

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

EDSON ARAUJO DE ALMEIDA

**REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES INDUSTRIAIS
UTILIZANDO HIDROGÉIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2016

EDSON ARAUJO DE ALMEIDA

REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO HIDROGÉIS

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química –DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná– UTFPR, como requisito parcial para obtenção do Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

Co- Orientadora: Prof. Dr.^a Regiane da Silva Gonzalez

CAMPO MOURÃO

2016



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Câmpus Campo Mourão

Diretoria de Graduação e Educação Profissional

Departamento Acadêmico de Química - DAQUI

Curso de Licenciatura em Química



TERMO DE APROVAÇÃO

REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO HIDROGÉIS

por

Edson Araujo de Almeida

Este trabalho foi apresentado em 24 de novembro de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química. O Candidato foi argüido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^a. Dr^a. Daniela Aline Barancelli

(UTFPR)

Prof^a. Dr^a. Letícia Ledo Marciniuk

(UTFPR)

Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

(UTFPR)

Orientador

Aos meus pais Airton Ap. de Almeida e Leoni Ap. de Araujo Almeida, por terem me ensinado a nunca desistir e lutar pelo que se quer.

Ao meu irmão Edilson A. de Almeida, por sempre me incentivar á busca do conhecimento.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido forças para não desistir e conseguir essa vitória.

Aos meus pais Airton Aparecido de Almeida e Leoni Aparecida de Araujo Almeida, por ter me apoiado e me incentivado durante toda a graduação, ao meu irmão Edilson Araujo de Almeida, que é quem foi meu exemplo durante toda a minha vida acadêmica.

Ao professor Dr. Nelson Consolin Filho, pela orientação recebida nesse trabalho (apoiado pela Fundação Araucária através do convênio 043/2015).

Agradeço especialmente a professora Dra. Regiane da Silva Gonzalez, por toda a co-orientação recebida nesse trabalho e por outras orientações recebidas durante a minha trajetória acadêmica.

Ao professor Msc. Adriano Lopes Romero pela ajuda com as análises de UV-Vis.

O professor Douglas Cardoso Dragunski, pelas análises de infravermelho.

O professor Odinei Hess Gonçalves e sua orientada Valquiria Maeda Rojas, pelas análises de DSC.

À professora Fernanda Vitória Leimann e ao técnico Marcos Vieira pela ajuda com o liofilizador.

Aos professores que constituíram as bancas do TCC Prof. Dr. Nelson Consolin Filho, Prof^a. Dr^a. Daniela Aline Barancelli e Prof^a. Dr^a. Letícia Ledo Marciniuk que deram contribuições importantes para o meu trabalho.

À todos os professores que contribuíram para a minha formação acadêmica, compartilhando além de conhecimento também experiências de vida, tornado-se assim fonte de inspiração.

Aos meus amigos, Aline, Raquel, Vanessa, Priscila, Marcel, Jacqueline, Letícia, Vitória entre outros, por ouvir minhas reclamações e desabafos durante o curso de graduação.

Agradeço todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha trajetória acadêmica e que contribuíram de alguma forma para a minha formação acadêmica.

“Só sei que nada sei, e o fato de saber isso, me coloca em vantagem sobre aqueles que acham que sabem alguma coisa”.

(Sócrates).

Resumo

ALMEIDA, Edson A. REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO HIDROGÉIS. 2016. 79 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Coordenação de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016

Não se tem uma data específica para citar a utilização de corantes, uma vez que há relatos de civilizações antigas que já utilizavam tais compostos. Atualmente as indústrias têxteis vêm apresentando um crescimento significativo, e quanto maior for a produção maior será o descarte de efluentes que pode ocorrer de maneira inadequada diretamente nas águas de rios ou lagos. O descarte de efluentes é um problema ambiental gravíssimo, já que pode modificar, ou até mesmo extinguir a fauna e a flora presente nestes locais. Visando à solução de tal problema, muitas técnicas novas foram desenvolvidas, sendo possível classificá-las em técnicas químicas, físicas e biológicas. Enquanto as técnicas químicas se baseiam em processos químicos, como por exemplo, (i) o tratamento eletroquímico, (ii) o reagente de fenton e o (iii) tratamento com ozônio, as técnicas físicas são aquelas que se baseiam em interações, como por exemplo, a adsorção que requer que ocorra a interação entre o adsorvente e os compostos a serem adsorvidos. Já os processos biológicos envolvem o uso de fungos e bactérias para a degradação dos corantes presentes nos efluentes. Avaliando tais processos de tratamento observou-se que os hidrogéis podem ser utilizados como substratos para o tratamento de efluentes, pois esses apresentam boa capacidade de absorção de solução aquosa, ou seja, conseguem absorver compostos solubilizados em água. Através das misturas propostas para a formação de Hidrogéis a base de colágeno e quitosana podem se observar que as misturas apresentaram um bom grau de intumescimento, devido a presença de grupos funcionais que interagem com a água. Desta forma o uso de hidrogéis pode ser uma alternativa para o tratamento de efluentes, já que esses conseguem sorver corantes presentes em solução aquosa.

Palavras-chave: Hidrogel, Tratamento de Efluentes, Corantes, Quitosana, Colágeno.

ABSTRACT

ALMEIDA, Edson A. REMOVAL OF DYE WASTEWATER INDUSTRIAL USING HYDROGELS. 2016. 79 f. Monograph (Work Completion of course) - Chemistry of Coordination, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2016.

