

## **Celulose (*Mangifera indica*) modificada por melamina-sílica aplicada no tratamento de efluentes com precipitação quimicamente assistida**

Cellulose (*Mangifera indica*) modified by melamine-silica applied in the treatment of effluents with chemically assisted precipitation

Celulosa (*Mangifera indica*) modificada por melamina-sílice aplicada en el tratamiento de efluentes con precipitación asistida químicamente

Recebido: 22/04/2021 | Revisado: 03/05/2021 | Aceito: 05/05/2021 | Publicado: 20/05/2021

### **Jarbas Soares de Mesquita Junior**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2750-7050>  
Universidade Federal do Piauí, Brasil  
E-mail: jarbasjunior.eng@gmail.com

### **Francisco Cardoso Figueiredo**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2938-6480>  
Universidade Federal do Piauí, Brasil  
E-mail: fcfigueiredo19@hotmail.com

### **Evânia Carvalho dos Santos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4992-0038>  
Universidade Federal do Piauí, Brasil  
E-mail: evaniacds2@gmail.com

### **Darlisson Slag Neri Silva**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2896-0671>  
Universidade Federal do Piauí, Brasil  
E-mail: darlisson.ufpi@hotmail.com

### **José Ribeiro dos Santos Júnior**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2197-2020>  
Universidade Federal do Piauí, Brasil  
E-mail: jribeiro@ufpi.edu.br

### **Resumo**

Este trabalho objetivou desenvolver um compósito a base de celulose, melamina e sílica. A celulose foi obtida dos resíduos de poda da *Mangifera indica* para o tratamento primário quimicamente assistido de efluentes da indústria têxtil. O compósito foi caracterizado por FT-IR, MEV, MET, TG-DTG e Potencial Zeta. O planejamento composto central foi aplicado para otimização da massa de compósito e tempo de contato na remoção de azul de metileno. O FT-IR mostrou que o compósito apresentou a banda para a melamina em  $815\text{ cm}^{-1}$ . O MEV e MET revelaram que na superfície do compósito há Nitrogênio da melamina, Silício e Sódio oriundos do catalisador. O TG-DTG mostrou que o compósito é termicamente mais estável que a celulose, com 65% de degradação. Pelo potencial zeta, valores de pH acima de 5 propiciam maior estabilização e incremento do caráter aniônico do compósito. Escolheu-se como a melhor condição para a aplicação 60 mg de compósito e 30 minutos de tempo de contato, com remoção de  $88,6 \pm 3,5\%$  do azul de metileno. O estudo do pH revelou que acima de 5, o compósito é mais eficiente. O processo de adsorção do corante pelo material apresentou-se coerente ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,9921$ ). Assim, o compósito de celulose-melamina-sílica desenvolvido foi eficaz na remoção do corante azul de metileno, apresentando-se como um material de baixo custo, biodegradável e eficiente, com potencialidades para a aplicação no tratamento dos efluentes da indústria têxtil.

**Palavras-chave:** *Mangifera indica*; Celulose; CEPT; Azul de metileno; Adsorção.

### **Abstract**

The present work aimed to develop a composite based on cellulose, melamine and silica. Cellulose was obtained from the pruning residues of *Mangifera indica* for the chemically assisted primary treatment of effluents from the textile industry. The composite was characterized by FT-IR, SEM, TEM, TGA-DTG and Zeta Potential. The central composite planning was applied to optimize the composite mass and contact time in removing methylene blue. FT-IR showed that the composite presented the band for melamine at  $815\text{ cm}^{-1}$ . SEM and TEM revealed that on the composite surface there is melamine nitrogen, silicon and sodium from the catalyst. TGA-DTG showed that the composite is thermally more stable than cellulose, with 65% degradation. Due to the zeta potential, pH values above 5 provide greater stabilization and increase the anionic character of the composite. It was chosen as the best condition for the application 60 mg of composite and 30 minutes of contact time, with removal of  $88.6 \pm 3.5\%$  of the methylene

blue. The pH study revealed that above 5, the composite is more efficient. The dye adsorption process by the material was consistent with the Langmuir model ( $R^2 = 0.9921$ ). Thus, the cellulose-melamine-silica composite developed was effective in removing the methylene blue dye, presenting itself as a low-cost, biodegradable and efficient material, with potential for application in the treatment of effluents from the textile industry.

**Keywords:** *Mangifera indica*; Cellulose; CEPT; Methylene blue; Adsorption.

### Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo desarrollar un composite a base de celulosa, melamina y sílice. La celulosa se obtuvo de los residuos de poda de *Mangifera indica* para el tratamiento primario asistido químicamente de efluentes de la industria textil. El compuesto se caracterizó por FT-IR, MEV, MET, TG-DTG y Zeta Potential. Se aplicó la planificación central del compuesto para optimizar la masa del compuesto y el tiempo de contacto para eliminar el azul de metileno. FT-IR mostró que el composite presentaba la banda de melamina a  $815\text{ cm}^{-1}$ . SEM y MET revelaron que en la superficie compuesta hay nitrógeno de melamina, silicio y sodio del catalizador. TG-DTG demostró que el material compuesto es térmicamente más estable que la celulosa, con un 65% de degradación. Debido al potencial zeta, los valores de pH superiores a 5 proporcionan una mayor estabilización y aumentan el carácter aniónico del material compuesto. Se eligió como la mejor condición para la aplicación de 60 mg de composite y 30 minutos de tiempo de contacto, con remoción del  $88,6 \pm 3,5\%$  del azul de metileno. El estudio de pH reveló que por encima de 5, el compuesto es más eficiente. El proceso de adsorción del tinte por el material fue consistente con el modelo de Langmuir ( $R^2 = 0.9921$ ). Así, el compuesto de celulosa-melamina-sílice desarrollado fue eficaz para eliminar el colorante azul de metileno, presentándose como un material de bajo costo, biodegradable y eficiente, con potencial de aplicación en el tratamiento de efluentes de la industria textil.

**Palabras clave:** *Mangifera indica*; Celulosa; CEPT; Azul de metileno; Adsorción.

## 1. Introdução

Com o acelerado crescimento industrial nas últimas décadas, os problemas ambientais tornaram-se cada vez mais críticos, principalmente quanto ao uso inconsciente dos recursos hídricos do planeta. Muitas atividades industriais, principalmente as têxteis, produzem águas contaminadas com corantes que, em sua maioria, são carcinogênicos ou tóxicos aos animais e que podem afetar de maneira negativa o meio ambiente aquático, contaminando peixes e plantas (Yu et al., 2021).

Frequentemente, há o despejo das águas residuais contaminadas de forma inadequada e sem o devido tratamento. Por ano, cerca de 700.000 toneladas de corantes são produzidas no mundo, onde entre 10 e 60% da massa é perdida durante o processo de fabricação (Başaran Kankılıç & Metin, 2020a). Devido à estabilização pela estrutura aromática, esses corantes são dificilmente biodegradados o que torna necessário a aplicação de metodologias que possam removê-los do meio (Lyu et al., 2020a).

O tratamento de efluentes geralmente envolve lagoas de estabilização e processos de sedimentação, que podem ser quimicamente assistidos objetivando aumentar a coagulação e a floculação (Han et al., 2019). A escolha do processo de tratamento mais eficiente depende diretamente do tipo de substância contaminante a ser removida da concentração e o fluxo do efluente. O tratamento primário quimicamente assistido (CEPT ou CAPS) consiste na utilização de agentes químicos para acelerar o processo de sedimentação dos contaminantes, aumentando a eficiência do tratamento (Zeng et al., 2020).

Além disso, entre as vantagens do CEPT, está a redução do tamanho das unidades subsequentes, baixo custo para implantação, pois não é necessário a realização de modificações avançadas de infraestrutura. Para a remoção de corantes, os processos de CEPT que se baseiam no princípio da adsorção se destacam como uma técnica de separação com boa seletividade e de fácil operacionalização (AL-Hammadi et al., 2018a). Durante o processo de adsorção, os corantes dispersos no meio aquoso são capturados por um material sólido, diminuindo a sua biodisponibilidade, assim, posteriormente o material onde o corante que foi adsorvido pode ser removido (Wang et al., 2019).

Entre os estudos de adsorção de corantes, destaca-se o desenvolvimento de adsorventes a base de carvão ativado (Xiong et al., 2017), resina e gel (Li et al., 2016), grafeno (Saleh et al., 2017), óxidos metálicos (Keshk & Hamdy, 2019; Q. Zhang et al., 2015) e compósitos (AL-Hammadi et al., 2018b; Shen et al., 2021). A procura por materiais ecologicamente amigáveis e de baixo custo que possam desempenhar o papel de adsorventes é objeto crescente de estudo. Os compósitos a

base de celulose são uma opção interessante, por se tratar de um material polimérico natural e biodegradável em certas condições, e que pode ser obtido a partir de fontes alternativas de matérias-primas (Yu et al., 2021).

A celulose é largamente aplicada na formulação de fármacos, cosméticos, alimentos, produção de materiais isolantes e também no tratamento de efluentes, o que proporcionou o desenvolvimento de diversos estudos para obtenção e funcionalização (Dong et al., 2021). A celulose é considerada um excelente substituto aos polímeros sintéticos a base de petróleo, podendo ser extraída de diversas plantas e fibras, como por exemplo, o bagaço da cana-de-açúcar, sisal, palha de arroz e de pinheiros (Başaran Kankılıç & Metin, 2020b).

Dentre os resíduos sólidos urbanos, destacam-se as podas, que são oriundos do manejo da arborização urbana para remoção de troncos, galhos, ramos, folhas, sementes e frutos. Em 2010, o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) estimou em 160 mil toneladas por dia a quantidade de resíduos sólidos urbanos gerados no Brasil. Os resíduos de poda das árvores são ricos em carbono, nitrogênio e celulose entre outros constituintes que são muitas vezes desperdiçados, com a destinação a lixões e aterros sanitários, disposição direta no campo ou queimados (Meira, 2010).

A *Mangifera indica* é uma árvore da família Anacardiaceae, nativa da Ásia e que foi muito difundida no Brasil por se tratar de uma planta frutífera. Seu fruto é a manga, que possui polpa suculenta, doce e saborosa. A *Mangifera indica* foi disseminada pelo Brasil, podendo ser encontrada tanto em pomares para obtenção do fruto quanto na ornamentação das ruas e das casas brasileiras (Ameen et al., 2019a; Vieira et al., 2012). Por serem extremamente lenhosas, as podas da *Mangifera indica* geram um resíduo sólido que costuma ser descartado, muitas vezes sem nenhum aproveitamento (Gupta & Iqbal, 2005).

Estudos recentes trazem a *Mangifera indica* no foco de várias pesquisas, como a utilização dos resíduos da casca na catálise sustentável para a síntese de biodiesel em temperatura ambiente (Laskar et al., 2020). A utilização do extrato da flor na fitossíntese de nanopartícula de prata para atuação como biorredutor e bactericida de largo espectro (Ameen et al., 2019b). Na utilização de carvão ativo preparado a partir da sua biomassa impregnada com Fe para a remoção de melanoidina (Rizvi et al., 2020). Anteriormente a serragem da madeira foi testada para a remoção de Cr (VI) (Kapur & Mondal, 2013) e a semente natural e acidificada foi estudada como biossorbente para a remoção do corante reativo Laranja Victazol 3R de soluções aquosas (Alencar et al., 2012). Todavia, não consta na literatura estudos que façam a aplicação da celulose para adsorção de azul de metileno.

O azul de metileno é um dos corantes mais aplicados na indústria. É um composto aromático, heterocíclico, quando sólido exibe a coloração verde escuro e quando em solução aquosa produz a cor azul. Entre suas aplicações, destacam-se a aplicação bacteriológica, como indicador ácido base e no campo da biologia como corante (Yu et al., 2021). Porém, na indústria do couro e tecidos o corante é mais utilizado. Quando ingerido em concentrações superiores a 7 mg/kg, pode levar a complicações para a saúde, como dor abdominais, náuseas, vômitos, diarreia e pressão alta (Beh et al., 2020).

Diante o exposto, este trabalho visa o desenvolvimento de um compósito de baixo custo de celulose obtido a partir dos resíduos de poda da *Mangifera indica* para aplicação no tratamento primário quimicamente assistido de efluentes oriundos da indústria têxtil. O compósito obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscópio eletrônico de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise termogravimétrica (TG-DTG) e potencial Zeta. A melhor condição para aplicação do compósito foi feita por Planejamento composto central para as variáveis: massa de compósito e tempo de contato.

## 2. Procedimento Experimental

### 2.1 Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas em água deionizada de alta pureza (resistividade 18,2 M $\Omega$  cm) obtida em sistema deionizador (Purelab Option Q, ELGA). O NaOH, utilizado para o procedimento de mercerização, a melamina, o silicato de

sódio, o formaldeído e o azul de metileno foram obtidos da Sigma Aldrich. O  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi adquirido na Dinâmica e o ácido acético glacial da Chemco. Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico.

## 2.2 Amostra

A matéria-prima utilizada para extração da celulose foi a madeira proveniente de podas da mangueira (*Mangifera indica*) colhidas na cidade de Teresina-Piauí ( $5^{\circ}4'37''\text{S}$ ,  $42^{\circ}43'50''\text{O}$ ). Primeiramente, foram selecionados os galhos que apresentavam aspecto saudável, sem a presença de fungos, parasitas ou ferimentos. A partir disso, com o auxílio de motosserra (STIHL, MS 661) os galhos mais externos foram serrados e a serragem oriunda da poda foi lavada e secada para remoção de impurezas. A amostra limpa foi pulverizada em almofariz e pistilo.

## 2.3 Mercerização da celulose

O procedimento de mercerização é um tratamento químico realizado com o intuito de remover a lignina e a hemicelulose da madeira e proporcionar o aumento da rugosidade superficial da fibra, e assim, favorecer a ancoragem mecânica da fibra pela matriz (Alila et al., 2013; El-kott et al., 2019). O processo de mercerização foi realizado de acordo com Marzouki et al. (2019), com pequenas modificações. Foi imersa em solução aquosa de 2,0 L de  $\text{NaOH}$  20% 500g de amostra. Desse modo, a mistura foi mantida sob agitação constante por 2 horas a  $100^{\circ}\text{C}$ . A reação foi interrompida com a adição de água deionizada em temperatura ambiente, após resfriada, a amostra foi lavada com água até pH 7. Por fim, a amostra neutra foi secada em estufa a  $70^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e armazenada em recipiente de polipropileno para as análises futuras.

