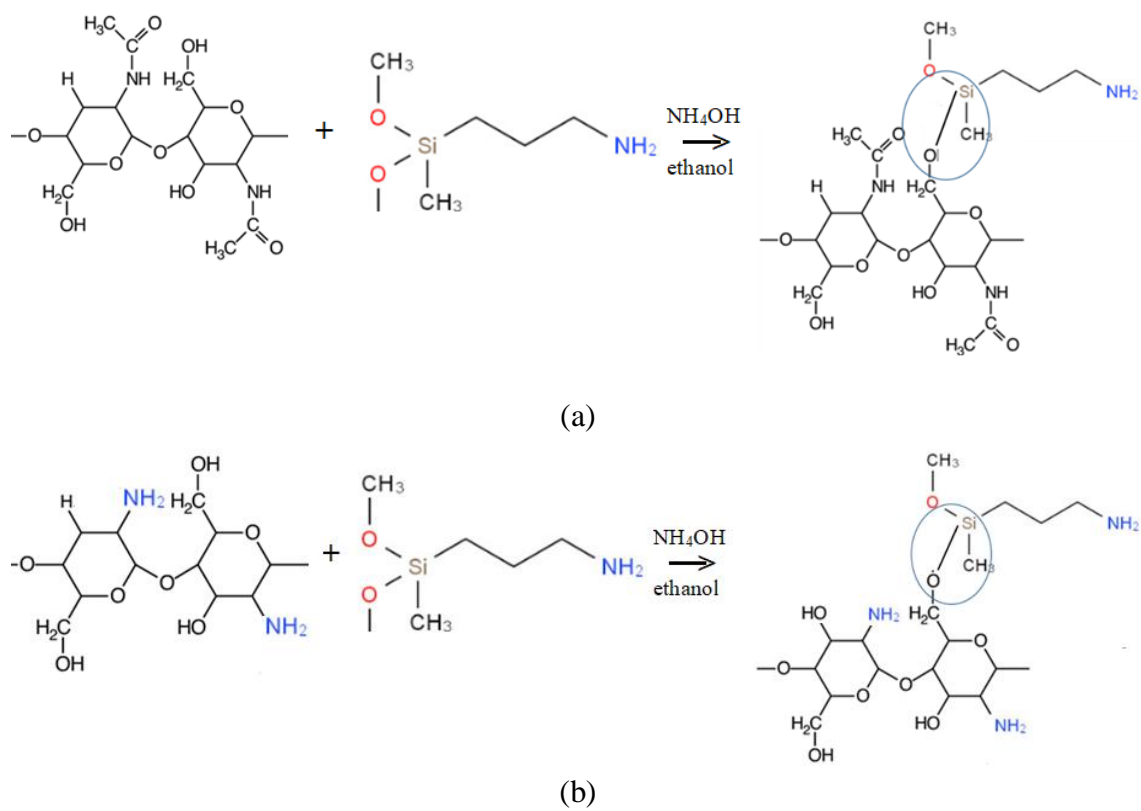


(a)

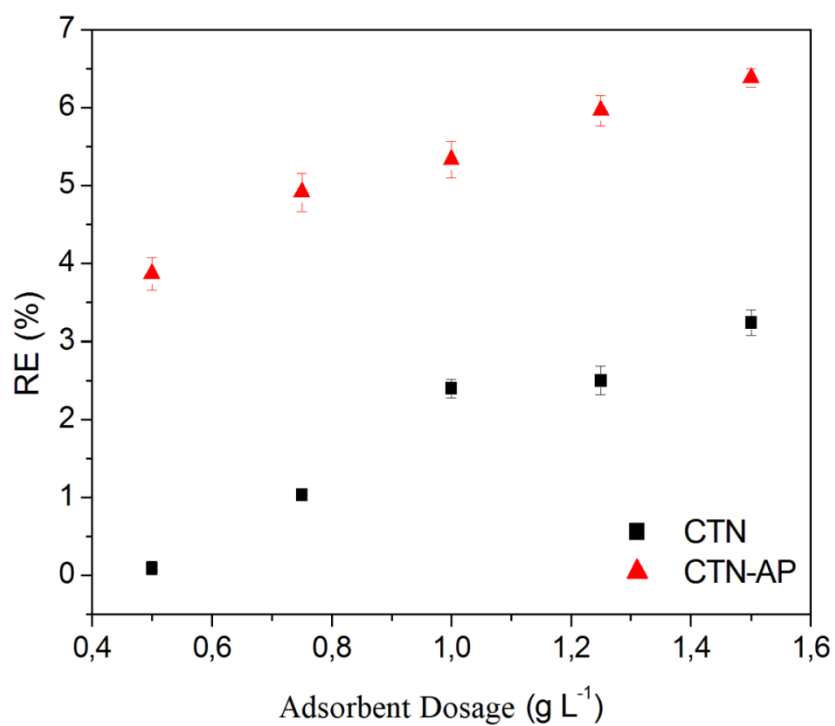


(b)