You do not have a specific date to name the use of dyes, since there are reports of ancient civilizations that were using such compounds. Currently, the textile industries have shown a high growth in recent years, and the greater the largest production is the disposal of waste, which can occur inappropriately directly in the rivers of waters in lakes. Discharges of effluents in rivers and lakes are a serious environmental problem, since such disposal may modify or even terminate the fauna and flora present in these places. Aiming to many new technical solution to this problem have been developed, it is possible to classify them into chemical, physical and biological techniques. While chemical techniques are based on chemical processes, for example, (i) the electrochemical treatment, (ii) Fenton reagent and (iii) treatment with ozone, the physical techniques are those which are based on interactions such as e.g., adsorption occurs that requires the interaction between adsorbent and the compounds to be adsorbed. Since biological processes involve the use of yeast and bacteria for the degradation of dyes present in the effluent. Evaluating such treatment processes it was observed that hydrogels can be used as substrates for wastewater treatment, because these have good capacity for absorbing aqueous solution, or can absorb compounds are solubilized in water. Thus we study hydrogels based compounds chitosan, starch, collagen, poly (vinyl alcohol) and poly (acrylic acid), evaluating it with hydrogel which has more effect on wastewater treatment. Through the proposed mixtures for the formation of collagens and chitosan based hydrogels, it can be observed that the mixtures presented a good degree of swelling due to the presence of functional groups interacting with water. In this way the use of hydrogels can be an alternative for the treatment of effluents, since these can suck dyes present in aqueous solution.

Keywords: Hydrogel, Effluent Treatment, Dyes, Chitosan, Collagen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupos cromóforos.....	22
Figura 2. Grupos auxocromos	22
Figura 3. Grupo solubilizante.....	22
Figura 4. Exemplo de corante direto.....	25
Figura 5. Exemplo de corante azóico	26
Figura 6. Exemplo de corante ácido	26
Figura 7. Exemplo de corante branqueador	29
Figura 8. Exemplo de interação de hidrogênio	30
Figura 9. Estrutura química da amilose e da amilopectina	38
Figura 10. Estrutura do colágeno	39
Figura 11. Estrutura química da celulose, da quitina e da quitosana	41
Figura 12. Procedimento para a preparação dos hidrogéis a base de quitosana	45
Figura 13. Procedimento para a preparação dos hidrogéis a base de colágeno	46
Figura 14. Hidrogéis produzidos: a) col, b) col e pva, c) col e paacc, d) col e am, e) qta, f) qta e col, g) qta e paac, h) qta e am.....	49
Figura 15. Hidrogéis produzidos: a) col, b) col e pva, c) col e paacc, d) col e am, e) qta, f) qta e col, g) qta e paac, h) qta e am.....	50
Figura 16. Espectro de infravermelho do hidrogel h-qta.....	50
Figura 17. Espectro de infravermelho para o hidrogel de h-col.....	51
Figura 18. Espectro de infravermelho do hidrogel de h-qta/col	52
Figura 19. Espectro de infravermelho do am.....	53
Figura 20. Espectro de infravermelho do hidrogel de h-qta/am.....	53
Figura 21. Espectro de infravermelho para o paac.....	54
Figura 22. Espectro de infravermelho para o hidrogel de h-qta/paac.....	55
Figura 23. Espectro de infravermelho para o hidrogel de h-col/am	55
Figura 24. Espectro de infravermelho para o hidrogel de h-col/paac	56
Figura 25. Espectro de infravermelho para o pva.....	57
Figura 26. Espectro de infravermelho para o hidrogel de h-col/pva	57
Figura 27. Termogramas de dsc dos hidrogéis a base de colágeno e quitosana	58
Figura 28. Curva de intumescimento dos hidrogéis estudado.....	61
Figura 29. Gráficos das varreduras dos corantes: a) corante direto b) corante branqueador óptico	63

Figura 30. Curva de calibração dos corantes: a) corante direto b) corante branqueador óptico	64
Figura 31. Isotermas de sorção para do corante direto como os hidrogéis a base de colágeno.....	65
Figura 32. Isotermas de sorção para do corante direto como os hidrogéis a base de quitosana.....	66
Figura 33.isotermas de sorção para do corante direto como os hidrogéis a base de colágeno.....	67
Figura 34. Isotermas de sorção para do corante branqueador óptico .como os hidrogéis a base de quitosana.....	68

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante com grupo sulfatoetilsufona.	25
Esquema 2. Exemplo de corante á cuba.....	27
Esquema 3. Exemplo de corante de enxofre.....	27
Esquema 4. Exemplo de corante dispersivo	28
Esquema 5. Exemplo de corante pré-metalizado.....	28
Esquema 6. Exemplo de interação iônica	30
Esquema 7. Exemplo de interação covalente	31
Esquema 8. Exemplo de oxidação direta do ozônio.....	35
Esquema 9. Exemplo de oxidação indireta do ozônio.....	35
Esquema 10. Exemplo de adição radicalar	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos corantes segundo a classe química	23
Tabela 2. Classificação dos corantes e pigmentos pela utilização de substratos	24
Tabela 3. Valores de variação de entalpia (ΔH) e temperatura de fusão para os hidrogéis baseados em quitosana e colágeno.....	59
Tabela 4. Faixa de concentração de sorção dos corantes pelos hidrogéis.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVA – Poli (álcool Vinílico);