## 2.4 Síntese do compósito de celulose-melamina-sílica

A preparação do compósito foi adaptada do método desenvolvido por Henriksson e Berglund (2007). Para tanto, a solução de melamina foi preparada pela dissolução de 2,0 g de melamina em 100 mL de água deionizada com adição de 3,0 mL de formaldeído 37%, e mantida sob agitação constante a  $60^{\circ}\text{C}$ . Em outro béquer, juntou-se 2,0 g de celulose; 2,0 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado e 4,7 g de silicato de sódio sob agitação de 40 minutos a  $60^{\circ}\text{C}$ . Após esse período, a solução de melamina foi adicionada a solução de celulose e a correção do pH para 7 foi feita pela adição de ácido acético glacial, posteriormente, o sistema ficou em agitação por 30 minutos a  $85^{\circ}\text{C}$ . A constatação da ocorrência da reação foi visual pela mudança de coloração da solução de marrom escuro para marrom claro, desse modo a solução foi filtrada, o compósito foi seco a  $70^{\circ}\text{C}$  e pulverizado em almofariz e pistilo.

## 2.5 Caracterização

### 2.5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - FT-IR (Spectrum 400, PerkinElmer) foi feita com varredura entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $0,50\text{ cm}^{-1}$ , utilizando pastilhas de KBr.

### 2.5.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), no qual, as amostras foram polvilhadas em cima de fita dupla face condutora de carbono. Após isto, foram recobertas com material condutor ouro usando sistema para deposição de filmes de ouro (Desk V, Denton Vacuum LLC, Moorestown, New Jersey, USA), equipado com o acessório de carbono. Em seguida, as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), JSM – 6610, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com espectroscopia por energia dispersiva (EDS), Thermo scientific NSS Spectral Imaging. Para a microscopia eletrônica de transmissão (MET), as amostras foram dispersas em meio aquoso usando o limpador ultrassônico

(Ultrasonic Branson 1510; Branson Ultrasonics Corp. Danbury, USA). Uma alíquota da amostra foi depositada na tela (grid) de cobre (especificações: grid de cobre recoberto com carbono de 400 mesh). Após a secagem as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), JEM-2100, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific, operando em 200kV.

### 2.5.3 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A análise termogravimétrica das amostras (TG-DTG) foi realizada no equipamento 60/60H (Shimadzu). Previamente, a amostra foi peneirada (200 mesh) e seca a 60 °C por 10 minutos. As medidas foram feitas utilizando 10 mg de amostra, em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL/min e a taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura máxima de 600 °C.

### 2.5.4 Potencial zeta

As medidas para o potencial zeta (Nano particle analyzer, SZ-100 - HORIBA) do compósito foram realizadas de acordo com Shen et al. (2021), com ligeiras modificações. Para tanto, a concentração de compósito adicionado foi 0,5% m/v, o pH da solução de KCl (0,01 mol L<sup>-1</sup>) foi aferido com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> na faixa de 2 a 11.

### 2.6 Experimento de adsorção

Para maximizar a eficiência de retenção do corante de azul de metileno (AM), foi realizada a otimização das variáveis tempo e massa de amostra. O planejamento composto central 2<sup>2</sup>, com ponto central mais quatro pontos axiais, é apresentado na Tabela 1. Para tanto, fez-se a codificação das duas variáveis e foi estabelecido o ponto central com seus respectivos pontos axiais, bem como a distribuição da quantidade de ensaios necessários para a realização do procedimento de otimização. Foram realizados 11 ensaios, com três réplicas no ponto central para estimar o erro associado. A análise do modelo e a significância estatística foram avaliadas e interpretadas por meio de superfície de resposta.

**Tabela 1** - Variáveis e níveis para o planejamento composto central 2<sup>2</sup> com ponto central mais pontos axiais.

Variáveis	Símbolo	Níveis e Códigos				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	+1	$+\sqrt{2}$
Massa (mg)	( $x_1$ )	32	40	60	80	88
Tempo (min)	( $x_2$ )	14	20	30	40	44
Ensaio	Variáveis independentes					
	Massa ( $x_1$ )	Tempo ( $x_2$ )				
E1	-1	-1				
E2	-1	+1				
E3	+1	-1				
E4	+1	+1				
E5	$-\sqrt{2}$	0				
E6	$+\sqrt{2}$	0				
E7	0	$-\sqrt{2}$				
E8	0	$+\sqrt{2}$				
E9	0	0				
E10	0	0				
E11	0	0				

Fonte: Autores (2021).

### 2.7 Ensaio de remoção do corante azul de metileno

O estudo da capacidade de remoção de corante do compósito de celulose-melamina-sílica de *Mangifera indica* foi feito utilizando o azul de metileno. Inicialmente foi preparada uma solução estoque de 150 ppm de azul de metileno em água.

A partir da diluição da solução estoque foi obtido 100 mL para as concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5 ppm. A melhor condição de aplicação do polímero foi aplicada em cada solução, a partir disso, o sistema foi centrifugado (Spinplus Titan, Daiki) a 4000 rpm por 5 minutos, ao fim do processo, o sobrenadante foi coletado e analisado em espectrofotômetro. A capacidade de adsorção do azul de metileno pelo compósito foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Capacidade de adsorção (\%)} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Nessa equação  $C_0$  é a concentração inicial de azul de metileno e  $C$  é a concentração registrada ao final do processo de adsorção. A quantificação do corante foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis (Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific) em 664 nm. A construção de curva analítica foi feita a partir de diluições em série da solução estoque (150 ppm) para produzir a concentração variando de 1-5 ppm.

## 2.8 Avaliação da influência do pH na adsorção de azul de metileno

O estudo da influência do pH na remoção do corante foi feito na faixa de pH entre 2 a 11. Para tanto, foi preparada uma solução de azul de metileno 4 ppm, na qual a aferição do pH foi realizada com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, foi adicionado 60 mg de compósito a 100 mL de solução, a mistura foi agitada a 290 rpm por 30 minutos, e a partir disso, centrifugada a 4000 rpm, o sobrenadante foi coletado e analisado em espectrofotômetro UV-Vis.

## 2.9 Isoterma de adsorção

O estudo da adequação do mecanismo de adsorção a isoterma de Langmuir foi realizado de acordo com Haque et al. (2020a), com algumas modificações. Com isso, utilizou-se 60 mg de compósito, 100 mL de solução de azul de metileno nas concentrações 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm, no pH 6,2 da água deionizada. A mistura foi agitada por 30 minutos a 290 rpm, dessa forma foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos. A adsorção foi determinada com base na concentração de corante antes e após a aplicação do compósito segundo a equação 2:

$$q_e = \frac{v(C_0 - C_e)}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:  $q_e$ = Capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>)

$v$  = Volume da solução (L)

$C_0$ = concentração inicial da solução (mg L<sup>-1</sup>)

$C_e$ = concentração em equilíbrio da solução (mg L<sup>-1</sup>)

$m$  = massa do compósito (g)

## 2.10 Análise estatística

O tratamento estatístico dos experimentos e a interpretação dos dados foram realizados utilizando os softwares Statistica 12.5 e Origin 8.5. A análise de variância (ANOVA) foi realizada para determinar se há diferença significativa entre as médias obtidas. As análises foram feitas em triplicata e os resultados expressos em média mais desvio padrão. Todas as comparações foram realizadas com nível de confiança de 95% e a diferença significativa entre os valores médios foi avaliada pelo teste de Tukey.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Obtenção do compósito

A síntese do compósito é apresentada na Figura 1, no qual foi utilizada a celulose mercerizada da *Mangifera indica*. A solução de celulose foi preparada pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado juntamente com silicato de sódio, mantida sob agitação a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 40 minutos. Diante disso, para a obtenção do compósito, foi feita a solução de melamina e formaldeído, que posteriormente foi adicionada a solução de celulose. A melamina é um nucleófilo que reage com até seis grupos de formaldeído para formar dois grupos de metilol em cada grupo amina exocíclica. Após a reação há a condensação para a formação da resina (Ullah et al., 2015a).

Figura 1 - Fluxograma de síntese do compósito celulose-melamina-sílica.



Fonte: Autores (2021).

O silicato de sódio é muito utilizado na indústria de transformação de papel e na obtenção de adesivos (Merline et al., 2013). O silicato fornece ao material o incremento da rigidez e aumento do grau de aderência (Rehman & Park, 2018). A aplicação do silicato de sódio permite a modificação química e a formação da hexametilmelamina por meio da reação conhecida como organofuncionalização, dessa forma, tem-se uma área superficial maior que a da melamina (Lyu et al., 2020b; Sahiner et al., 2016; Seo et al., 2016a; Zhang & Wang, 2009). Por ser rica em grupos hidroxila, a celulose reage com os grupos

amino ou formaldeídos da hexametilolmelamina e permite a redução do tempo de condensação, pois as hidroxilas da celulose podem formar ligações covalentes com a resina melamina-sílica (Seo et al., 2016b).

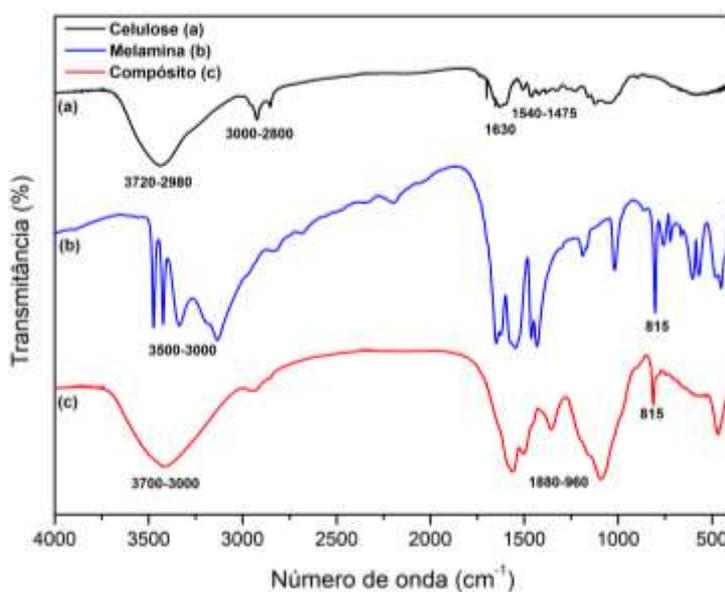
## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FT-IR

Os espectros de FT-IR da Figura 2 foram utilizados para observar a composição química e as mudanças que ocorreram durante o processo de síntese do compósito de celulose da *Mangifera indica*. A partir do espectro obtido para a celulose de *Mangifera indica*, a banda larga existente entre 3720 a 2980  $\text{cm}^{-1}$  foi devido a vários modos vibracionais, dentre os quais estão: 3640 a 3620  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem as hidroxilas (OH) livres; e em aproximadamente 3560  $\text{cm}^{-1}$ , observou-se que a água é fracamente adsorvida na celulose; os estiramentos de O-H em 3645 a 3620  $\text{cm}^{-1}$ , também contribuem para a intensidade da banda, com destaque para o estiramento dos grupos OH que ocorrem intramolecularmente na região de 3570 a 3450  $\text{cm}^{-1}$  e para a ligação intramolecular entre o O(2)H...O(6) na molécula de celulose que aparece por volta de 3455 a 3410  $\text{cm}^{-1}$ , entre 3310 e 3230  $\text{cm}^{-1}$  ligação intramolecular O(6)H...O(3); 3400 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  de grupos O-H (Deeksha et al., 2021; Lutzke et al., 2020).

As bandas que surgem entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  para a celulose equivalem ao estiramento C-H dos grupos metílicos e metilênicos da celulose, nos quais 2984 a 2810  $\text{cm}^{-1}$  remetem a vibração de valência assimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_2\text{OH}$  (C6); 2954 a 2877  $\text{cm}^{-1}$  a vibração correspondente a valência simétrica do grupo  $\text{CH}_2$  e o estiramento que aparece entre 2877 – 2828  $\text{cm}^{-1}$  do C-H  $\text{sp}^3$  da metoxila. Em 1630  $\text{cm}^{-1}$ , há a ocorrência da banda devido à presença de água adsorvida, entre 1689 e 1552  $\text{cm}^{-1}$  há a presença do estiramento C=O.

Figura 2 - Espectro de FT-IR para a celulose, melamina e para o compósito.



Fonte: Autores (2021).

As bandas entre 1540 a 1475  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação de  $\text{CH}_2$  do anel pirano; 1465  $\text{cm}^{-1}$  a deformação C-H assimétrico dos grupos metoxila; 1431  $\text{cm}^{-1}$  a deformação da ligação C-O-H; 1430  $\text{cm}^{-1}$  a deformação C-O-H de álcoois no plano e entre 1430 a 1418  $\text{cm}^{-1}$  a deformação do  $\text{CH}_2$  (Cai et al., 2019; Nagarajan et al., 2020). A banda 1386  $\text{cm}^{-1}$  é característica de deformação C-H por vibração; 1348 a 1311  $\text{cm}^{-1}$  deformação C-OH no plano; 1266  $\text{cm}^{-1}$  deformação C-H; 1225  $\text{cm}^{-1}$  C-OH no plano; 1159  $\text{cm}^{-1}$  C-OH no plano; 1123  $\text{cm}^{-1}$  C-O-C vibração de valência assimétrica; entre 1089 a 1014

$\text{cm}^{-1}$  estiramentos C-C e C-O assimétricos do anel pirano;  $1061 \text{ cm}^{-1}$  deformação C-O em álcoois secundários. Em  $1040 \text{ cm}^{-1}$  ao estiramento C-O-C de éter alifático ( $\beta$ -1,4);  $1060$  a  $1015 \text{ cm}^{-1}$  a vibração de valência da ligação  $\text{C}_3\text{-O}_3\text{H}$ ;  $1076$  a  $1004 \text{ cm}^{-1}$  C-O-C a vibração de metoxila e da ligação  $\beta$ -1,4; na região de  $998 \text{ cm}^{-1}$  deformação C-O de álcoois primários e estiramento C=O conjugado;  $930$  a  $925 \text{ cm}^{-1}$  vibrações do anel pirano;  $897 \text{ cm}^{-1}$  refere-se aos carbonos anoméricos e a deformação C1-H;  $715 \text{ cm}^{-1}$  a deformação  $\text{CH}_2$ ;  $664 \text{ cm}^{-1}$  a deformação C-OH fora do plano (Chen et al., 2020).

Observando a região do espectro de FT-IR correspondente a  $1730$  e  $1090 \text{ cm}^{-1}$  para a celulose, verifica-se a baixa intensidade das bandas, que pode ser justificado pelo procedimento de mercerização que consistem em tratar a fibra vegetal com uma base forte, geralmente o NaOH a altas temperaturas para promover o rompimento das ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila (-OH) e possibilitar o aumento da rugosidade da superfície e remover alguns componentes da fibra vegetal como lignina, a hemicelulose e as ceras (Agwuncha et al., 2020a; Marzouki et al., 2019).