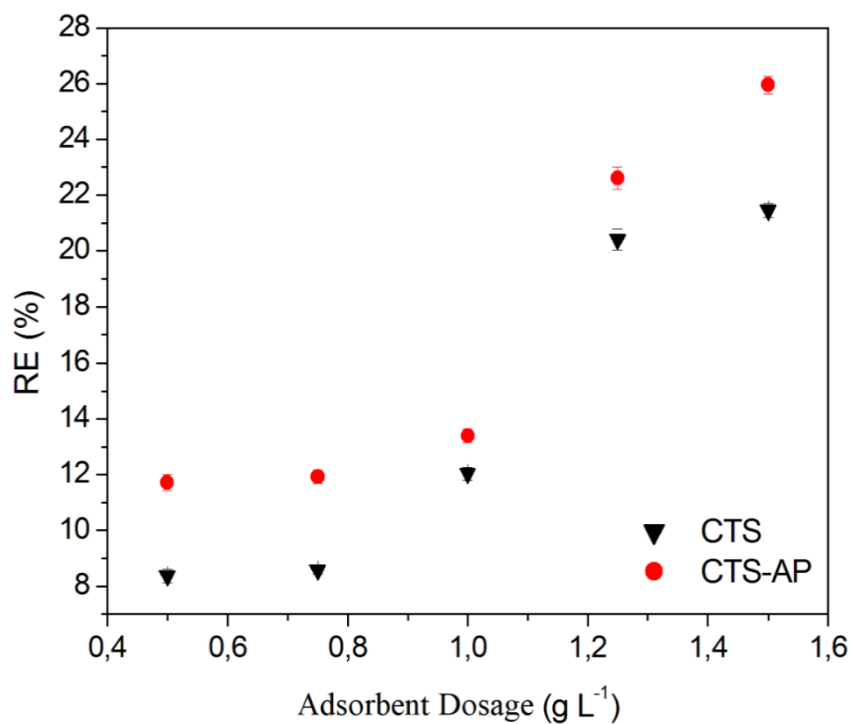
**Fig. 8.** XRD patterns of (a) CTS and (b) CTS-AP.



**Fig. 9.** Probable functionalization mechanism of (a) CTN and (b) CTS with APTES.

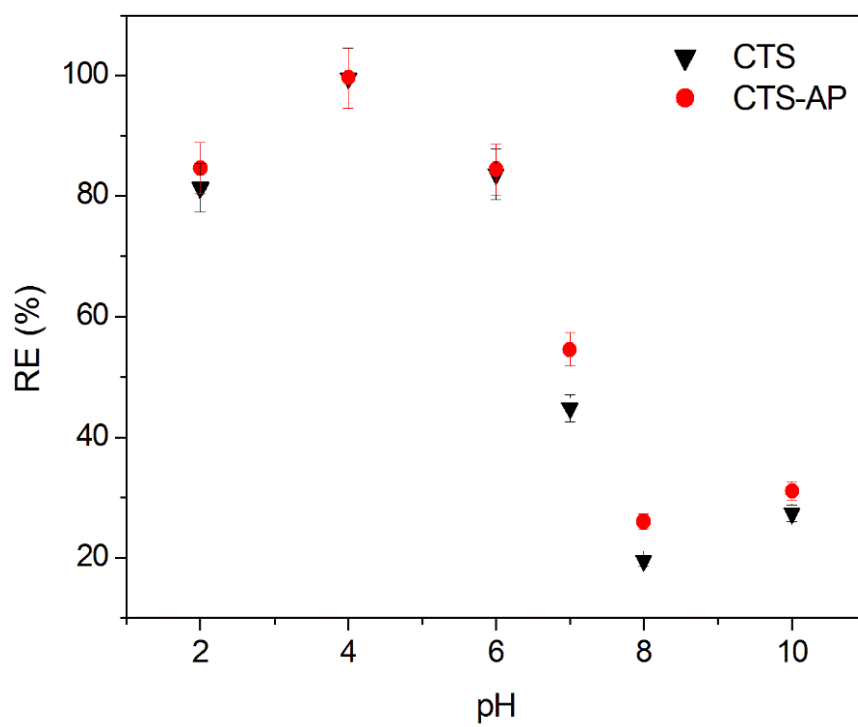


(a)