PAAC – Poli (ácido acrílico);

QTA – Quitosana;

COL – Colágeno;

AM – Amido;

UV-Vis – Ultravioleta-Visível;

H-QTA – Hidrogel de quitosana;

H-COL – Hidrogel de colágeno;

H-QTA/COL – Hidrogel de quitosana e colágeno;

H-QTA/PAAC – Hidrogel de quitosana e Poli (ácido acrílico);

H-QTA/AM – Hidrogel de quitosana e amido;

H-COL/AM – Hidrogel de colágeno e amido;

H-COL/PAAC – Hidrogel de e colágeno e Poli (ácido acrílico);;

H-COL/PVA – Hidrogel de colágeno e PVA – Poli (álcool Vinílico);

MF- Microfiltração;

OR – Osmose Reversa;

NF- Nanofiltração;

UF- Ultrafiltração

LiP – Ligninas peroxidases

MnP – Ligninas peroxidases manganês dependente;

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura;

FTIR –Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 CORANTES	22
3.1.1 Classificação dos Corantes	23
3.1.2 Interações Entre o Corante e a Fibra	29
3.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	31
3.2.1 Processos Biológicos	32
3.2.1.1 Descoloração por Fungos de Decomposição Branca.....	32
3.2.1.2 Culturas Microbianas.....	33
3.2.2 Processos Físicos	33
3.2.2.1 Adsorção	33
3.2.2.2 Membranas	33
3.2.3 Processos Químicos	34
3.2.3.1 Reagente de Fenton.....	34
3.2.3.2 Tratamento com Ozônio	34
3.2.3.3 Processo Eletroquímico.....	36
3.2.3.4 Fotocatálise Heterogênea	36
3.3 HIDROGEL.....	37
3.3.1 Polímeros Utilizados para Obtenção de Hidrogéis	38
3.3.1.1 Amido	38
3.3.1.2 Colágeno	39
3.3.1.3 Poli (Álcool Vinílico).....	40
3.3.1.4 Poli (Ácido Acrílico)	40
3.3.1.5 Quitosana	41
3.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO	42
3.4.1 Isoterma de Langumir.....	42
4 MATERIAIS E METÓDOS	44
4.1 MATERIAIS	44
4.2 METÓDOS	44
4.2.1. Preparação dos Hidrogéis	44

4.2.2 Caracterização dos Hidrogéis	47
4.2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	47
4.2.2.3 Ensaio de Intumescimento	47
4.2.3 ENSAIO DE SORÇÃO	48
5 RESULTADOS e DISCUSSÃO	49
5.1 HIDROGÉIS A BASE DE COLÁGENO E QUITOSANA	49
5.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	50
5.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	58
5.4 ENSAIO DE INTUMESCIMENTO	61
5.5 ENSAIO DE SORÇÃO	63
5.5.1. Determinação da concentração de corantes	63
6 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Não se tem uma data exata para a utilização de corantes pelas civilizações, porém há indícios de seu uso desde os primórdios das civilizações, como por exemplo, amostras de tecidos de tumbas egípcias datadas de 2500 a.C. Até a metade do século XIX, os pigmentos dos corantes provinham de fontes naturais, como vegetais, insetos, moluscos e minerais, quando em 1856 o químico inglês William H. Perkin, através de seus experimentos sintetizou o primeiro corante sintético (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

O setor têxtil é um importante setor econômico mundial que apresentou um elevado crescimento nos últimos anos (MATTAR; COSTA; BELISÁRIO, 2012,). Segundo GUARATINI; ZANONI, (1999, apud Zollinger, H., 1991 e Abrahant, E. N, 1977), o processo de tingimento realizado pelas indústrias têxteis é caracterizado por três etapas: a montagem, a fixação e o tratamento final.

A montagem é a fase na qual a solução de corante entra em contato com a superfície da fibra, sendo que essa etapa pode ocorrer por esgotamento ou impregnação. No processo de esgotamento o tecido permanecerá em um banho de tingimento por um longo período de tempo. Neste banho de tingimento a solução de corante entra em contato com o tecido, sendo que essa solução presente no banho apresenta tensão superficial menor que a água, devido ao uso de tensoativos, e desta forma dependendo da afinidade o corante se liga a fibra. Já no processo de impregnação o tecido entra em contato com a solução de corante e em seguida é retirado e prensado por dois rolos, sendo na sequência enrolado e coberto, para completar a reação (BELTRAME, 2000, ALCÂNTARA; DALTON, 1995).

Na segunda etapa, ocorre a fixação do corante na fibra através de reações químicas de insolubilização do corante ou de derivados gerados. Como operação final do processo de tingimento tem-se a lavagem das fibras em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corantes hidrolisados que não se fixaram na fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

No tratamento final ocorre uma lavagem á quente com o uso de detergente para a retirada do excesso de corante e após esse procedimento ocorre o enxágue do tecido em banhos correntes (BELTRAME, 2000).