Após o tratamento das fibras de sisal com NaOH 2% (m/v), Singh et al. (2000) observou que houve a redução pronunciada das bandas de absorção na região de  $1732 \text{ cm}^{-1}$  e  $1714 \text{ cm}^{-1}$  que é atribuído ao estiramento C=O das carbonilas das pectinas presentes nas fibras naturais. A hemicelulose, polissacarídeos ramificados de massa molar inferior à celulose, costuma apresentar bandas de absorção em  $1723 \text{ cm}^{-1}$  dos grupos acetil. Uma vez realizado o processo de mercerização por tratamento alcalino, há a remoção de grande parte da hemicelulose presente nas fibras (Agwuncha et al., 2020b).

Portanto, por não ser possível constatar o aparecimento dessa banda de absorção na Figura 2 para a celulose, é possível inferir que o processo de tratamento da fibra foi satisfatório para a remoção da hemicelulose. Entre as principais bandas, estão a de absorção em  $1734 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento C=O dos grupos carboxílicos alifáticos ou de ésteres acrílicos, as bandas localizadas em  $1653 \text{ cm}^{-1}$  e  $1507 \text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento das ligações C=C dos anéis aromáticos em ligninas, e a banda em  $1267 \text{ cm}^{-1}$  que remete a deformação do anel guaiacila do estiramento C-O (Agwuncha et al., 2020c; Gurgel et al., 2008; Júnior et al., 2009).

Marzouki et al. (2019), ao avaliar os efeitos da mercerização na estrutura e nas propriedades elétricas da celulose do algodão, constatou que a substituição do átomo de hidrogênio do grupo OH da celulose pelo íon de sódio na molécula  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\cdot\text{NaOH}$  torna a ligação C-O mais forte, pois há o direcionamento dos elétrons no sentido OH-NaOH, também ocorre o incremento na intensidade da banda do estiramento relativo ao  $\text{CH}_2$  que aparece entre  $2954$  a  $2877 \text{ cm}^{-1}$ , também pode ser verificado que em  $1050 \text{ cm}^{-1}$  da celulose mercerizada há o aparecimento de uma banda larga que é atribuída ao estiramento assimétrico do anel da celulose.

No espectro de FT-IR para a melamina, apresentado na Figura 2, utilizada na síntese do compósito, observa-se as vibrações características para o estiramento dos grupos amino (N-H) que absorvem entre  $3500$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Bandas atribuídas as ligações de hidrogênio (N-H), entre  $1700$  e  $1330 \text{ cm}^{-1}$  aparecem os picos relativos à flexão dos grupos amino. A presença da ligação de hidrogênio promove a diminuição no número de onda para a banda de estiramento entre o N e o H devido à ligação mais fraca. O pico forte observado em  $3335 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao estiramento assimétrico  $\text{NH}_2$ , entretanto, o estiramento simétrico aparece em  $3131 \text{ cm}^{-1}$ , e em  $1656 \text{ cm}^{-1}$  encontra-se a deformação do  $\text{NH}_2$ ;  $1556 \text{ cm}^{-1}$  há o estiramento do quadrante do anel 1,3,5-s-triazina;  $1440 \text{ cm}^{-1}$  o estiramento do semicírculo do anel 1,3,5-s-triazina;  $1438 \text{ cm}^{-1}$  pertence ao estiramento C-N da cadeia lateral;  $1030 \text{ cm}^{-1}$  é o estiramento C-N de aminas primárias ligadas ao carbono primário (Marzouki et al., 2019). A banda característica para a melamina foi observada em  $815 \text{ cm}^{-1}$ , relativa à curvatura fora do plano do anel 1,3,5-S-triazina (Chen et al., 2020; Hazarika et al., 2015). A determinação de melamina em leite em pó e leite líquido por FT-IR, Jawaid et al. (2014) aplica o método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para correlacionar os dados coletados e as diferentes variáveis estudadas, na qual a melhor região para o estudo foi entre  $851,62$  e  $798,39 \text{ cm}^{-1}$ , podendo ser justamente a faixa de aparecimento da banda característica da melamina referente ao anel 1,3,5-S-triazina.

Para o compósito *Mangifera indica*, é notável a presença da banda larga resultante da associação polimérica, provavelmente oriunda da celulose entre 3700 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  devido aos modos vibracionais das hidroxilas que são mais intensos e sobrepõem os modos para o nitrogênio. Entre 1880 e 960  $\text{cm}^{-1}$  há a presença de quatro bandas advindas da melamina, na qual 1557  $\text{cm}^{-1}$  equivale ao estiramento do quadrante do anel 1,3,5-s-triazina; 1500  $\text{cm}^{-1}$  o estiramento do semicírculo do anel; 1354  $\text{cm}^{-1}$  equivale ao estiramento C-N da cadeia lateral e 1090  $\text{cm}^{-1}$  é o estiramento C-N de aminas primárias. Observou-se também a manutenção da banda característica para a melamina em 815  $\text{cm}^{-1}$ . Em aproximadamente 1090  $\text{cm}^{-1}$  aparece o sinal referente a deformação axial do Si-O-Si, do silicato de sódio e em 466  $\text{cm}^{-1}$  tem-se a deformação simétrica O-Si-O (Halasz et al., 2010).

Durante a síntese do compósito, a melamina foi posta em reação com o formaldeído. Primeiro tem-se a etapa da metilololção, na qual há a reação direta com a formação dos grupos metilol após a adição do formaldeído aos grupos de amina, em que a ligação N-H é feita com o grupo C=O do formaldeído (Merline et al., 2013). Posteriormente, tem-se a etapa de condensação, que ocorre no carbono 6 da celulose e em várias etapas envolvendo a formação de compostos intermediários contendo ligação éter. A síntese do compósito, a partir dos compostos de metilol provenientes da primeira etapa por meio da reação de condensação, pode ocorrer com dois grupos metilol ou um grupo metilol e átomos de hidrogênio ativos. A reação é similar a utilizada na produção de resinas de ureia-formaldeído pela indústria de painéis aglomerado, todavia, a reação melamina-formaldeído é mais rápida e completa quando comparada com a ureia, e além disso, pode ocorrer em meio neutro e levemente básico (Ullah et al., 2015b).

### 3.2.2 Caracterização morfológica

#### 3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

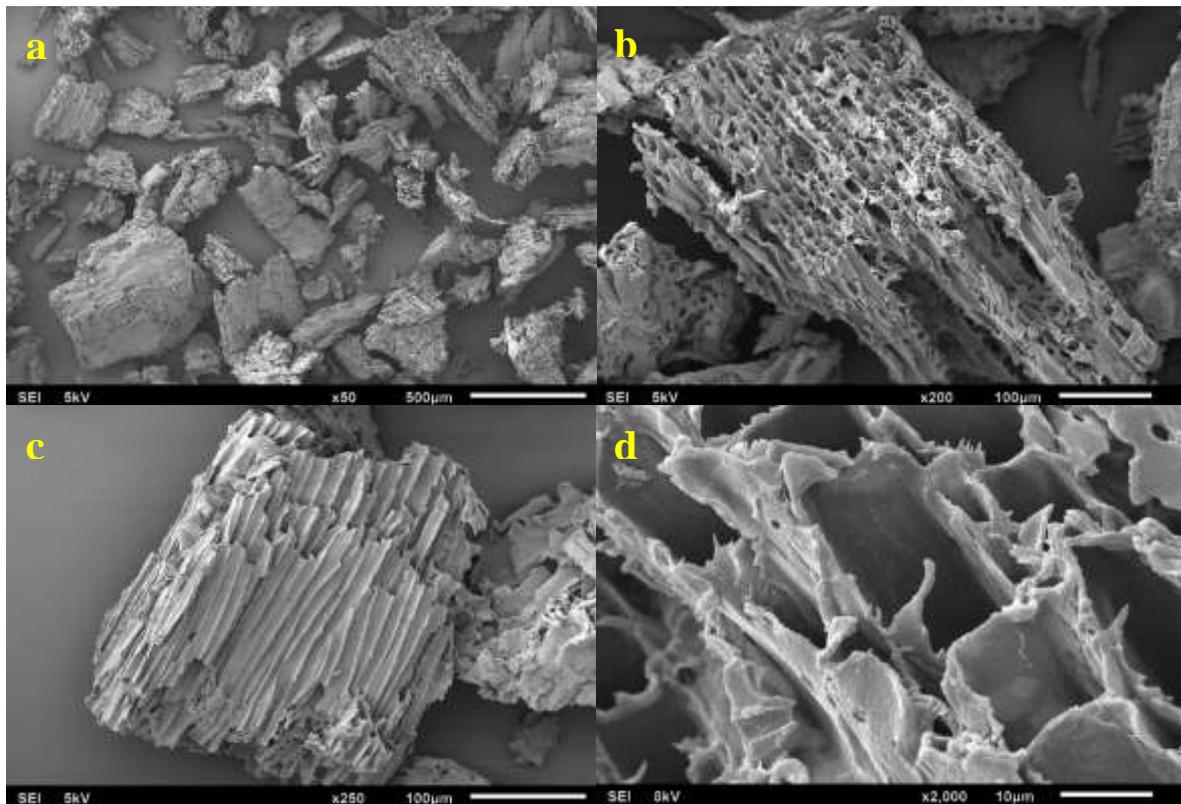
Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível investigar a estrutura morfológica de diversos compostos químicos. O MEV baseia-se na exploração da superfície da amostra pela interação existente entre os elétrons e a matéria (Kanemaru et al., 2010). O feixe de elétrons gerado é disparado em direção à amostra durante a análise, promovendo a varredura da superfície. Essa varredura ocorre sucessivamente de ponto a ponto da amostra e o sinal é transmitido a um detector, no qual é possível analisar as energias e a interação dos elétrons com a superfície da amostra. Esse sinal é interpretado pelo equipamento de gerar as imagens em alta definição (Gómez-Carracedo et al., 2009; Shen et al., 2021).

A micrografia para a celulose, Figura 3a, mostra que as fibras apresentam diferentes geometrias organizacionais. As dimensões dessas fibras formam uma espécie de tecido básico que dá forma a toda amostra. Na Figura 3b, observamos o topo das estruturas fibrosas no qual aparecem os elementos secretantes - cavidades verticais e radiais presentes em árvores lenhosas.

Na Figura 3c, o tecido da celulose apresenta-se bem definido. Esse tecido é resultante essencialmente das paredes celulares e apresenta estrutura relativamente simples e uniforme. Em face de sua composição básica nos tecidos da celulose, estão os traqueóides, cuja função é conduzir seiva bruta, que são observados como células alongadas e de pequena espessura, com orientação longitudinal na direção do eixo axial do tronco que em árvores adultas podem atingir 45  $\mu\text{m}$  de diâmetro e comprimento de cerca de 430 nm (Husson et al., 2011; Zimmermann et al., 2010).

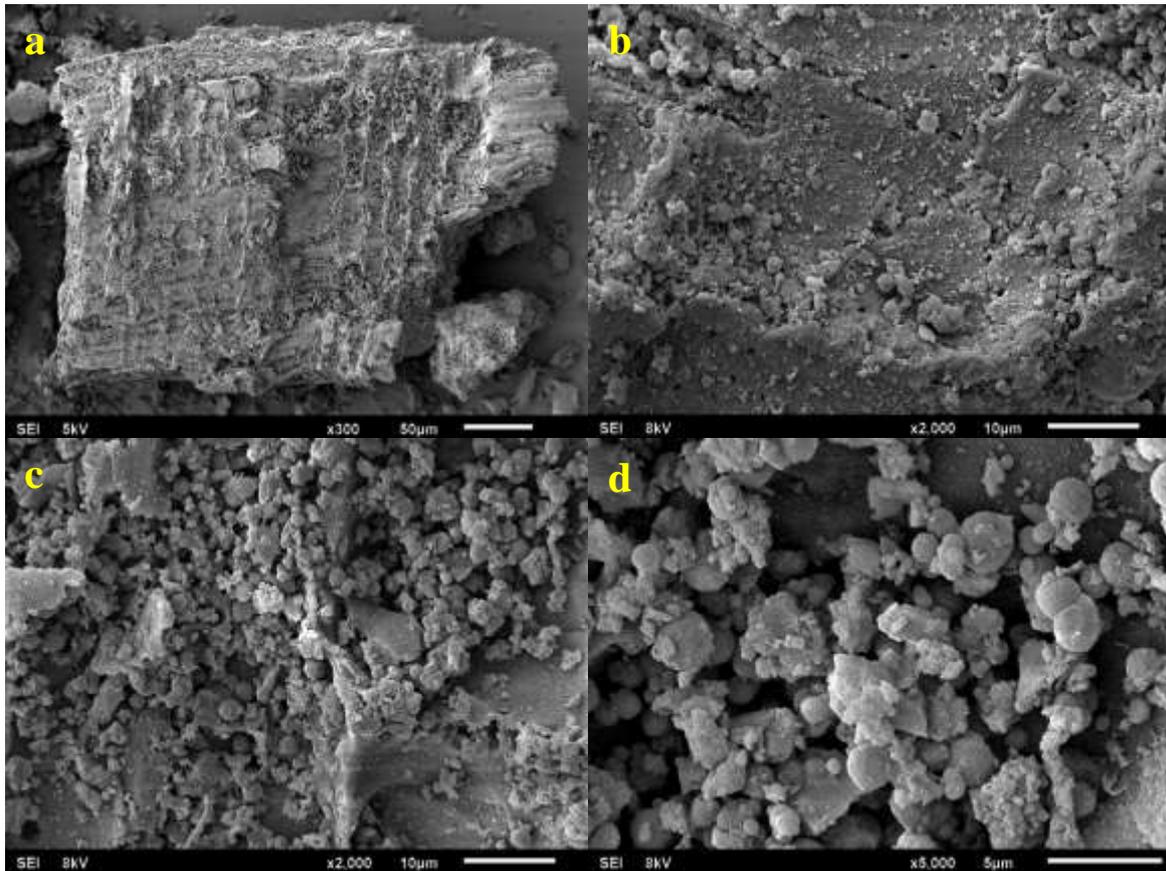
As fibras das madeiras lenhosas são um conjunto de células aglomeradas pela lamela intercelular compostas em sua maioria por celulose, hemicelulose e lignina (Zhao et al., 2007). Ainda na Figura 3c, as células apresentam elevada uniformização e rugosidade, e, além disso, sua superfície se apresenta isenta de substâncias cerosas. Isso é provavelmente resultado do processo de mercerização com NaOH (Kabir et al., 2012). Constatações similares foram feitas por Bogolitsyn et al. (2015) em fibras de madeira de juníperos e em sisal, e fibras de linho por Sreekala & Thomas (2003).

**Figura 3** - Microscopia eletrônica de varredura para a celulose de *Mangifera indica*: a) - 500  $\mu\text{m}$ , x50; b) - 100  $\mu\text{m}$ , x250; c) - 100  $\mu\text{m}$ , x200; d) - 10  $\mu\text{m}$ , x2000



Fonte: Autores (2021).