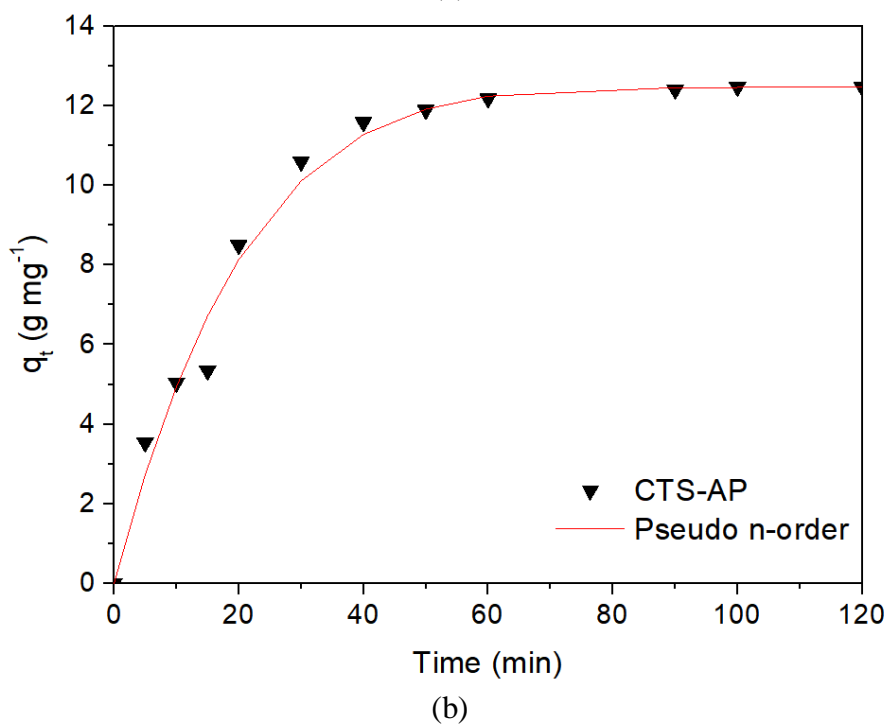
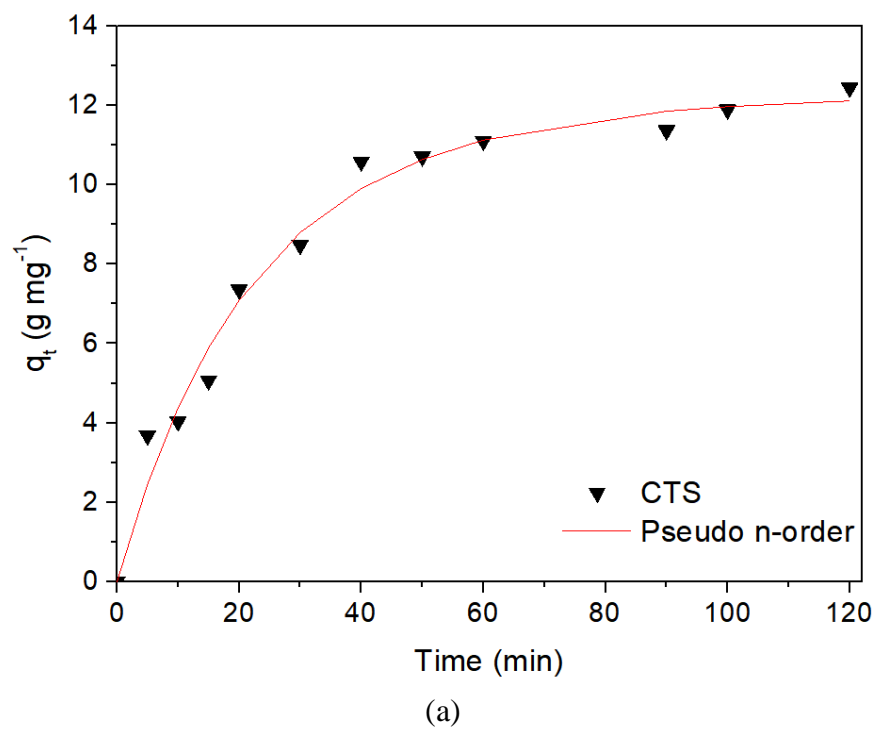