Cerca de 20% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são descartados em efluentes. A remoção desses compostos oriundos de processos industriais acabou se transformando em um grande problema para o setor têxtil, pois os corantes não possuem uma classe de compostos que os engloba, já que esses podem possuir diversos grupos funcionais diferenciados com uma grande variedade na reatividade, solubilidade, estabilidade, etc (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

A poluição da água pode ocorrer de diversas maneiras, entre elas podemos citar os efluentes domésticos, os efluentes industriais, o deflúvio superficial urbano e o deflúvio superficial agrícola produzindo contaminantes orgânicos patogênicos, substâncias químicas inorgânicas e orgânicas (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

A contaminação da água de rios e lagos com esses compostos provocam além da poluição visual, sérios danos a fauna e flora. Devido a sua coloração os corantes impedem a passagem da radiação solar diminuindo assim o processo de fotossíntese, desta forma provocando alteração na biota aquática e causando toxicidade aguda e crônica desses ecossistemas (ZANONI; CARNEIRO, 2001 e HOUK, 1992).

Devido esse problema ambiental, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para a degradação ou imobilização dos corantes em efluentes (KUNZ et al., 2002). São utilizados como tratamento dos efluentes processos de adsorção – carvão ativado –precipitação e coagulação que se baseia na transferência de fase, porém no final do tratamento é obtido um resíduo de iodo, que é descartado em aterros e assim pode contaminar o solo e os lençóis freáticos. Tem-se também processos de degradação, como a eletroquímica (baseada na utilização de corrente elétrica) e fotoquímica (baseada no uso de irradiação) e a biodegradação (baseada na utilização de microorganismos) (ZANONI; CARNEIRO, 2001).

Também são utilizados para o tratamento de efluentes industriais processos oxidativos como, a utilização de ozônio, fotocátalise heterogênea e sistema Fenton,

que se baseiam no uso de agentes oxidantes a fim de acelerar a degradação dos corantes (PERALTA-ZAMORA et al., 1999, COSTA et al., 1999 e LEGRINI et al., 1993).

Esses processos são considerados destrutivos e apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, no caso do ozônio dependendo da composição do efluente pode gerar intermediários tóxicos (KUNZ et al., 2002 p. 80), já a fotocatalise heterogênea apresenta limitações quanto as fontes de radiação empregadas, a dificuldade de penetração no meio reacional e a remoção dos catalisadores que são empregados, o sistemas Fenton apresenta a formação de lodo (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005).

Os hidrogéis podem ser outra alternativa para a remoção de corantes. Estes materiais são redes poliméricas que consistem de uma combinação entre polímeros reticulados, promovendo a absorção de substâncias dissolvidas em água através da variação do grau de intumescimento dependendo da composição de cada hidrogel (PEPPAS et al., 2000 e HOFFMAM 2002). O grau de intumescimento é a relação entre a massa do gel após absorção de água e a massa do gel seco (DOMICIANO, 2010), e desta forma, hidrogéis podem ser utilizado para o tratamento de efluentes, já que esses possuem uma grande afinidade com soluções líquidas.

A aplicação dos hidrogéis em determinada área está diretamente relacionada á adequação das suas propriedades físicas, as quais são fortemente dependentes do grau de intumescimento do hidrogel e dependem diretamente do grau de reticulação da rede polimérica (HOFFMAN, 2012).A redução no grau de reticulação leva à formação de redes poliméricas cada vez menos densas, ou frouxamente reticuladas que absorvem maiores quantidades de água, tornando-se mais macias e flexíveis.

Além do grau de reticulação, outro fator que determina o grau de intumescimento dos hidrogéis é a sua composição química e, neste caso, a presença de grupamentos como os de ácidos carboxílicos, amidas, hidroxilas, entre outros, leva à formação de redes poliméricas cujos graus de intumescimento são dependentes de sua constituição, ou seja, da hidroflicidade dos grupos que constituem a rede polimérica.

Além disso, alguns grupamentos podem conferir maior ou menor flexibilidade à rede polimérica, ou ainda promover à matriz polimérica sensibilidade a variações de estímulos externos como: temperatura, pH, corrente elétrica ou presença de íons (YAMASHITA et al, 2002 e CHILKOTI, et al 2003).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir hidrogéis a base de colágeno e quitosana para a remoção de corantes diretos e branqueadores ópticos de efluentes industriais.

2.2 Objetivos Específicos

- Produzir hidrogéis á base de colágeno e quitosana, combinados com outros polímeros como amido, poli (álcool vinílico), poliácido acrílico (PAAc).
- Avaliar a incorporação dos corantes pelos hidrogéis produzidos.
- Avaliar do potencial de absorção dos corantes pelos hidrogéis.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes

Os corantes são substâncias que possuem a finalidade de atribuir coloração a um determinado substrato (plásticos, alimentos, fibras têxteis, entre outros), sendo esse natural ou sintético (ROSALEN et al, 2004 e ROYER, 2008).

Podem-se destacar três grupos característicos dos corantes: grupos cromóforos que são responsáveis pela coloração apresentada pelo corante e geralmente são grupos retiradores de elétrons, os grupos auxocromos que são responsáveis pela intensificação da coloração, além de proporcionar qualidade de tintorial e os grupos solubilizantes que são responsáveis pela solubilização, sendo que essa pode ser permanente ou temporária (TWARDOKUS, 2004; ZILLE, 2005 e SILVA 2011). Os três grupos citados estão apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 respectivamente.

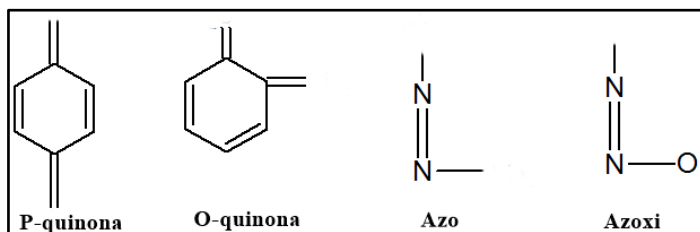


Figura 1. Grupos cromóforos.