**Figura 4** - Microscopia eletrônica de varredura para o compósito celulose-melamina-sílica, a) - 50  $\mu\text{m}$ , x300; b) - 10 $\mu\text{m}$ , x2000; c) - 10  $\mu\text{m}$ , x2000; d) - 5  $\mu\text{m}$ , x5000.



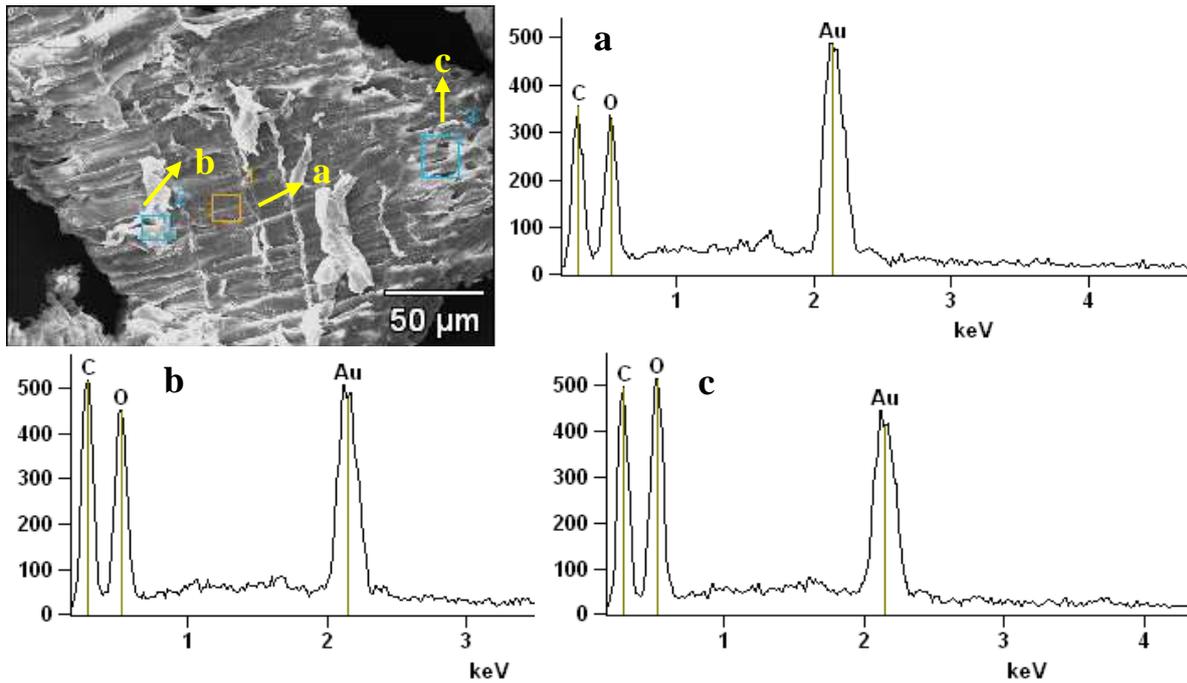
Fonte: Autores (2021).

Em destaque na Figura 3d aparecem os lúmens, vácuos, que são interiores ocios da célula. Os resultados morfológicos obtidos para o compósito de celulose-melamina-sílica são apresentados na Figura 4, que mostra a distribuição heterogênea de aglomerados esféricos na superfície da fibra. Estes aglomerados de partículas entre 1 e 2  $\mu\text{m}$  são devido à presença de nitrogênio (N), oxigênio (O), silício (Si) e sódio (Na).

### 3.2.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A análise de EDS da Figura 5 e da Figura 6 permitem a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa dos elementos, por meio da emissão de espectros de raios X característicos, possibilitando a obtenção de perfis químicos que auxiliam no estudo da zona de interesse. Com isso, tem-se uma melhor elucidação da distribuição dos elementos na superfície do compósito (Krishnamachari et al., 2011; Pathania et al., 2020).

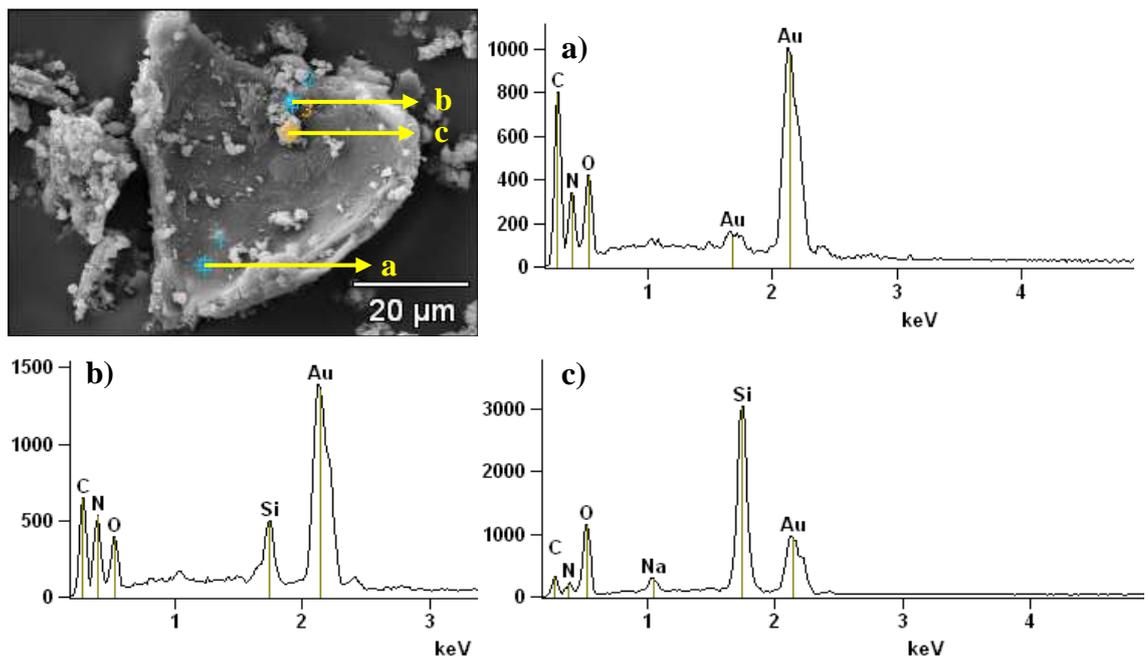
**Figura 5** - EDS para a celulose de *Mangifera indica*.



Fonte: Autores (2021).

Na Figura 5, observa-se a presença de carbono e oxigênio oriundos das fibras de celulose utilizada para a síntese do compósito. O sinal referente ao ouro (Au) que aparece é devido ao recobrimento do material condutor por Au durante as análises. Na Figura 6a, observa-se o aparecimento de picos N cuja presença é advinda da melamina utilizada para modificação da superfície da fibra de celulose. Na Figura 6b e 6c, surgem bandas para os íons Si e o Na, provenientes do catalisador aplicado na síntese do compósito.

**Figura 6** - Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para o compósito.

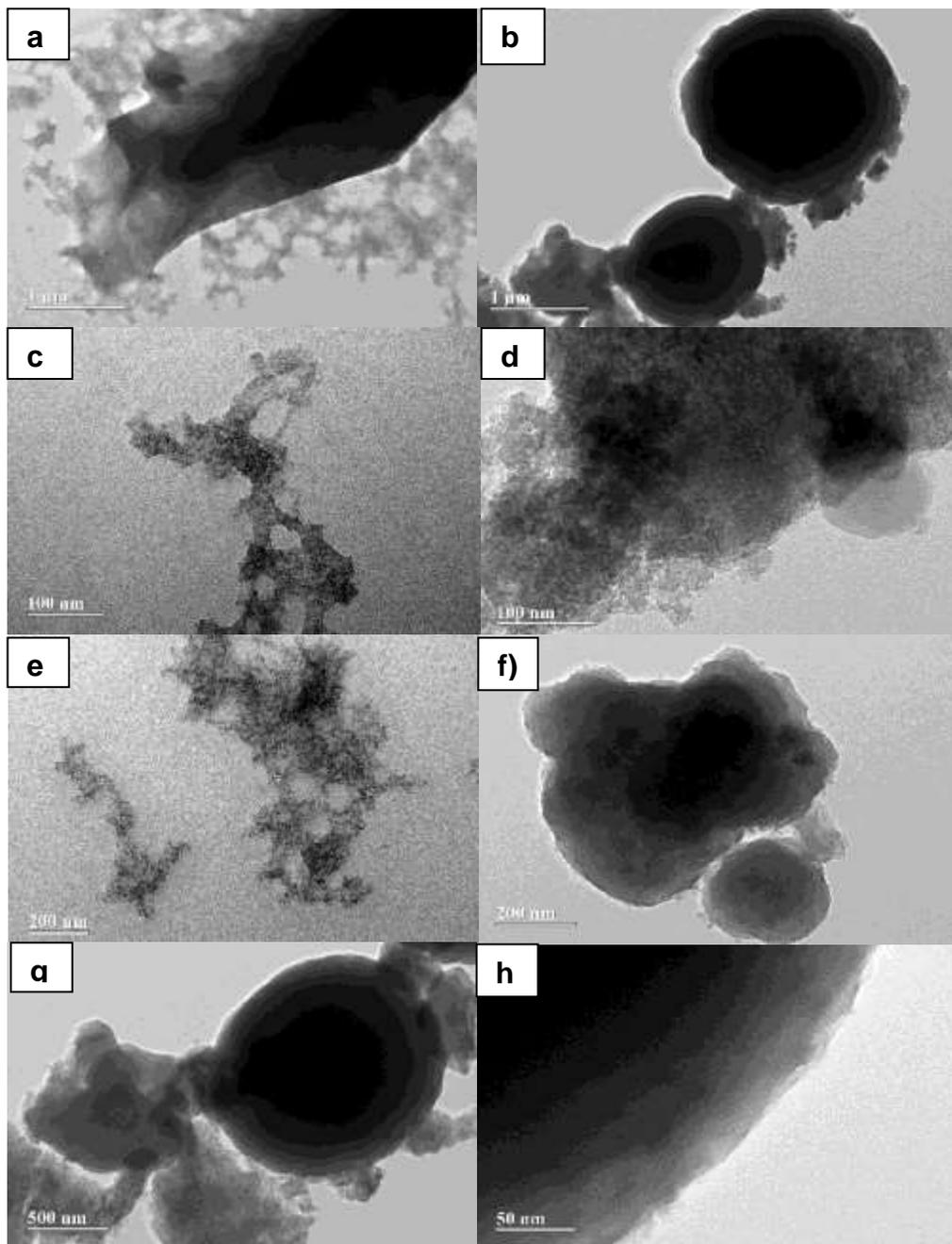


Fonte: Autores (2021).

### 3.2.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na Figura 7a, 7c e 7e são apresentadas as imagens de MET para a celulose, nas quais observa-se a visualização da estrutura da celulose, do comprimento e do diâmetro. Nas Figuras 7b, 7d, 7f, 7g e 7h, aparecem as imagens em que se identifica a modificação do material com o aparecimento de estruturas esféricas e formação do composto celulose-melamina-silica, formando uma mistura de materiais. Diferente do que ocorre no MEV, o MET oferece informações bidimensionais da amostra, por meio da ampliação da imagem formada pelo impacto dos elétrons transmitidos e difratados (Kwiecińska et al., 2019).

**Figura 7** - MET para a celulose e o composto, a) celulose – 1  $\mu\text{m}$ ; b) composto – 1  $\mu\text{m}$ ; c) celulose – 100 nm; d) composto – 100 nm, e) celulose – 200 nm, f) composto – 200 nm, g) composto – 500 nm, h) composto 50 nm.

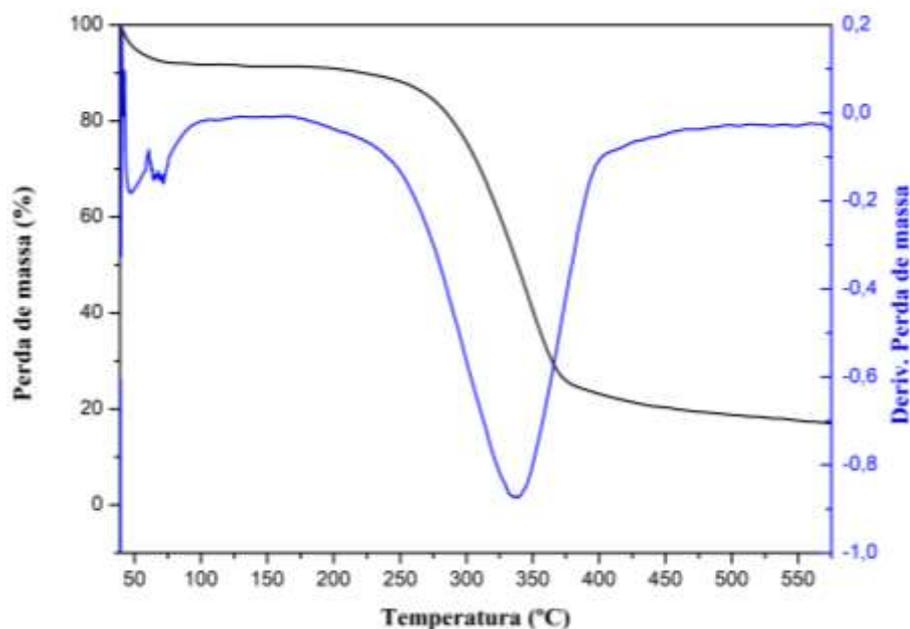


Fonte: Autores (2021).

### 3.2.3 Análise Termogravimétrica

A técnica de termogravimetria consiste em submeter uma amostra a um programa de aquecimento controlado e avaliar a variação na massa da substância no decorrer do processo. Trata-se de uma técnica destrutiva, largamente utilizada na investigação da influência do aquecimento na massa de substâncias (Kamble et al., 2021a). As curvas de TG podem ser derivadas (primeira), com a obtenção da DTG (termogravimetria derivada) que informa a variação da massa em relação ao tempo ou a temperatura (Kamble et al., 2021b).