(b)

**Fig. 10.** Effect of adsorbent dosage on the SYD adsorption onto (a) CTN and CTN-AP, and (b) CTS and CTS-AP.

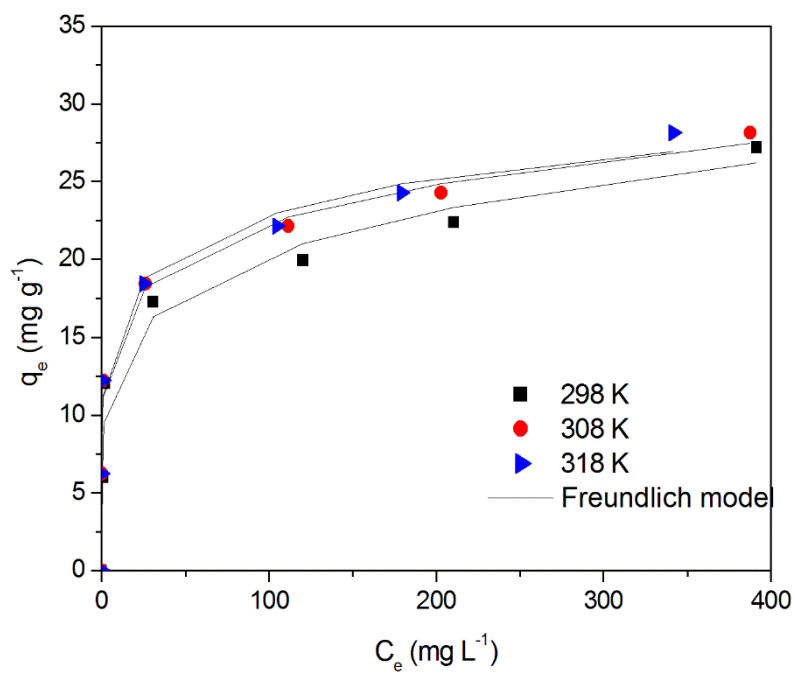


**Fig. 11.** pH effect on the adsorption of SYD by CTS and CTS-AP particles.

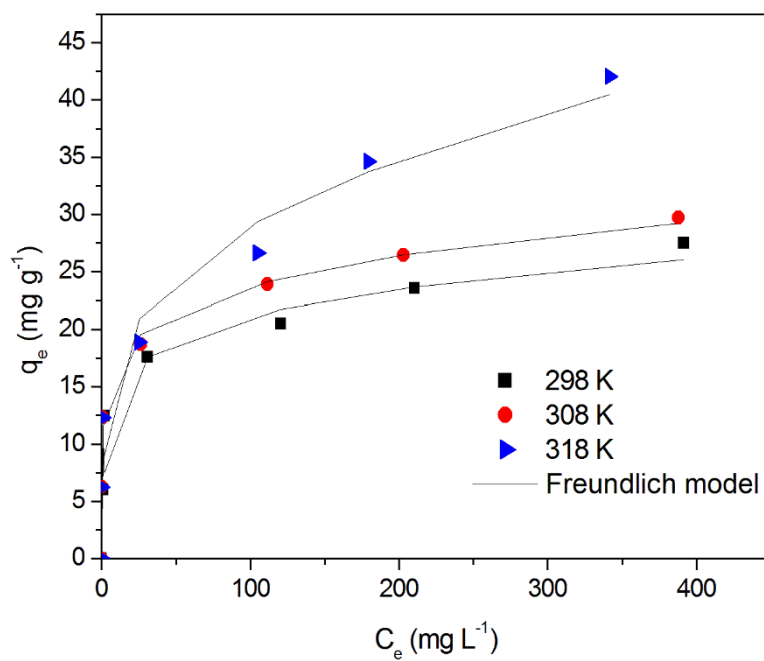


**Fig. 12.** Kinetic curves for the adsorption of SYD on (a) CTS and (b) CTS-AP particles.





(a)



(b)

**Fig. 13.** Isotherm curves for the adsorption of SYD on (a) CTS and (b) CTS-AP particles.

**Table 1.** BET and BJH summary report for CTN, CTN-AP, CTS and CTS-AP.

<b>Characteristic</b>	<b>CTN</b>	<b>CTN-AP</b>	<b>CTS</b>	<b>CTS-AP</b>
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)*</b>	1.9±0.7	2.1±0.5	7.6±0.1	0.2±0.1
<b>BJH desorption</b>				
<b>cumulative pore volume (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)*</b>	0.0091±0.0008	0.0091±0.0007	0.0650±0.0027	0.0004±0.0001
<b>BJH desorption</b>				
<b>average pore diameter (nm)*</b>	23.6±1.3	13.3±0.4	18.1±0.2	43.3±2.1

\*mean ± standard error (n=3).