Fonte: Piccoli (2008, p.42).

- NH ₂	Amino
- NHR ou - NR ₂	Amino substituído
- COOH	Carboxílico
- OH	Hidroxílico

Figura 2. Grupos auxocromos.

Fonte: Adaptado de Piccoli (2008, p.42).

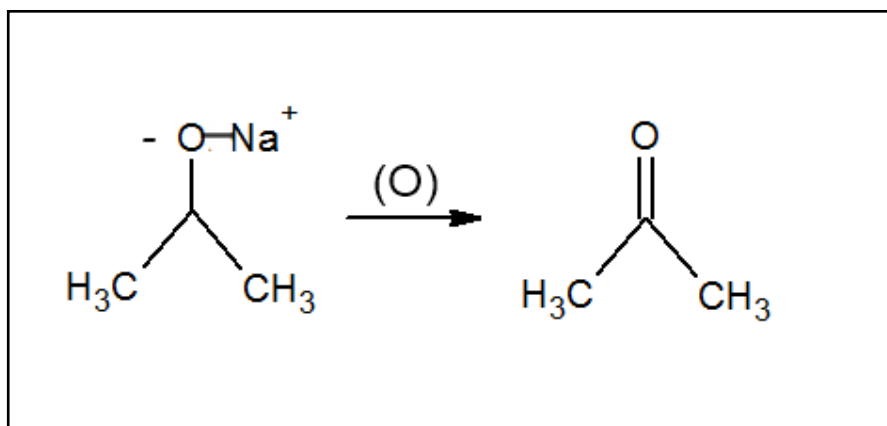


Figura 3. Grupo Solubilizante.

Fonte: Piccoli (2008, p.43).

3.1.1 Classificação dos Corantes

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química “os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com as classes químicas a que pertencem e com as aplicações a que se destinam”. Sendo assim, a Tabela 1 apresenta a classificação dos corantes segundo a sua classe química e a Tabela 2 se refere à classificação dada pela aplicação dos mesmos.

Tabela 1. Classificação dos Corantes Segundo a Classe Química

Classificação Segundo Classe Química	
Classe	Classificação por aplicação
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos.
Aminocetona	À tina, mordentes.
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azóicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos.
Ao enxofre	Enxofre, à cuba.
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos.
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos.
Azóico	Básicos, naftóis.
Bases de Oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo pelegos, cabelos.
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Estilbelo	Diretos, reativos, branqueadores ópticos.
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azóicos, à cuba, reativos, solventes.
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes.
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos.
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos.
Nitro	Ácidos, dispersos, mordentes.
Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes.
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos.
Quinolina	Ácidos, básicos.
Tiazina	Básicos, mordentes.
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes.
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes.

Fonte: Associação Brasileira da Indústria Química.

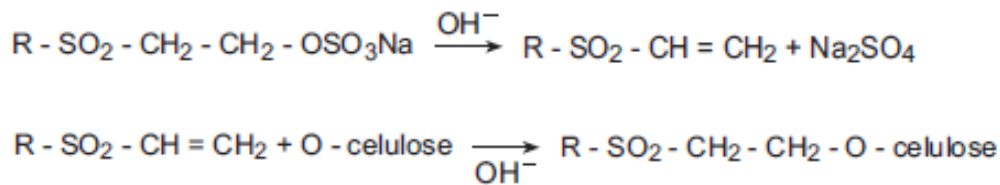
Tabela 2. Classificação dos Corantes e Pigmentos pela Utilização de Substratos

Classificação Segundo a Utilização por substrato	
Classe	Principais Campos de Aplicação
Branqueadores ópticos	Detergentes, fibras naturais, fibras artificiais, fibras sintéticas, óleos, plásticos, sabões, tintas e papel.
Corantes	
À Cuba Sulfurados	Fibras naturais e fibras artificiais.
À Tina	Fibras naturais.
Ácidos	Alimentos, couro, fibras naturais, fibras sintéticas, lã e papel.
Ao Enxofre	Fibras naturais.
Azóicos	Fibras naturais e fibras sintéticas.
Básicos	Couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel.
Direitos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel.
Dispersos	Fibras artificiais e fibras sintéticas.
Mordestes	Alumínio anodizado, lã, fibras naturais e fibras sintéticas.
Reativos	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel.
Solventes	Ceras, cosméticos, gasolina, madeira, plásticos, solventes orgânicos, tintas de escrever e vernizes.
Pigmentos Orgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamperia têxtil e plásticos.
Pigmentos Inorgânicos	Tintas gráficas, tintas e vernizes, estamperia têxtil, plásticos e negro de fumo.

Fonte: Associação Brasileira da Indústria Química.

Dentre os corantes citados na Tabela 2 temos os que são mais utilizados pelas indústrias têxteis, sendo eles: os corantes reativos, direitos, azóicos, ácidos, à cuba, dispersivos, pré- metalizados, corantes de enxofre e os branqueadores.