**Figura 8** - Curvas de TG e DTG para a celulose de *Mangifera indica*.



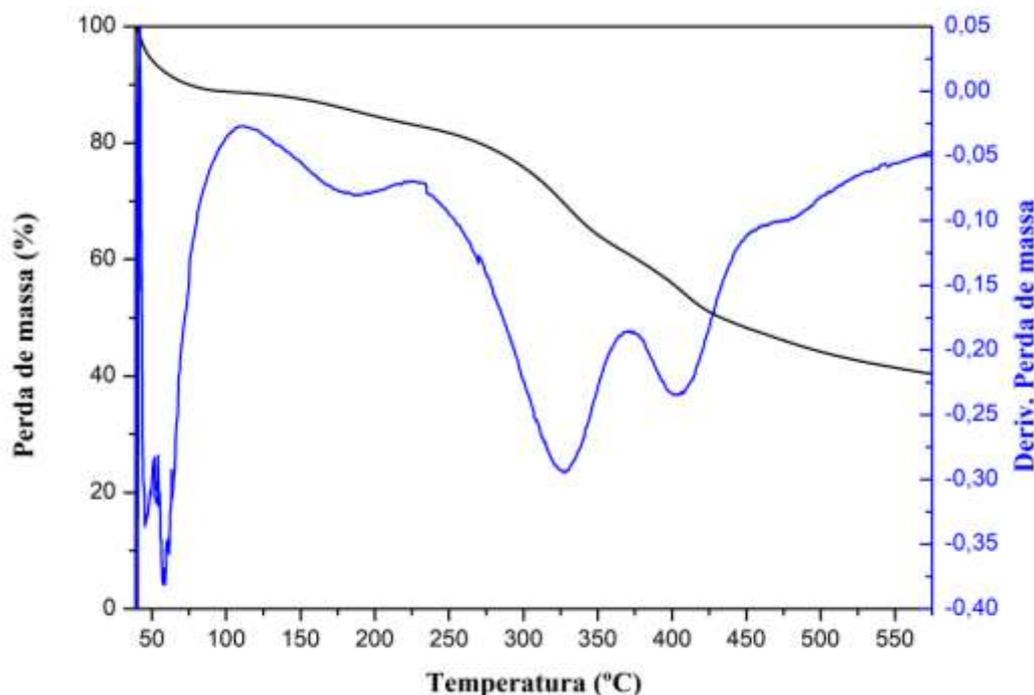
Fonte: Autores (2021).

O resultado para as curvas de TG/DTG para a celulose de *Mangifera indica* é apresentado na Figura 8. Pode-se observar que logo de início há uma pequena perda de massa em baixa temperatura, correspondente cerca de 9% da massa de amostra inicial, provavelmente devido à evaporação de água residual presente. O primeiro patamar de estabilização de massa ocorre por volta de 95 °C. A temperatura de 180 °C tem início uma perda acentuada de massa da celulose, aproximadamente 69%, em 285 °C, e observa-se a temperatura onset, que corresponde ao início extrapolado do evento térmico.

A temperatura final indica o término da etapa de perda de massa e liberação da maior parte dos compostos voláteis, e a temperatura endset de 375 °C corresponde ao final do evento térmico extrapolado, e a estabilização ocorre por volta de 440 °C. O segundo patamar de estabilização da massa se inicia por volta de 450 °C, em que há a degradação da lignina, com liberação de compostos voláteis e a formação de carbono fixo, durante o processo de pirólise, a lignina remanescente na amostra derrete e cria uma fase líquida de elevada viscosidade, que atua como uma barreira retardante da liberação dos compostos voláteis, o que pode justificar a pequena perda de massa do material (3%) nessa etapa final (Z. Zhang et al., 2018a). A curva de DTG confirma a ocorrência dos dois fenômenos, o primeiro é mais lento e relativo à perda de água e o segundo acontece entre 250 e 400 °C de ocorrência mais rápida e é no qual ocorre a efetiva degradação da celulose com perda máxima de massa para a maioria das amostras entre 300 a 450 °C (Kamble et al., 2021c).

Segundo Agwuncha et al. (2020d) a perda de massa acentuada deve-se a degradação da celulose e da hemicelulose, que corresponde a cerca de 65% do total das fibras vegetais. O processo para a celulose está diretamente relacionado ao arranjo das cadeias de celulose empacotadas na madeira. Assim, as diferenças organizacionais na cadeia de celulose, da *Mangifera indica*, podem afetar o comportamento da decomposição térmica para a amostra, ou seja, a estrutura da celulose também varia de acordo com a matéria prima da qual é extraída (Poletto et al., 2012; Zhang et al., 2018b). Após o fim do procedimento de termogravimetria, foi constatado que 85% da massa inicial da amostra foi degradada pela temperatura.

**Figura 9** - Curvas de TG e DTG para o compósito celulose-melamina-sílica.



Fonte: Autores (2021).

Diferenças notáveis foram observadas entre as curvas de TG/DTG para o compósito em relação à celulose. Conforme a Figura 9, a perda de massa ocorre em número maior de etapas. Na fase inicial, assim como o observado para a celulose, constata-se a perda de água pela evaporação a baixas temperaturas, com variação na massa de 12%. Em aproximadamente 110 °C a evaporação tem fim e há o início da segunda etapa de degradação do compósito que dura até 230 °C com perda de 6% durante esse intervalo de temperatura. A curva de TG apresenta uma suave anomalia entre 265 e 375 °C que é melhor observado na curva de DTG. Durante esse evento, houve perda de 20% de massa residual da amostra, e mais dois outros processos de degradação são observados, um entre 375 e 450 °C e o outro entre 460 e 510 °C com respectiva perda de massa de 6 e 7%. Ao final do programa de aquecimento, houve degradação de aproximadamente 65% da massa inicial do compósito, o que sugere a maior estabilização térmica do material.

### 3.2.4 Potencial zeta

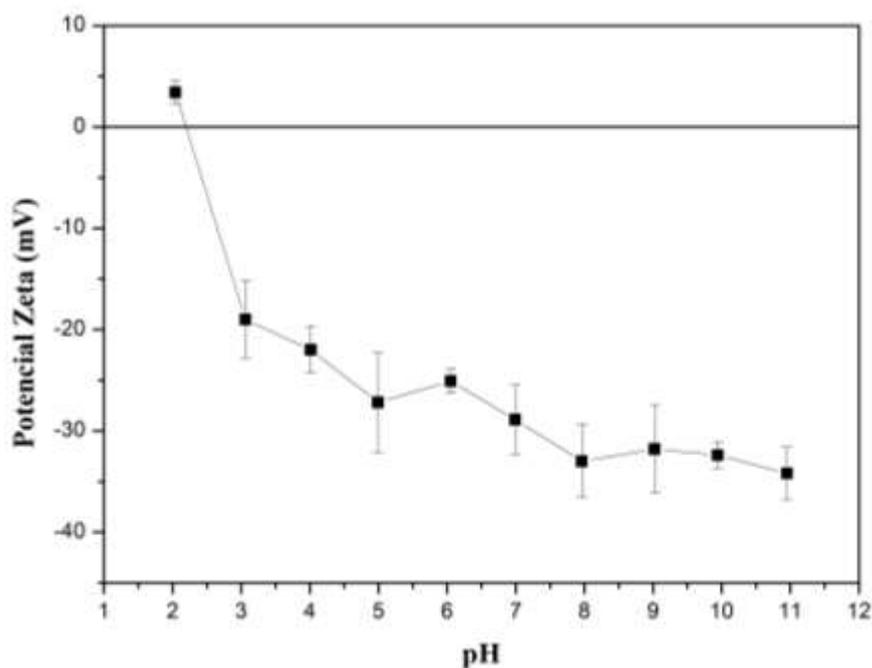
A determinação do potencial zeta é baseada na separação das cargas existentes na interface que se estabelece entre a superfície da partícula e o líquido em que elas estão dispersas. As medidas de potencial zeta são empregadas para estimar as cargas existentes na superfície das partículas (Choi et al., 2020). Essas cargas são responsáveis pelo efeito de repulsão,

contribuindo para a maior estabilidade da suspensão em meio aquoso, dessarte, não há a ocorrência da formação de aglomerados entre as partículas (Crothers et al., 2021; Sharifi et al., 2021).

De acordo com a Figura 10, observa-se que, para valores de pH inferior a 3, o compósito apresenta potencial entre -20 e 5 mV, o que indica baixa estabilidade desse material em suspensão. Em suma, para a avaliação da estabilidade das suspensões, segue-se a regra de que os valores de potencial zeta maiores, o módulo de 30 mV, indicam partículas altamente carregadas, nas quais há o estabelecimento de dispersões físicas estáveis devido à repulsão eletrostática existente (Başaran Kankılıç & Metin, 2020c).

Em pH próximo a 2,2 há a constatação do ponto isoelétrico do compósito, é nesse pH que ocorre o estabelecimento da condição de equivalência entre as cargas negativas e positivas. Para valores de pH superior a 3, o potencial zeta é mais negativo, e a partir do pH 5 o compósito adquire maior quantidade de cargas negativas, o que favorece as interações eletrostáticas e a maior estabilidade do sistema. A desprotonação da solução, as hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) presentes em grande número nas fibras de celulose do compósito e os grupos silicatos ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ), favorecem a predominância de cargas negativas superficiais em detrimento das cargas positivas, o que pode justificar a ocorrência de valores negativos para o potencial zeta a partir do pH 2,2. Portanto, a estabilidade das dispersões aquosas de fibras de celulose é diretamente influenciada pela dupla camada elétrica que se estabelece sob sua superfície (Başaran Kankılıç & Metin, 2020d).

**Figura 10** - Potencial Zeta para o compósito celulose-melamina-sílica em diferentes pH.



Fonte: Autores (2021).

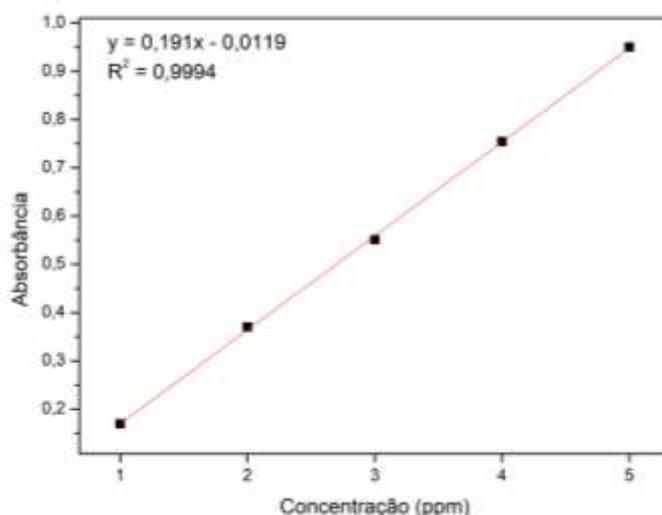
Para pH na faixa de 3 a 7, observa-se que há o incremento progressivo dos valores negativos para o potencial zeta, de  $-19 \pm 3,8$  a  $-28,9 \pm 3,4$  mV, respectivamente. A partir do pH 5 o valor para o potencial zeta apresenta maior estabilização, e portanto há o incremento do caráter aniônico do compósito celulose-melamina-sílica, que está de acordo com o observado no FT-IT com a presença dos grupos carbonilas e hidroxilas, fato que também foi observado por Haque et al. (2020b), no estudo da adsorção de azul de metileno em bioadsorventes de resíduos provenientes do descaroçamento de algodão. O aumento da presença de cargas negativas na superfície do compósito favorece a interação eletrostática com as moléculas de corantes catiônicos, como por exemplo, o azul de metileno, resultando no incremento da eficiência de remoção do corante na faixa de

pH que apresentava valores mais negativos para o potencial zeta (Başaran Kankılıç & Metin, 2020e; El-Bouraie, 2015; Wang et al., 2019).

### 3.3 Otimização das variáveis tempo e massa de compósito

Para a obtenção da melhor condição de aplicação do compósito na retenção do corante de azul de metileno foi feito o estudo das variáveis massa ( $x_1$ ) e tempo ( $x_2$ ) por meio do planejamento composto central (Tabela 2). A quantificação do teor do corante foi realizada por meio da curva de calibração apresentada na Figura 11, na qual a faixa de trabalho foi de 1 a 5 ppm. A equação que descreve a concentração da solução foi  $y = 0,191x - 0,0119$ , na qual  $y$  corresponde a absorvância e  $x$  é a concentração expressa em ppm, e o coeficiente de determinação entre a absorvância e concentração das soluções foi de 0,9994.

Figura 11 - Curva de calibração para o azul de metileno.



Fonte: Autores (2021).

De acordo com o resultado apresentado na Tabela 2 para o percentual de retenção do corante pelo compósito, observa-se que os ensaios E1, E2 e E5 foram os que apresentaram o menor percentual de retenção, e o ensaio E4 juntamente com os pontos centrais (E9, E10 e E11) apresentaram os resultados mais elevados.

Tabela 2 - Porcentagem de retenção do azul de metileno pelo compósito

Ensaio	Variáveis independentes		Retenção %
	Massa ( $x_1$ )	Tempo ( $x_2$ )	
E1	40 (-1)	20 (-1)	69,3
E2	40 (-1)	40 (+1)	73,1
E3	80 (+1)	20 (-1)	87,4
E4	80 (+1)	40 (+1)	89,3
E5	32 (-√2)	30 (0)	68,1
E6	88 (+√2)	30 (0)	88,1
E7	60 (0)	14 (-√2)	79,2
E8	60 (0)	44 (+√2)	82,5
E9	60 (0)	30 (0)	88,6
E10	60 (0)	30 (0)	88,8
E11	60 (0)	30 (0)	88,3

Fonte: Autores (2021).

Os resultados experimentais obtidos com a realização do planejamento experimental foram ajustados a uma equação polinomial de segunda ordem para expressar a relação entre as variáveis massa (m) e tempo (t) em relação à resposta porcentagem de retenção do corante:

$$R\% = 88,6 + 15,6m - 10,3m^2 + 2,5t - 7,6t^2$$

O fator que apresenta maior significância dentre os termos é o termo linear para a massa ( $p = 0,0000$ ), seguido pelo termo quadrático para a massa ( $p = 0,0000$ ) e o termo linear para o tempo ( $p = 0,0157$ ). A interação entre a massa e o tempo ( $p = 0,3919$ ) não foi significativa ( $p > 0,05$ ) para o modelo. As Figuras de mérito para o modelo estão dispostas na ANOVA da Tabela 3.