**Table 2.** Kinetic parameters for SYD adsorption by CTS and CTS–AP particles.

Kinetics models	Adsorbent	
	CTS	CTS–AP
<b>PFO</b>		
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	12.07	12.70
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.04	0.05
$R^2$	0.98	0.98
$R^2_{adj}$	0.98	0.98
ARE (%)	6.65	5.62
SSE	3.32	3.50
AIC	-10.09	-9.43
<b>PSO</b>		
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	14.71	15.14
$k_2$ (g mg min <sup>-1</sup> )	0.003	0.004
$h_0$ (mg g min <sup>-1</sup> )	0.0007	0.0009
$R^2$	0.98	0.97
$R^2_{adj}$	0.98	0.96
ARE (%)	7.28	7.40
SSE	3.84	6.74
AIC	-8.34	-1.59
<b>n-Order</b>		
$q_n$ (mg g <sup>-1</sup> )	12.30	12.46
$k_n$ ((min <sup>-1</sup> (g mg <sup>-1</sup> ) <sup>n-1</sup> )	0.03	0.07
$h_n$ (mg g min <sup>-1</sup> )	0.0006	0.0006
$n$	1.12	0.83
$R^2$	0.98	0.98
$R^2_{adj}$	0.98	0.98
ARE (%)	6.70	5.27
SSE	3.27	3.02
AIC	-10.25	-11.21

**Table 3.** Equilibrium parameters for SYD adsorption CTS and CTS–AP particles.

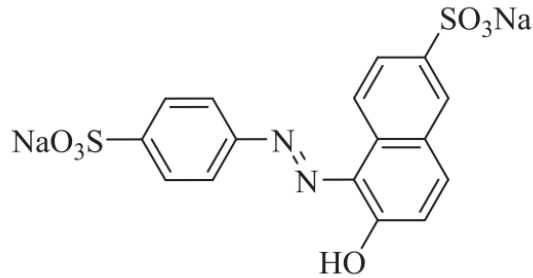
Equilibrium Models	Temperature (K)							
	CTS				CTS–AP			
	298	308	318	328	298	308	318	328
<b>Langmuir</b>								
$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	22.4	23.5	29.1	88.1	22.8	25.1	44.1	93.3
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.466	1.092	0.533	0.106	0.593	1.174	0.025	0.203
$R_L$	0.041	0.018	0.036	0.158	0.033	0.017	0.446	0.090
$R^2$	0.916	0.893	0.776	0.948	0.705	0.869	0.855	0.961
$R^2_{\text{adj}}$	0.899	0.872	0.732	0.938	0.645	0.842	0.826	0.954
ARE (%)	11.71	18.80	31.06	33.20	24.84	22.93	32.79	29.78
SSE	46.18	66.69	254.91	326.47	170.65	95.56	202.23	280.35
AIC	20.20	22.77	32.16	33.89	29.35	25.29	30.54	32.83
<b>Freundlich</b>								
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/nf</sup>	8.56	11.05	8.94	21.96	10.51	12.14	9.34	27.96
$1/n_F$	0.187	0.153	0.241	0.274	0.152	0.148	0.253	0.251
$R^2$	0.970	0.995	0.934	0.926	0.919	0.944	0.952	0.916
$R^2_{\text{adj}}$	0.964	0.994	0.921	0.912	0.902	0.933	0.942	0.899
ARE (%)	11.58	4.42	3.74	35.19	17.61	16.10	22.45	39.81
SSE	16.35	3.01	3.70	464.63	47.02	40.86	67.52	610.68
AIC	12.94	1.11	2.54	36.36	20.33	19.35	22.86	38.28
<b>Liu</b>								
$Q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	61.1	63.4	106.1	98.3	65.3	69.0	117.1	97.3
$K_g$ (L mg <sup>-1</sup> )	0.001	0.001	0.001	0.077	0.001	0.001	0.001	0.178
$n_L$	0.257	0.208	0.299	0.733	0.202	0.207	0.323	0.851
$R^2$	0.969	0.994	0.923	0.952	0.908	0.941	0.942	0.963
$R^2_{\text{adj}}$	0.953	0.991	0.884	0.928	0.862	0.911	0.913	0.945
ARE (%)	11.16	3.74	23.99	29.22	18.64	17.15	24.04	26.98
SSE	17.07	3.70	87.85	301.69	53.16	43.05	80.60	269.10
AIC	20.24	9.54	31.70	40.344	28.192	26.715	31.106	39.544