Os corantes reativos possuem uma alta solubilidade em água, esse tipo de corante possui um grupo eletrofílico – reativo – que é capaz de estabelecer ligação covalente com grupos OH, –NH ou –SH, com o substrato empregado no processo, sendo esses, fibras naturais, fibras artificiais e papel, como por exemplo. Existem vários corantes reativos, contudo destacam-se os que possuem função azo, antraquinona e ftalocianina, como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila, como grupos reativos. Como exemplo dessa classe de corantes pode-se citar o tingimento usando compostos que apresentam sulfatoetilsulfonila. Para que tal processo ocorra é necessário a retirada do grupo sulfato em meio básico, gerando assim a vinilsulfona (GUARATINI; ZANONI, 2000). O Esquema 1 tem-se um exemplo de corante reativo.



Esquema 1. Exemplo do processo de tintura de algodão com corante com grupo sulfatoetilsufona.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000, p.72).

Os corantes diretos são caracterizados, como compostos solúveis em água que possuem a capacidade de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, entre outras) através de forças de Van der Waals. Para aumentar a afinidade desse tipo de corante pela fibra é comum o uso de eletrólitos, a técnica de planaridade da molécula ou da dupla ligação conjugada do corante, esses tipos de técnicas aumentam a adsorção do corante pela fibra. Essa classe apresenta corantes que possuem mais de um grupo azo (diazó, triazo, tetaazo e etc.) (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na Figura 4 um tem-se um exemplo de corante direto.

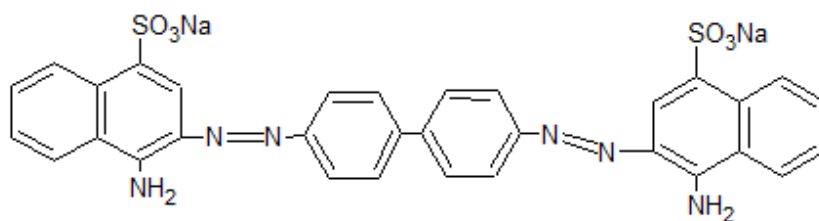


Figura 4. Exemplo de corante direto.

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000, p.72).

Corantes azóicos são compostos insolúveis em água sintetizados (na fibra) durante o processo de tingimento. O processo de síntese desse corante ocorre da seguinte maneira: em uma primeira etapa é adicionada à fibra um composto solúvel em água conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol), após isso se acrescenta um sal de diazônio (RN_2^+) que provoca uma reação com o agente de acoplamento (que já está fixado na fibra) produzindo assim um composto insolúvel

em água (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na Figura 5 tem-se um exemplo de corante azóico.

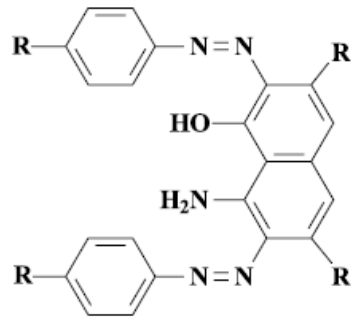


Figura 5. Exemplo de corante azóico.

Fonte: Kunz, et. al, (2002, p.78).

Corantes ácidos são corantes aniônicos que possuem de um a três grupos sulfônicos. A presença de tais grupos, de fácil ionização, permite a solubilidade em água e, além disso, são de extrema importância para a técnica de aplicação desse corante em fibras protéicas e em fibras de poliamida sintética. No processo de tingimento utilizando essa classe de corante é preciso primeiramente neutralizar o corante (para isso usa-se uma solução que contenha cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.), que então se liga a fibra por troca iônica, envolvendo os elétrons presentes no grupo amino e carboxilato das fibras protéicas, sem que ocorra protonação. As estruturas químicas mais comuns encontradas nessa classe de corante são azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, , nitro e nitroso, que por sua vez possuem uma grande faixa de coloração e amplo grau de fixação (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na Figura 6 tem-se um exemplo de corante ácido.

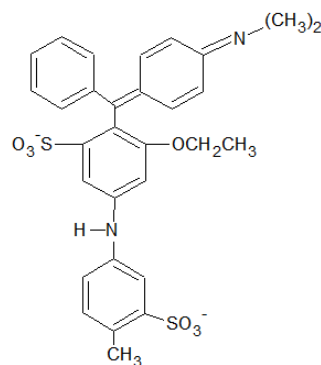
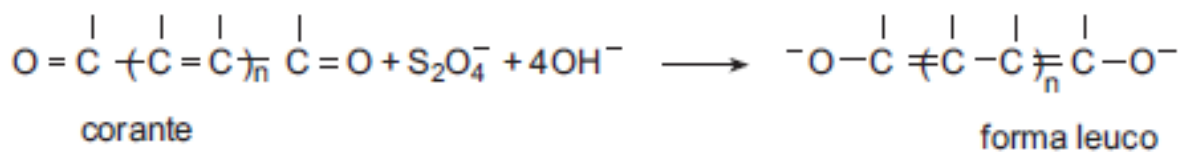


Figura 6. Exemplo de corante ácido.

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000, p.73).

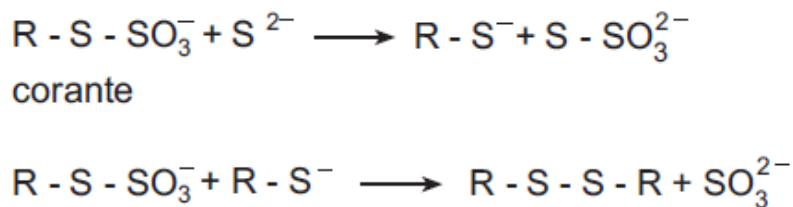
Os corantes à Cuba são uma classe de corantes baseadas nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Essa classe de corantes é insolúvel em água quando aplicados, porém no decorrer do processo de tingimento esses são reduzidos como ditionito, em solução com caráter básico transformando-se assim em um composto solúvel em água (forma leuco). Posteriormente, devido a oxidação pelo ar, pelo peróxido de hidrogênio, esse composto (leuco) se regenera a forma de origem do corante sobre a fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000). No Esquema 2 tem-se um exemplo de corante à Cuba.