**Tabela 3** - ANOVA para o modelo quadrático para o planejamento composto central.

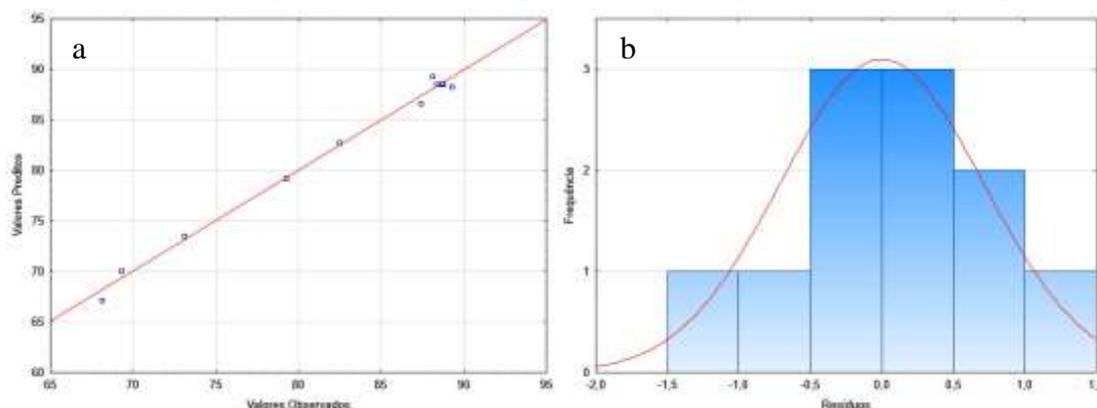
Fator	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Valor de $p$
Massa (L)	489,39	1	489,39	0,0000
Massa (Q)	150,61	1	150,61	0,0000
Tempo (L)	12,96	1	12,96	0,0157
Tempo (Q)	81,12	1	81,12	0,0003
1L por 2L	0,88	1	0,88	0,3919
Erro	5,02	5	0,04	
Ajuste total	690,75	10		
$R^2$	0,9927			
R ajustado	0,9855			

Fonte: Autores (2021).

A constatação da maior significância da massa em detrimento do tempo pode ser confirmada pela significância dos fatores apresentados na ANOVA. De acordo com a Tabela 3, o coeficiente de determinação múltipla  $R^2$ , descreve cerca de 99,80% da variância dos dados, com uma máxima variância explicada de 98,55%.

A Figura 12a mostra que existe uma correlação entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo, revelando que é capaz de prever com boa exatidão os valores experimentais. A análise dos resíduos do modelo, Figura 12b, demonstrou que os mesmos seguem uma distribuição normal, indicando que as variações nas medidas realizadas resultam de erros aleatórios e inerentes ao processo analítico.

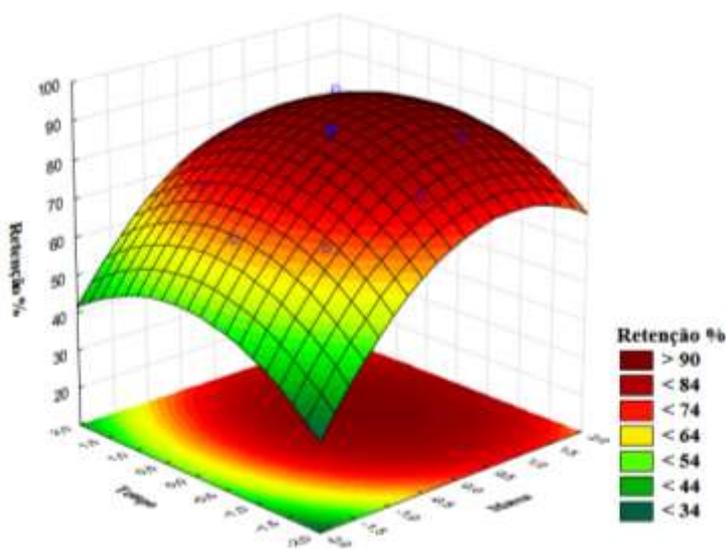
**Figura 12** - (a) Gráfico dos valores experimentais vs valores previstos e (b) histograma de resíduos vs frequência.



Fonte: Autores (2021).

Após a avaliação da significância dos efeitos e da adequação do modelo quadrático pela ANOVA, foi obtida a superfície de resposta, Figura 13, para o efeito da massa e do tempo no teor de corante retido pelo compósito. A superfície de resposta indica que o maior percentual de retenção do corante pode ser obtido utilizando níveis de massa e tempo localizados próximos ao ponto central para massa (0) e tempo (0), 60 mg e 30 minutos, respectivamente.

**Figura 13** - Superfície de resposta do modelo quadrático para o planejamento composto central.



Fonte: Autores (2021).

Em termos de massa, observou-se que há o aumento da eficiência na medida em que se anda na superfície de resposta (Figura 13) do nível baixo (-1, 40 mg) para o ponto central (0, 60 mg). Deste modo, pode-se inferir que quantidades de massa inferiores a 60 mg não foram eficazes em reter maiores quantidades de corante, ademais, após o ponto central há um leve decréscimo da eficiência. Para a variável tempo, nos níveis mais baixos (-1, 20 minutos), encontrou-se a menor eficiência de extração, sendo possível constatar que em tempos inferiores a 30 minutos não propiciaram uma condição favorável para que o compósito possa interagir com o corante e capturá-lo do meio, fato que foi alcançado por volta de 30 minutos (ponto central, 0).

A avaliação da viabilidade do poli (cloreto de trimesoila-melamina) para a remoção de metileno e metais tóxicos, foi estudada por AL-Hammadi et al. (2018c) por meio de uma análise univariada. Esses autores observaram que, para soluções de azul de metileno nas concentrações de 3 e 16 ppm entre 0 e 30 minutos, houve o incremento pronunciado da taxa de remoção do corante pelo material, no qual, em 30 minutos ocorre o percentual máximo de remoção e após esse tempo há a ocorrência do equilíbrio. Por outro lado, ao avaliar a adsorção de azul de metileno por sílica mesoporosa preparada pelo método sol-gel com hidroxietil celulose, Lyu et al. (2020c) verificaram que era necessário tempos de contato entre o compósito e o corante superiores a 80 minutos para propiciar uma adsorção efetiva, com a estabilização da adsorção em 230 minutos, resultado parecido com o Yu et al. (2021) em que a redução efetiva da concentração do corante pelo compósito iniciou-se por volta de 120 minutos, com a remoção máxima sendo alcançada em 150 minutos.

Ao comparar o tempo necessário para a efetiva remoção do corante azul de metileno pelo compósito, constatou-se que o compósito desenvolvido neste trabalho apresentou tempo similar ou menor para alcançar a remoção satisfatória do corante. Bonetto et al. (2021a) aplicaram um planejamento fatorial completo  $3^3$  para estudar a significância da concentração inicial de azul de metileno, massa de adsorvente, pH, temperatura e velocidade de agitação, e observaram que temperatura e velocidade

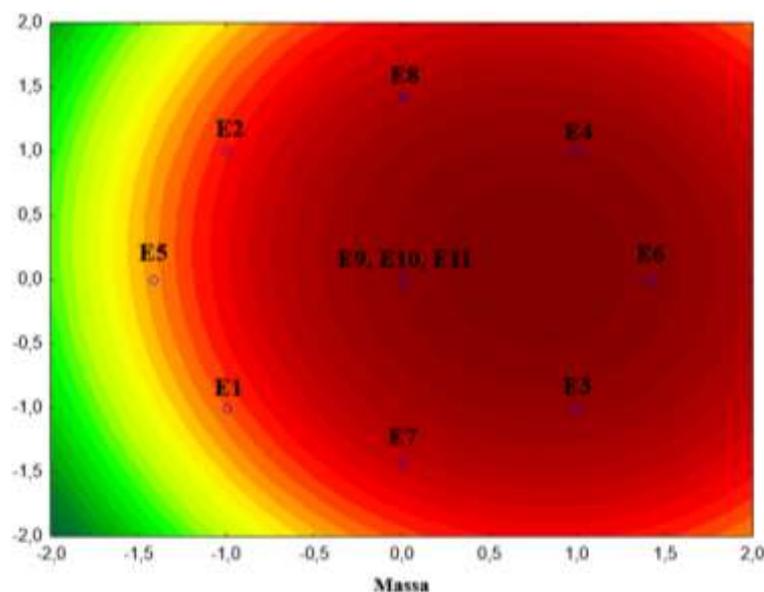
de agitação não exerceram influência significativa na resposta, em que pH 10 e 85 mg são mais eficientes e, com o aumento da concentração do corante, há o decréscimo da eficiência de remoção. Moghazy et al. (2019), através de um planejamento fatorial completo  $2^4$ , observaram que tempo e massa de biossorbente foram os fatores mais significativos e que temperatura não exerceu atividade significativa.

Na análise dos resultados para a remoção do corante da tabela 2 foi possível constatar os três ensaios E1, E2 e E5, os quais foram feitos os que apresentaram o menor percentual de remoção, embora tenham sido realizados nos tempos de 20, 40 e 30 minutos, foram concluídos com as menores massas propostas pelo planejamento, e assim, podemos sugerir que valores de massa inferiores a 40 mg não possibilitaram uma retenção mais pronunciada do corante.

Os experimentos E4, E6, E9, E10 e E11 apresentaram valores de retenção do corante superior a 88%. O E4 foi realizado com a maior massa proposta de 80 mg, e no segundo maior tempo de 40 minutos. Quando comparado aos ensaios realizados no ponto central E9, E10 e E11, que foram realizados com 60 mg e 30 minutos, verificou-se a proximidade de resultados. Como não há diferença significativa entre os percentuais, logo, os ensaios realizados com 60 mg e 30 minutos, foram mais vantajosos que o E4, pois utilizaram menor massa e realizados em menor tempo.

O gráfico de contorno apresentado na Figura 14 mostra a disposição dos experimentos no espaço amostral, a área em vermelho mais escuro, corresponde à região proposta pelo planejamento em que se teve a maior eficiência de retenção. A análise numérica indicou que a melhor condição, segundo o modelo matemático, para a aplicação do compósito corresponde à massa de 74 mg e ao tempo de 37 minutos, e a retenção nessa condição seria 89,3% (desejabilidade de 0,9998). Ainda que a melhor condição proposta pela modelagem matemática propicie 89,3% de retenção do corante, essa pode não ser a condição mais viável de aplicação, pois no ponto central (60 mg, 30 minutos) foi retido um percentual considerável. Para alcançar a porcentagem predita pelo modelo (89,3%) foi necessário o incremento de 23,3% na quantidade de massa do compósito e do tempo de contato o que ocasionaria a elevação dos custos operacionais do processo durante o tratamento primário quimicamente assistido.

**Figura 14** - Gráfico de contorno do modelo quadrático para o planejamento composto central.

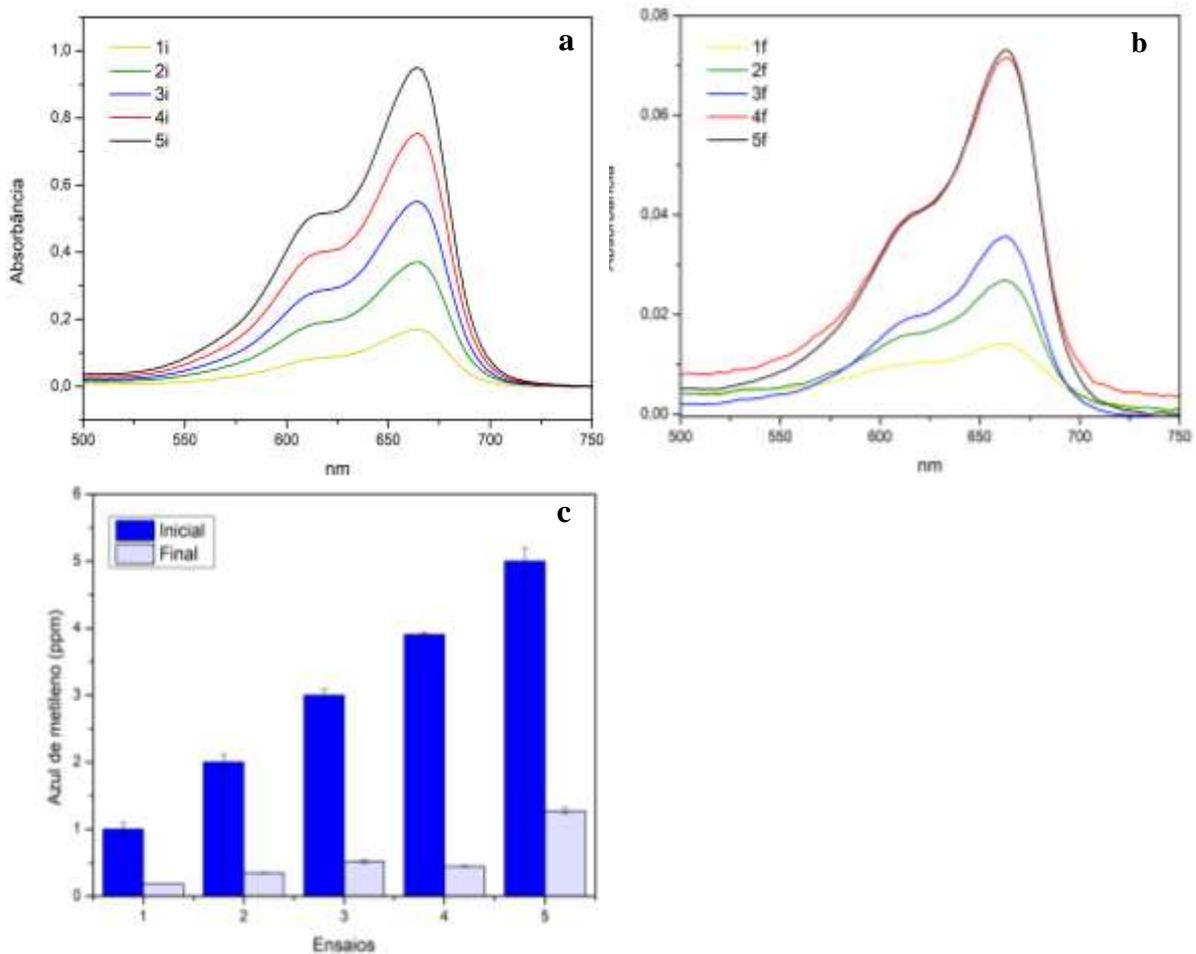


Fonte: Autores (2021).

### 3.4 Aplicação da condição ótima na adsorção de azul de metileno

Após a avaliação dos fatores, massa de compósito e tempo de contato, a condição escolhida para a aplicação do compósito, representada pelo ponto central (60 mg e 30 minutos), foi testada quanto a adsorção do corante azul de metileno nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5 ppm. A Tabela 4 e a Figura 15 apresentam a concentração do corante, antes e depois da aplicação. Entre as cinco concentrações avaliadas, a solução mais concentrada, a de 5 ppm foi a que apresentou a menor taxa de retenção do corante, com 75%.

**Figura 15** - Espectro visível para as soluções de azul de metileno antes (a) e depois da aplicação do compósito (b). c) percentual de corante removido.



Fonte: Autores (2021).

A diminuição do percentual de retenção com o incremento da concentração também foi observada por AL-Hammadi et al. (2018d) cuja capacidade de adsorção do compósito policloreto de trimetil-melamina (PTMP) diminuiu a partir de 3 ppm de concentração azul de metileno. Esse fato pode ser justificado pela saturação dos sítios disponíveis para a captura do corante.