**Table 4.** Thermodynamic parameters for SYD adsorption by CTS and CTS–AP particles.

Adsorbent	T (K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
CTS	298	-3.494	28.38	0.106
	308	-4.185		
	318	-3.971		
	328	-6.630		
CTS–AP	298	-3.925	30.18	0.114
	308	-4.415		
	318	-4.116		
	328	-7.234		

## SUPPLEMENTARY MATERIAL

**Fig. S1.** Molecular structure of Sunset Yellow Dye (SYD).



### S.1. Kinetic models

The kinetic behavior of SYD adsorption by CTS and CTS-AP particles was predicted employing Pseudo-First Order (PFO) by Eq. (S1), Pseudo-Second Order (PSO) by Eq. (S2) and General Order Kinetic (n-Order) Eq. (S3) models, in terms of adsorptive capacities [18–22].

$$q_t = q_1(1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (\text{S1})$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + (t/q_2)} \quad (\text{S2})$$

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{[k_n q_n^{n-1} t(n-1) + 1]^{1/(1-n)}} \quad (\text{S3})$$

where  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) and  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) are the rate constants of PFO and PSO models, respectively,  $k_n$  ( $\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$ ) is the rate constant of the n-Order model,  $q_{(1,2)}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the theoretical value of adsorptive capacities and  $t$  (min) is the time.

The kinetic equation of the general order (n–Order) presents different orders (n) as a function of the initial concentration of SYD. Then, to facilitate the comparison of the kinetic parameters of the model, the initial sorption rate ( $h_n$ ) ( $\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1})$ ) (Eq. (S4)).

$$h_0 = k_n q_n^n \quad (\text{S4})$$

### S.2. Equilibrium models

The isothermal parameters were obtained by adjusting the experimental data to the Langmuir, Freundlich and Liu models, described in Eqs. ((S5) to (S7)), respectively. The separation factor ( $R_L$ ) was also calculated by Eq. (S8) [18–22].

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{S5})$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (\text{S6})$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} (K_g C_e)^{n_L}}{1 + (K_g C_e)^{n_L}} \quad (\text{S7})$$

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_e)} \quad (\text{S8})$$

where  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the adsorptive capacities,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) is the supernatant concentration at the equilibrium,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) is the Langmuir constant,  $Q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) is the maximum adsorption capacity,  $K_F$  [ $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ] is the Freundlich constant,  $n_F$  (dimensionless) is the Freundlich exponent,  $K_g$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) is the Liu equilibrium constant and  $n_L$  is the dimensionless exponent of the Liu equation.

### S.3. Adsorption thermodynamics

The thermodynamic behavior of the adsorption of SYD by CTS and CTS–AP was evaluated by the standard values of Gibbs Free Energy ( $\Delta G^0$ ), Enthalpy ( $\Delta H^0$ ) and Entropy ( $\Delta S^0$ ), calculated by Eqs. ((S9)-(S10)) [18–22].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{S9})$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{S10})$$

where  $\Delta G^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) is the Gibbs Free Energy,  $\Delta H^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) is the Enthalpy,  $\Delta S^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) is the Entropy,  $T$  (K) is the temperature,  $\rho$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) is the density of solution,  $K_e$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) is the equilibrium constant and  $R$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) is the universal constant equal to  $8.31 \times 10^{-3}$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

### S.4. Statistical evaluation of models

Statistical evaluation of kinetic and equilibrium mathematical models was performed with data analysis software (StatSoft Inc., Statistica 9.1, USA) through nonlinear estimation, using least squares as loss function. The fit quality was assessed through Determination Coefficient ( $R^2$ ), Adjusted Determination Coefficient ( $R^2_{\text{adj}}$ ), Average Relative Error (ARE), Sum of Squared Errors (SSE) and Akaike's Information Criterion (AIC) [18–22].



## 4 CONCLUSÕES

Os biopolímeros quitina e quitosana foram funcionalizados com APTES e utilizados para adsorver corante amarelo crepúsculo. As Análises FTIR e EDS indicaram que as modificações ocorreram com sucesso devido à presença de silício (Si) e, devido ao aumento de grupos reativos de aminas ( $\text{NH}_2$ ). As imagens XRD e SEM indicaram uma mudança na estrutura, tornando o material menos cristalino e mais compacto. BET e BJH indicaram um efeito de peeling nas partículas, com diminuição da área superficial e do volume de poros. No entanto, o diâmetro dos poros aumentou.