Esquema 2. Exemplo de corante à Cuba.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000, p.73).

Os corantes de Enxofre são compostos macromoleculares e se caracterizam por apresentar pontes de polissulfetos ($-\text{S}_n-$) que são insolúveis em água. Esses compostos são aplicados após passar por um banho de ditionito que assim como ocorre com os corantes à cuba também os torna solúvel em água, após esse banho esses compostos são reoxidados sobre a fibra devido ao contato com o ar (GUARATINI; ZANONI, 2000). No Esquema 3 tem-se um exemplo de corante de enxofre.

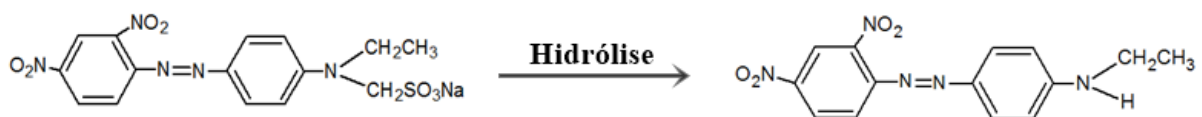


Esquema 3. Exemplo de corante de enxofre.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000, p.73).

Corantes Dispersivos são corantes insolúveis em água, sendo aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas por suspensão. Durante o processo de tingimento os corantes de classe sofrem hidrólise e a sua forma originalmente

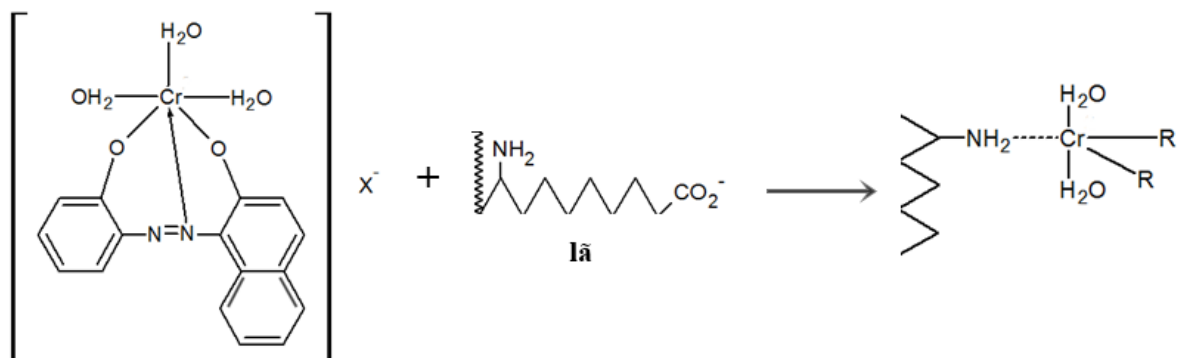
insolúvel é vagarosamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose. No processo de tingimento utilizando essa classe de corantes é utilizado agentes dispersantes, que possuem uma cadeia longa e assim conseguem estabilizar a suspensão do corante, facilitando assim o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Essa classe de corantes vem sendo utilizada para tinturas de fibras sintéticas, como por exemplo, acetato de celulose, nylon (GUARATINI; ZANONI, 2000). No Esquema 4 um tem-se um exemplo de corante dispersivo.



Esquema 4. Exemplo de corante dispersivo.

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000, p.73).

Corantes pré-metalizados são aqueles que possuem um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, de forma que é possível a formação de complexos com íons metálicos. Nesse processo é utilizada a interação entre o metal e os pares de elétrons livres presentes em alguns agrupamentos funcionais, como os pares de elétrons presentes nos agrupamentos das fibras proteicas. O exemplo mais comum dessa classe são complexos estáveis de cromo (GUARATINI; ZANONI, 2000). No Esquema 5 tem-se um exemplo de corante pré-metalizado.



Esquema 5. Exemplo de corante pré-metalizado.

Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000, p.73).

Corantes Branqueadores são utilizadas para a diminuição da tonalidade das fibras têxteis que estão no estado bruto e apresentam uma aparência amarelada. Essa classe de corantes apresenta grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) que quando aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos produzem uma reflexão por fluorescência no intervalo de 430 a 440 nm, quando excitados por luz ultravioleta (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na Figura 7 tem-se um exemplo de corante branqueador.

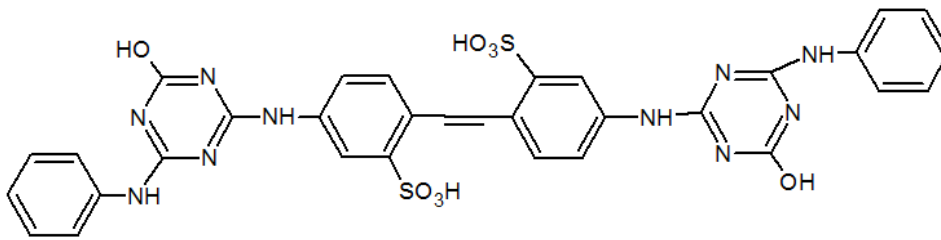


Figura 7. Exemplo de corante branqueador.