**Tabela 4** - Concentração de azul de metileno (ppm) antes e após a aplicação do compósito

Concentração Inicial	Concentração Final	Remoção (%)
1	0,18 ± 0,00	81,7 ± 0,2
2	0,35 ± 0,00	82,5 ± 0,4
3	0,52 ± 0,02	82,7 ± 0,7
4	0,74 ± 0,00	88,6 ± 0,2
5	1,27 ± 0,04	74,6 ± 0,9

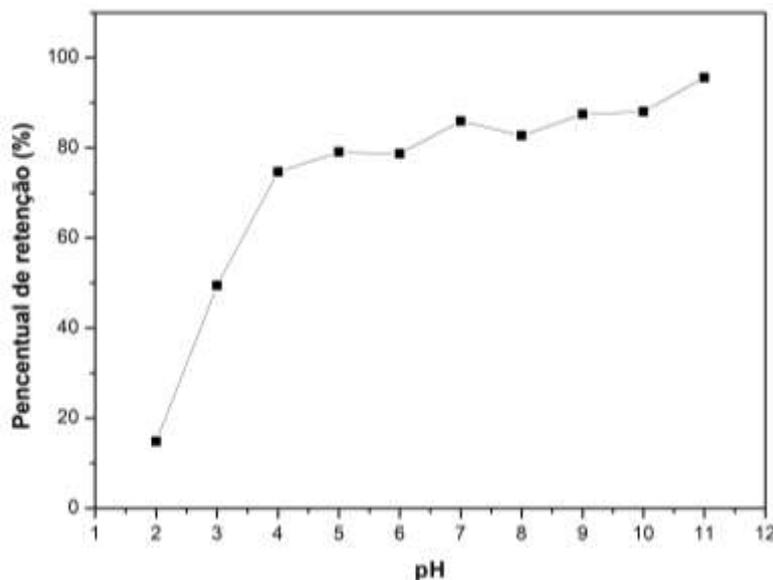
Fonte: Autores (2021).

Para concentrações inferiores 5 ppm, o compósito apresentou percentual de remoção superior a 80%, em que a maior eficiência foi observada para a solução de 4 ppm alcançando a retenção máxima de 88,6 %. Com isso, esta pesquisa desenvolveu um compósito simples, ecológico e de baixo custo, pois reaproveitou resíduos de podas de *Mangifera indica*, que foi eficaz na retenção de azul de metileno, e com potencialidade para ser aplicado para o tratamento primário quimicamente assistido de efluentes da indústria têxtil.

### 3.5 Efeito do pH na adsorção de azul de metileno

O pH da solução afeta diretamente o processo de adsorção, contribuindo para o aumento ou diminuição da eficiência do procedimento. Cada corante se comporta de uma maneira particular perante as variações no pH do meio em questão, visto que, trata-se de um soluto que possui carga superficial característica (Banerjee et al., 2015). Na Figura 16 são apresentados os percentuais de retenção do corante pelo compósito celulose-melamina-sílica. Observou-se que há o aumento pronunciado na retenção do corante na faixa de pH de 2 a 4. No pH 2, mais ácido, foi observado a menor eficiência do processo, com remoção de 14,8 ± 0,6%. A menor eficiência em pH mais ácido pode ser explicado pela presença de íons H<sup>+</sup> em excesso, que durante a adsorção, competem com o corante - azul de metileno - que também é carregado positivamente pelos sítios do compósito (Tang et al., 2017). Com o aumento do caráter alcalino da solução, o percentual de remoção aumenta, no qual em pH 5 há a remoção de 79,0 ± 0,2%, e a partir disso, a eficiência se mantém acima de 80%, além disso, o maior percentual de remoção foi observado em pH 11, com 95,6 ± 0,2%. Sendo assim, o compósito possui ampla aplicabilidade quanto a faixa de pH, podendo atuar de maneira eficiente em pH superiores a 5.

**Figura 16** - Percentual de remoção de acordo com a variação de Ph.



Fonte: Autores (2021).

A avaliação do pH está em consonância com os resultados do potencial zeta, na qual, a partir do pH 5, há a estabilização e ocorre o aumento do caráter aniônico do compósito e isso implica no aumento da atração eletrostática entre o compósito aniônico e o corante catiônico. A presença de carga superficial negativa no compósito atrai os cátions do corante dispersos em solução, com o aumento do pH há aumento da capacidade de adsorção para corantes catiônicos (Banerjee et al., 2015; Bonetto et al., 2021b).

No estudo da biossorção do azul de metileno por compósitos de duas espécies de macroalgas *Ulva fasciata* e *Sargassum dentifolium*, Moghazy et al. (2019) observaram que após 6,7 e 9, respectivamente, as partículas de compósito começam a ser carregadas negativamente, e que em soluções de pH mais alto, a biossorção de moléculas carregadas positivamente, como os corantes catiônicos, é eletrostaticamente favorável. AL-Hammadi et al. (2018e) reportaram que a remoção do azul de metileno pelo compósito Poli (cloreto de trimesoíla-melamina) começa a ser efetiva a partir do pH 3. Esse fato também foi constatado por Wang et al. (2019) que convalidam a eficiência na adsorção do corante pelo compósito a base de polianilina e  $TiO_2$ .

### 3.6 Isoterma de adsorção

Por meio das isotermas de adsorção é possível obter informações sobre os parâmetros físico-químicos que influenciam na aplicabilidade de um determinado material. As equações isotérmicas descrevem o equilíbrio que se estabelece durante esse processo e propiciam informações sobre a afinidade do adsorbato (azul de metileno) e o adsorvente (compósito) em condições controladas de pH e temperatura (Ho et al., 2002). A teoria relacionada à isoterma de Langmuir é a da formação de uma monocamada de adsorbato a superfície de um adsorvente, e, desse modo, há o estabelecimento de um equilíbrio que se constata a saturação do adsorvente (Haque et al., 2020c).

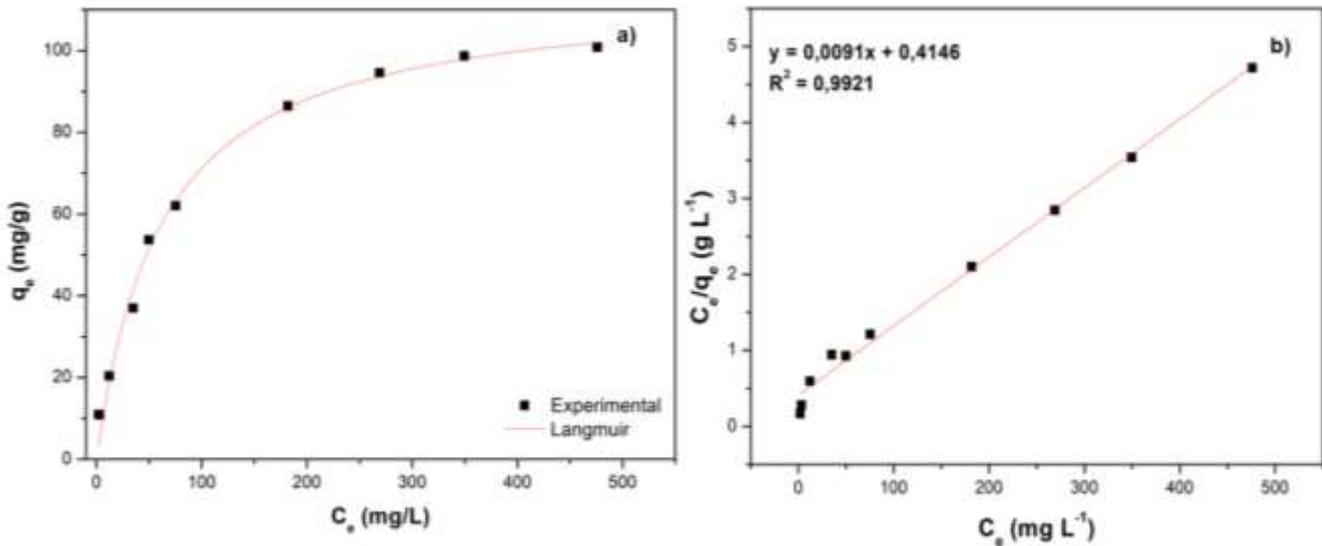
Os dados da adsorção do corante azul de metileno, pelo compósito celulose-melamina-sílica foram analisados de acordo com a forma linear da isoterma de Langmuir. A concentração do corante verificada no equilíbrio ( $C_e$ ) foi obtida após o teste de adsorção na faixa de concentração de 5 a 500 mg L<sup>-1</sup>, e a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) foi determinada pela Equação 2. A isoterma de adsorção obtida é apresentada na Figura 17a. A isoterma teórica é uma função hiperbólica e pode ser obtida pela

Equação 3. A linearização é uma forma mais simples para a obtenção dos parâmetros, e a forma linear (Equação 4) foi empregada na determinação da capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) e da constante de Langmuir ( $K_L$ ).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad \text{Equação 4}$$

**Figura 17** - (a) Isoterma de adsorção do azul de metileno pelo compósito celulose-melamina-sílica. (b) isoterma de adsorção na forma linear.



Fonte: Autores (2021).

O coeficiente angular da reta apresentada na Figura 17b permite encontrar o valor para o  $q_{max}$ , igual a  $109,9 \text{ mg g}^{-1}$  e  $K_L$  equivalente a  $2,19 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$ . O coeficiente de regressão de 0,9921 mostra que o experimento de adsorção do azul de metileno pelo compósito teve bom ajuste ao modelo de Langmuir. O valor de  $q_{max}$  costuma ser utilizado na comparação de vários adsorventes a mesma temperatura. O valor para o  $q_{max}$  encontrado neste trabalho foi superior a outros reportados na literatura, conforme o valor apresentado de alguns resíduos agroindustriais como, por exemplo, a casca do ovo (Tsai et al., 2006), os resíduos de maracujá (Pavan et al., 2008) e o bagaço da azeitona (Banat et al., 2007). O valor de  $q_{max}$  foi próximo ao observado para os resíduos sólidos da indústria de suco de maçã apresentado por Bonetto et al. (2021c) de  $107,6 \text{ mg g}^{-1}$ .

O valor da constante de Langmuir ( $K_L$ ) está diretamente relacionado à afinidade existente entre o adsorvente e o adsorbato, correspondendo à concentração de equilíbrio do corante azul de metileno quando o  $q_e$  é metade do valor de  $q_m$  (Bonetto et al., 2021d). Maiores valores de  $K_L$  sugerem maior interação entre o par adsorvente-adsorbado, uma vez que a capacidade máxima de adsorção é alcançada quando os valores de  $C_e$  são menores, isso implica que há mais moléculas de corante adsorvidas na superfície do compósito do que dispersas na solução (Haque et al., 2020d).

## 4. Conclusão

Este trabalho apresenta resultados inéditos para a adsorção de azul de metileno por um compósito obtido a partir da celulose de resíduos de poda da *Mangifera indica*. O espectro de FT-IR mostrou que, após a síntese, persistiu a banda característica da melamina em  $815\text{ cm}^{-1}$  no compósito. O MEV e o MET permitiram constatar que a celulose da *Mangifera indica* é bastante rugosa e que os N oriundos da melamina ficaram dispersos na superfície do compósito. O TG/DTG mostrou que o compósito é termicamente mais estável que a celulose mercerizada. A análise do potencial zeta mostrou que o compósito apresenta maior estabilização a partir do pH 5, com o incremento do caráter aniônico pelo compósito. O delineamento experimental auxiliou na constatação de que a massa de 60 mg de compósito e 30 minutos de tempo de contato é a melhor condição para aplicação, com 88,6% de remoção de azul de metileno. Até 4 ppm de concentração do corante, o compósito apresentou eficiência superior a 80%, e a partir de pH 5 a remoção do corante também é superior a 80%, o máximo é observado em pH 11 com  $95,6 \pm 0,2\%$ . A adsorção do corante pelo compósito teve bom ajuste ao modelo de Langmuir ( $R^2 = 0,9921$ ), com  $q_{\max}$ , igual a  $109,9\text{ mg g}^{-1}$  e  $K_L$  equivalente a  $2,19 \times 10^{-2}\text{ L mg}^{-1}$ . Portanto, o compósito desenvolvido nesse trabalho, sintetizado a partir da celulose oriunda dos resíduos de poda da *Mangifera indica*, foi eficaz na remoção do corante azul de metileno, apresentando-se como um material de baixo custo, pois foi obtido de um material que seria descartado, biodegradável e eficiente com potencial para ser aplicado no tratamento primário quimicamente assistido dos efluentes da indústria têxtil. Como sugestões para trabalhos futuros, estão a realização dos testes em amostras reais de lavanderias, a aplicação do compósito em amostras de chorume e na adsorção de metais pesados e o estabelecimento das condições para recuperação e replicação do compósito.