Quanto à adsorção do corante amarelo crepúsculo nos biopolímeros não modificados e modificados, a melhor dosagem de adsorvente foi de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  e o pH ótimo foi 4. Também foi possível concluir que, embora a modificação tenha sido bem-sucedida, a quitina (CTN) e modificada quitina (CTN-AP) apresentaram baixa capacidade de remoção do corante amarelo crepúsculo (SYD). Ao contrário, a quitosana (CTS) e a funcionalizada quitosana (CTS-AP) foram extremamente eficientes, removendo mais de 99% do corante da solução. Os modelos cinéticos e isotérmicos que melhor representam a adsorção do corante amarelo crepúsculo (SYD) por quitosana (CTS) e quitosana modificada (CTS-AP) foram ordem n e Freundlich, respectivamente. A partir do comportamento termodinâmico, concluiu-se que os processos foram favoráveis, espontâneos e endotérmicos. A provável interação foi interações eletrostáticas. As capacidades de adsorção foram 85 e 95  $\text{mg g}^{-1}$  para CTS e CTS-AP, respectivamente. O principal papel da funcionalização da CTS com o APTES foi proporcionar uma taxa de adsorção mais rápida, diminuindo em 50% o tempo de equilíbrio.

## REFERÊNCIAS

- AL-ASHEH, S. et al. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. **Chemosphere**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 659–665, 2000.
- ALI, I. et al. Development and application of novel bio-magnetic membrane capsules for the removal of the cationic dye malachite green in wastewater treatment. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 3625–3646, 2019.
- ALIABADI, R. S.; MAHMOODI, N. O. Synthesis and characterization of polypyrrole, polyaniline nanoparticles and their nanocomposite for removal of azo dyes; sunset yellow and Congo red. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 179, p. 235–245, 2018.
- ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 175–192, 2005.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, [s. l.], 2009.
- ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 245–273, 2005.
- ARAÚJO, K. S. De et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.
- ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, [s. l.], v. 12, p. 517–525, 2003.
- ARVAND, M.; ZEINOLABEDINPOUR, G. Determination of sunset yellow in foodstuffs by surface modification of nonconductive polyester of polyvinyl alcohol sheet used as overhead projector film. **Food Analytical Methods**, [s. l.], v. 12, p. 1858–1870, 2019.
- BANAEI, A. et al. 2,2'-(butane-1,4-diylbis(oxy))dibenzaldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles as a new adsorbent for the removal of reactive red 239 from aqueous solutions. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 212, p. 1–11, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.036>>
- BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B, Environmental**, [s. l.], v. 166–167, p. 603–643, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>>
- CHUDHURI, B. et al. Hydroxyapatite and hydroxyapatite-chitosan composite from crab shell. **Journal of Biomaterials and Tissue Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 653–657, 2013. Disponível em: <<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=2157->

9083&volume=3&issue=6&spage=653>

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

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 33, p. 399–447, 2008.

DE OLIVEIRA, V. F. Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (*Crambe abyssinica*) em sua aplicação como biossorvente em soluções aquosas de corante. **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Uberlândia, 2009.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, 2014.

DOTTO, G. L.; CAMPANA-FILHO, S. P.; PINTO, L. A. de A. Chitosan based materials and its applications. In: **Frontiers in Biomaterials**. 3. ed. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2017. p. 3–33.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 187, p. 164–170, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.016>>

DUAN, Y. et al. Lignin/chitin films and their adsorption characteristics for heavy metal ions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 6, p. 6965–6973, 2018.

ELMOUBARKI, R. et al. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Water Resources and Industry**, [s. l.], v. 9, p. 16–29, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.11.001>>

FIELD, M. S. et al. an Assessment of the potential adverse properties of fluorescent tracer dyes used for groundwater tracing. **Environmental Monitoring and Assessment 38:**, [s. l.], v. 38, p. 75–96, 1995.

FLORÊNCIO, T. de M.; MALPASS, G. R. P. A brief explanation about environmental licenses in Brazil. **The Nexus - American Chemical Society**, [s. l.], v. 3, n. 1, 2014.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. **Environment International**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

FREUNDLICH, H. Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetics of gas adsorption. **Trans. Faraday Soc**, [s. l.], v. 28, p. 195–201, 1931.

GIMBERT, F. et al. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 157, n. 1, p. 34–46, 2008.