## Referências

- Agwuncha, S. C., Owonubi, S., Fapojuwo, D. P., Abdulkarim, A., Okonkwo, T. P., & Makhatha, E. M. (2020). Evaluation of mercerization treatment conditions on extracted cellulose from shea nut shell using FTIR and thermogravimetric analysis. *Materials Today: Proceedings*, xxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.473>
- AL-Hammadi, S. A., Al-Absi, A. A., Bin-Dahman, O. A., & Saleh, T. A. (2018). Poly(trimesoyl chloride-melamine) grafted on palygorskite for simultaneous ultra-trace removal of methylene blue and toxic metals. *Journal of Environmental Management*, 226(August), 358–364. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.025>
- Alencar, W. S., Acayanka, E., Lima, E. C., Royer, B., de Souza, F. E., Lameira, J., & Alves, C. N. (2012). Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 209, 577–588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.053>
- Alila, S., Besbes, I., Vilar, M. R., Mutjé, P., & Boufi, S. (2013). Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. *Industrial Crops and Products*, 41(1), 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.028>
- Ameen, F., Srinivasan, P., Selvakumar, T., Kamala-Kannan, S., Al Nadhari, S., Almansob, A., Dawoud, T., & Govarthanan, M. (2019). Phytosynthesis of silver nanoparticles using *Mangifera indica* flower extract as bioreductant and their broad-spectrum antibacterial activity. *Bioorganic Chemistry*, 88(April), 102970. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.102970>
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R., & Bni-Khalid, F. (2007). Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology*, 98(16), 3017–3025. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.023>
- Banerjee, S., Gautam, R. K., Jaiswal, A., Chattopadhyaya, M. C., & Sharma, Y. C. (2015). Rapid scavenging of methylene blue dye from a liquid phase by adsorption on alumina nanoparticles. *RSC Advances*, 5(19), 14425–14440. <https://doi.org/10.1039/c4ra12235f>
- Başaran Kankılıç, G., & Metin, A. Ü. (2020). Phragmites australis as a new cellulose source: Extraction, characterization and adsorption of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, 312. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113313>
- Beh, J. H., Lim, T. H., Lew, J. H., & Lai, J. C. (2020). Cellulose nanofibril-based aerogel derived from sago pith waste and its application on methylene blue removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 836–845. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.227>
- Bogolitsyn, K. G., Zubov, I. N., Gusakova, M. A., Chukhchin, D. G., & Krasikova, A. A. (2015). Juniper wood structure under the microscope. *Planta*, 241(5), 1231–1239. <https://doi.org/10.1007/s00425-015-2252-1>
- Bonetto, L. R., Crespo, J. S., Guégan, R., Esteves, V. I., & Giovanela, M. (2021). Removal of methylene blue from aqueous solutions using a solid residue of the apple juice industry: Full factorial design, equilibrium, thermodynamics and kinetics aspects. *Journal of Molecular Structure*, 1224, 129296. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129296>

- Cai, H., Du, F., Li, L., Li, B., Li, J., & Shi, H. (2019). A practical approach based on FT-IR spectroscopy for identification of semi-synthetic and natural celluloses in microplastic investigation. *Science of the Total Environment*, 669, 692–701. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.124>
- Chen, Q. J., Kang, M. C., Xie, Q. H., & Wang, J. H. (2020). Effect of melamine modified cellulose nanocrystals on the performance of oil-immersed transformer insulation paper. *Cellulose*, 27(13), 7621–7636. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03305-4>
- Choi, J., Fuentes, C., Fransson, J., Wahlgren, M., & Nilsson, L. (2020). Separation and zeta-potential determination of proteins and their oligomers using electrical asymmetrical flow field-flow fractionation (EAF4). *Journal of Chromatography A*, 1633, 461625. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461625>
- Crothers, A. R., Li, C., & Radke, C. J. (2021). A graham triple-layer model unifies mica monovalent ion exchange, zeta potential, and surface forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 288(65), 102335. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102335>
- Deeksha, B., Sadanand, V., Hariram, N., & Rajulu, A. V. (2021). Preparation and properties of cellulose nanocomposite fabrics with in situ generated silver nanoparticles by bioreduction method. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6(1), 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.01.003>
- Dong, Y., Zhang, H., Zhong, G., Yao, G., & Lai, B. (2021). Cellulose / carbon Composites and their Applications in Water Treatment – a Review. *Chemical Engineering Journal*, 405(August 2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126980>
- El-Bourae, M. (2015). Removal of the Malachite Green (MG) Dye From Textile Industrial Wastewater Using the Polyurethane Foam Functionalized with Salicylate. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36(9), 1228–1236. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.964802>
- El-kott, A., Syef, A. F. A., Alshehri, M. A., Al Dessouky, S. I., & Keshk, S. M. A. S. (2019). Suppression efficacy of lignosulfonate/mercerized cotton fiber composite against cancer cell's activities. *Advanced Composites Letters*, 28, 1–9. <https://doi.org/10.1177/0963693519875974>
- Gómez-Carracedo, A., Alvarez-Lorenzo, C., Coca, R., Martínez-Pacheco, R., Concheiro, A., & Gómez-Amoza, J. L. (2009). Fractal analysis of SEM images and mercury intrusion porosimetry data for the microstructural characterization of microcrystalline cellulose-based pellets. *Acta Materialia*, 57(1), 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.09.009>
- Gupta, M. C., & Iqbal, M. (2005). Ontogenetic histological changes in the wood of mango (*Mangifera indica* L. cv Deshi) exposed to coal-smoke pollution. *Environmental and Experimental Botany*, 54(3), 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2004.09.003>
- Gurgel, L. V. A., Júnior, O. K., Gil, R. P. de F., & Gil, L. F. (2008). Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, 99(8), 3077–3083. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.072>
- Halasz, I., Agarwal, M., & Miller, N. (2010). What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicates? *Microporous and Mesoporous Materials*, 135, 74–81.
- Han, S., Lyu, S., Chen, Z., Wang, S., & Fu, F. (2019). Fabrication of melamine–urea–formaldehyde/paraffin microcapsules modified with cellulose nanocrystals via in situ polymerization. *Journal of Materials Science*, 54(9), 7383–7396. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03352-8>
- Haque, A. N. M. A., Remadevi, R., Rojas, O. J., Wang, X., & Naebe, M. (2020). Kinetics and equilibrium adsorption of methylene blue onto cotton gin trash bioadsorbents. *Cellulose*, 27(11), 6485–6504. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03238-y>
- Hazarika, A., Deka, B. K., & Maji, T. K. (2015). Melamine-formaldehyde acrylamide and gum polymer impregnated wood polymer nanocomposite. *Journal of Bionic Engineering*, 12(2), 304–315. [https://doi.org/10.1016/S1672-6529\(14\)60123-2](https://doi.org/10.1016/S1672-6529(14)60123-2)
- Henriksson, M., & Berglund, L. A. (2007). Structure and Properties of Cellulose Nanocomposite Films Containing Melamine Formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2817–2824. <https://doi.org/10.1002/app.26946>
- Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 141(1–4), 1–33.
- Husson, E., Buchoux, S., Avondo, C., Cailleu, D., Djellab, K., Gosselin, I., Wattraint, O., & Sarazin, C. (2011). Enzymatic hydrolysis of ionic liquid-pretreated celluloses: Contribution of CP-MAS 13C NMR and SEM. *Bioresource Technology*, 102(15), 7335–7342. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.04.097>
- Jawaid, S., Talpur, F. N., Afridi, H. I., Nizamani, S. M., Khaskheli, A. A., & Naz, S. (2014). Quick determination of melamine in infant powder and liquid milk by Fourier transform infrared spectroscopy. *Analytical Methods*, 6(14), 5269–5273. <https://doi.org/10.1039/c4ay00558a>
- Júnior, O. K., Gurgel, L. V. A., de Freitas, R. P., & Gil, L. F. (2009). Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 643–650. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.016>
- Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>
- Kamble, Z., Behera, B. K., Mishra, R., & Behera, P. K. (2021). Influence of cellulosic and non-cellulosic particle fillers on mechanical, dynamic mechanical, and thermogravimetric properties of waste cotton fibre reinforced green composites. *Composites Part B: Engineering*, 207(September 2020), 108595. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108595>
- Kanamaru, T., Hirata, K., Takasu, S. I., Isobe, S. I., Mizuki, K., Mataka, S., & Nakamura, K. I. (2010). A fluorescence scanning electron microscope. *Materials Today*, 12(SUPPL.), 18–23. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70141-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70141-3)
- Kapur, M., & Mondal, M. K. (2013). Mass transfer and related phenomena for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto *Mangifera indica* sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 218, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.054>

- Keshk, S. M. A. S., & Hamdy, M. S. (2019). Preparation and physicochemical characterization of zinc oxide/sodium cellulose composite for food packaging. *Turkish Journal of Chemistry*, 43(1), 94–105. <https://doi.org/10.3906/kim-1803-83>
- Krishnamachari, P., Hashaikheh, R., & Tiner, M. (2011). Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis. *Micron*, 42(8), 751–761. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.05.001>
- Kwieceńska, B., Pusz, S., & Valentine, B. J. (2019). Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. *International Journal of Coal Geology*, 211(May), 103203. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.010>
- Laskar, I. B., Gupta, R., Chatterjee, S., Vanlalveni, C., & Rokhum, L. (2020). Taming waste: Waste *Mangifera indica* peel as a sustainable catalyst for biodiesel production at room temperature. *Renewable Energy*, 161, 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.061>
- Li, Y., Cui, W., Liu, L., Zong, R., Yao, W., Liang, Y., & Zhu, Y. (2016). Removal of Cr(VI) by 3D TiO<sub>2</sub>-graphene hydrogel via adsorption enriched with photocatalytic reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 412–423. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.053>
- Lutzke, A., Morey, K. J., Medford, J. I., & Kipper, M. J. (2020). An FT-IR and XPS spectroscopy dataset of *Pinus ponderosa* sporopollenin and related samples to elucidate sporopollenin structural features. *Data in Brief*, 29(January), 105129. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105129>
- Lyu, R., Zhang, C., Xia, T., Chen, S., Wang, Z., Luo, X., Wang, L., Wang, Y., Yu, J., & Wang, C. W. (2020). Efficient adsorption of methylene blue by mesoporous silica prepared using sol-gel method employing hydroxyethyl cellulose as a template. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 606(May), 125425. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125425>
- Marzouki, R., Brahmia, A., Bondock, S., Keshk, S. M. A. S., Zid, M. F., Al-Sehemi, A. G., Koschella, A., & Heinze, T. (2019). Mercerization effect on structure and electrical properties of cellulose: Development of a novel fast Na-ionic conductor. *Carbohydrate Polymers*, 221(March), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.05.083>
- Meira, A. M. (2010). *Gestão de resíduos de arborização urbana*. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz.”
- Merline, D. J., Vukusic, S., & Abdala, A. A. (2013). Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 45(4), 413–419. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.162>
- Moghazy, R. M., Labena, A., & Husien, S. (2019). Eco-friendly complementary biosorption process of methylene blue using micro-sized dried biosorbents of two macro-algal species (*Ulva fasciata* and *Sargassum dentifolium*): Full factorial design, equilibrium, and kinetic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 330–343. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.207>
- Nagarajan, D., Varada, O. M., & Venkatanarasimhan, S. (2020). Carbon dots coated on amine functionalized cellulose sponge for the adsorption of the toxic herbicide atrazine. *Materials Today: Proceedings*, xxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.071>
- Pathania, D., Sharma, A., & Srivastava, A. K. (2020). Modelling studies for remediation of Cr (VI) from wastewater by activated *Mangifera indica* bark. In *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* (Vol. 3, Issue Vi). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100034>
- Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P., & Mazzocato, A. C. (2008). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 703–712. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.023>
- Poletto, M., Zattera, A. J., & Santana, R. M. C. (2012). Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*, 126, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.133>
- Rehman, A., & Park, S. J. (2018). Highlighting the relative effects of surface characteristics and porosity on CO<sub>2</sub> capture by adsorbents templated from melamine-based polyaminals. *Journal of Solid State Chemistry*, 258(November 2017), 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.11.019>
- Rizvi, S., Goswami, L., & Gupta, S. K. (2020). A holistic approach for melanoidin removal via Fe-impregnated activated carbon prepared from *Mangifera indica* leaves biomass. *Bioresource Technology Reports*, 12(August), 100591. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100591>
- Sahiner, N., Demirci, S., & Sel, K. (2016). Covalent organic framework based on melamine and dibromoalkanes for versatile use. *Journal of Porous Materials*, 23(4), 1025–1035. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0160-9>
- Saleh, T. A., Sari, A., & Tuzen, M. (2017). Effective adsorption of antimony(III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 307, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.070>
- Seo, P. W., Khan, N. A., Hasan, Z., & Jung, S. H. (2016). Adsorptive Removal of Artificial Sweeteners from Water Using Metal-Organic Frameworks Functionalized with Urea or Melamine. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(43), 29799–29807. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11115>
- Sharifi, F., Jahangiri, M., Nazir, I., Asim, M. H., Ebrahimnejad, P., Hupfauf, A., Gust, R., & Bernkop-Schnürch, A. (2021). Zeta potential changing nanoemulsions based on a simple zwitterion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 585, 126–137. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.11.054>
- Shen, L., Zhang, H., Lei, Y., Chen, Y., Liang, M., & Zou, H. (2021). Hierarchical pore structure based on cellulose nanofiber/melamine composite foam with enhanced sound absorption performance. *Carbohydrate Polymers*, 255(October 2020), 117405. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117405>
- Singh, B., Gupta, M., Verma, A., & Tyagi, O. S. (2000). FT-IR microscopic studies on coupling agents: Treated natural fibres. *Polymer International*, 49(11), 1444–1451. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200011\)49:11<1444::AID-PI526>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200011)49:11<1444::AID-PI526>3.0.CO;2-9)
- Sreekala, M. S., & Thomas, S. (2003). Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. *Composites Science and Technology*, 63(6), 861–869. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00270-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00270-1)
- Tang, R., Dai, C., Li, C., Liu, W., Gao, S., & Wang, C. (2017). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Agricultural Residue Walnut Shell: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. *Journal of Chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/8404965>

- Tsai, W. T., Yang, J. M., Lai, C. W., Cheng, Y. H., Lin, C. C., & Yeh, C. W. (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology*, 97(3), 488–493. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.050>
- Ullah, S., Bustam, M. A., Ahmad, F., Nadeem, M., Naz, M. Y., Sagir, M., & Shariff, A. M. (2015). Synthesis and characterization of melamine formaldehyde resins for decorative paper applications. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(2), 182–190. <https://doi.org/10.1002/jccs.201400226>
- Vieira, J. G., Filho, G. R., Meireles, C. D. S., Faria, F. A. C., Gomide, D. D., Pasquini, D., Cruz, S. F. D., De Assunção, R. M. N., & Motta, L. A. D. C. (2012). Synthesis and characterization of methylcellulose from cellulose extracted from mango seeds for use as a mortar additive. *Polimeros*, 22(1), 80–87. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000011>
- Wang, N., Chen, J., Wang, J., Feng, J., & Yan, W. (2019). Removal of methylene blue by Polyaniline/TiO<sub>2</sub> hydrate: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technology*, 347, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.02.049>
- Xiong, Y., Tong, Q., Shan, W., Xing, Z., Wang, Y., Wen, S., & Lou, Z. (2017). Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon. *Applied Surface Science*, 416, 618–627. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.145>
- Yu, Y., Liu, S., Pei, Y., & Luo, X. (2021). Growing Pd NPs on cellulose microspheres via in-situ reduction for catalytic decolorization of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 166, 1419–1428. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.021>
- Zeng, Q., Hao, T., Yuan, Z., & Chen, G. (2020). Dewaterability enhancement and sulfide mitigation of CEPT sludge by electrochemical pretreatment. *Water Research*, 176, 115727. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115727>
- Zhang, H., & Wang, X. (2009). Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332(2–3), 129–138. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.09.013>
- Zhang, Q., Zhang, Z., Teng, J., Huang, H., Peng, Q., Jiao, T., Hou, L., & Li, B. (2015). Highly efficient phosphate sequestration in aqueous solutions using nanomagnesium hydroxide modified polystyrene materials. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(11), 2940–2949. <https://doi.org/10.1021/ie503943z>
- Zhang, Z., Zhu, M., & Zhang, D. (2018). A Thermogravimetric study of the characteristics of pyrolysis of cellulose isolated from selected biomass. *Applied Energy*, 220(March), 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.057>
- Zhao, H., Kwak, J. H., Conrad Zhang, Z., Brown, H. M., Arey, B. W., & Holladay, J. E. (2007). Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 68(2), 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.12.013>
- Zimmermann, T., Bordeanu, N., & Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1086–1093. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.045>