GONZÁLEZ, J. A. et al. Continuous flow adsorption of ciprofloxacin by using a

nanostructured chitin/graphene oxide hybrid material. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 188, p. 213–220, 2018.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 90, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>>

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582098707657>>. Acesso em: 10 jul. 2019.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>>

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 284, n. 1, p. 14–21, 2005.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 46, p. 1–27, 2000.

KUMIRSKA, J. et al. Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. **Marine Drugs**, [s. l.], v. 8, p. 1567–1636, 2010.

KURITA, K.; SANNAN, T.; IWAKURA, Y. Evidence for formation of block and random copolymers of N-acetyl-D-glucosamine and D-glucosamine by hetero and homogeneous hydrolyses. **Makromolecules Chemical**, [s. l.], v. 3202, p. 3197–3202, 1977.

LEITE, A. J. B. et al. Hybrid adsorbents of tannin and APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and their application for the highly efficient removal of acid red 1 dye from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. August 2017, p. 4307–4318, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.022>>

MORGAN-SAGASTUME, J. M.; JIMÉNEZ, B.; NOYOLA, A. Tracer studies in a laboratory and pilot scale UASB reactor. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [s. l.], v. 18, n. 8, p. 817–825, 1997.

MOURA, J. M. et al. Comparison of chitosan with different physical forms to remove Reactive Black 5 from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, p. 2259–2267, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716301336?via%3Dihub>>. Acesso em: 3 jul. 2019.

NATARAJ, D. et al. Crosslinked chitosan films with controllable properties for commercial

applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 120, p. 1256–1264, 2018.

NGAH, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites : A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004>>

NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus L.* e utilização para clarificação de soluções.** 2009. Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2009.

OLIVEIRA, H. P. M. De et al. Transferência de energia entre corantes catiônicos em sistemas homogêneos. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 564–569, 2003.

OLIVEIRA, L. H. et al. Estudo da adsorção do corante Rodamina B em argila natural. **Anais do X Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA**, Guarujá, 2014.

PICCIN, J. S. et al. Adsorption of FD&C Red n°. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 16–20, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.03.017>>

PONTONI, L.; FABBRICINO, M. Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions — a mini review. **Carbohydrate Research**, [s. l.], v. 356, p. 86–92, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2012.03.042>>

PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 135–142, 2005.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, [s. l.], v. 10, p. 716–724, 2009.

RAJABI, H. R. et al. Surface modified magnetic nanoparticles as efficient and green sorbents: Synthesis, characterization, and application for the removal of anionic dye. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 394, p. 7–13, 2015.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [s. l.], v. 31, p. 603–632, 2006.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresouce Technology**, [s. l.], v. 77, p. 247–255, 2001.

RODRÍGUEZ-COUTO, S.; OSMA, J. F.; TOCA-HERRERA, J. L. Removal of synthetic dyes by an eco-friendly strategy. **Engineering in Life Sciences**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 116–123, 2009.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. **Molecular Sieves - Science and Technology**, [s. l.], v. 7, p. 1–43, 2008.

SANTOS, A. B. Dos; CERVANTES, F. J.; LIER, J. B. Van. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 138–157, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>>

SARI, A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], 2007.

SIDS INITIAL ASSESSMENT REPORT. 3-aminepropyltriethoxysilane. **UNEP**, [s. l.], p. 1–123, 2003.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 91, n. 10, p. 1915–1929, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.003>>

TAVARES, C. R. G. et al. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. Rio de Janeiro–RJ, p. 24–31, 2003. **Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção–EBA**, Rio de Janeiro, p. 24–31, 2003.

VAKILI, M. et al. Elimination of reactive blue 4 from aqueous solutions using 3-aminopropyl triethoxysilane modified chitosan beads. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 132, p. 89–96, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715005020>>. Acesso em: 3 jul. 2019.

WAWRZKIEWICZ, M. Sorption of Sunset Yellow dye by weak base anion exchanger – kinetic and equilibrium studies. [s. l.], v. 32, n. 4, p. 455–465, 2011.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon adsorption: The state of the art. **Studies in Environmental Science**, [s. l.], v. 29, n. C, p. 455–492, 1986.

XU, R. et al. Chitin/clay microspheres with hierarchical architecture for highly efficient removal of organic dyes. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 188, p. 143–150, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.073>>

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 209, p. 172–184, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>>

YOSSIAN, D.; HOROWITZ, Y. S. Mixed-order and general-order kinetics applied to synthetic glow peaks and to peak 5 in LiF:Mg,Ti (TLD-100). **Radiation Measurements**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 465–471, 1997.