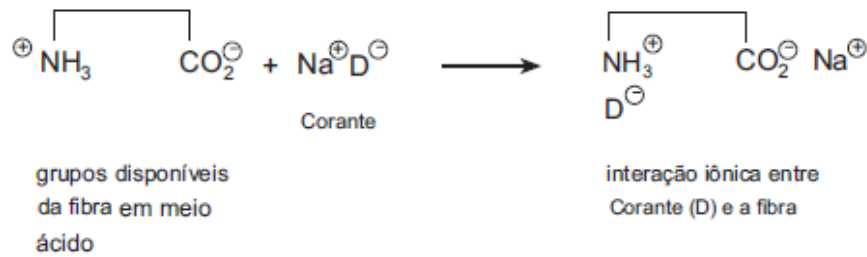
Fonte: Adaptado de Guaratini e Zanoni (2000, p.74).

Para que ocorra a fixação do corante na fibra é necessário que haja afinidade e algum tipo de interação entre a fibra e corante.

3.1.2 Interações entre o corante e a fibra

Para que ocorra a fixação do corante nas fibras é necessária a preparação de uma solução aquosa de corante e a fixação desse corante pode envolver três tipos de interação: ligações iônicas, ligações covalentes e interações de Van der Waals.

Em tingimentos baseados em interações iônicas, ocorrem interações entre o centro positivo dos grupos aminos e carboxilatos da fibra com a carga negativa presente no corante ou vice-versa. Como exemplo desse tipo de interação pode-se citar as interações que ocorrem na tintura da lã, seda e poliamida (GUARATINI; ZANONI, 2000). No Esquema 6 é apresentado um exemplo de interação iônica.



Esquema 6. Exemplo de interação iônica.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000, p.72).

Nos tingimentos baseados em interações de Van de Waals pode-se destacar dois tipos de interação: o dipolo induzido e as ligações de hidrogênio.

O dipolo induzido ocorre através da aproximação máxima entre os orbitais π da molécula do corante e a molécula da fibra, de forma que as moléculas do corante ficam presas fortemente na fibra por um processo de afinidade, sem que haja uma ligação propriamente dita. Esse tipo de interação é efetiva quando o corante possui uma cadeia linear ou longa e/ou achatada e desta forma, pode se aproximar cada vez mais da molécula da fibra. Como exemplo desse tipo de interação, pode-se citar a tintura de lã e poliéster como corante com afinidade por celulose (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os processos de tingimento onde ocorrem a interação de ligações de hidrogênio têm-se ligações entre o átomo de hidrogênio, presente no corante, com pares de elétrons livres de átomos presentes na fibra. Como exemplo desse tipo de interação pode-se citar a tintura de lã, seda, etc (GUARATINI; ZANONI, 2000). Na Figura 8 é apresentada um exemplo de interação de hidrogênio.

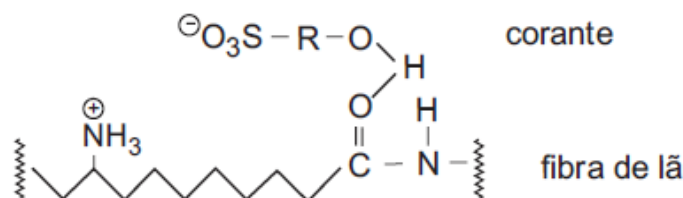
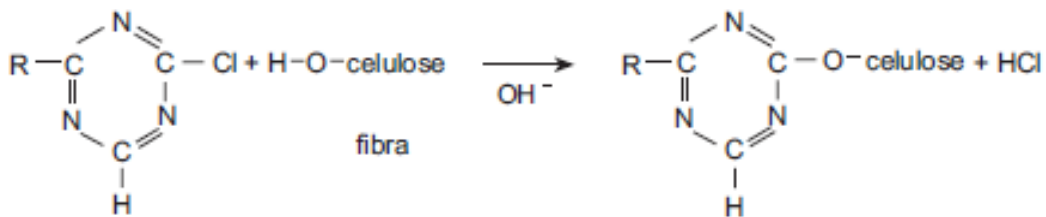


Figura 8. Exemplo de interação de hidrogênio.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000, p.72).

Tingimentos baseados em interações covalentes são aqueles onde ocorre a formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante que possui um grupo reativo (grupo eletrofílico) e resíduos nucleofílicos da fibra. Com exemplo desse tipo de interação pode-se citar as tinturas de fibra de algodão. No Esquema 7 é apresentado um exemplo de ligação covalente (GUARATINI; ZANONI, 2000)



Esquema 7. Exemplo de interação covalente.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000, p.72).

Depois de realizado o processo de fixação do corante na fibra, tem-se o processo de lavagem do tecido, a fim de eliminar os corantes que não se fixaram, assim a água utilizada para essa lavagem carrega resíduo de corantes. Existe um grande número de tratamentos empregados para retirar esses resíduos presentes na água, a fim de diminuir a poluição gerada pelas indústrias têxteis.

3.2. Processo de Tratamento de Efluentes Têxteis

Os processos de tratamentos de efluentes que se baseiam em técnicas tradicionais como a coagulação – floculação – decantação, apresentam bons resultados na retirada do material particulado em suspensão coloidal, porém a remoção da cor não atinge valores consideráveis de forma que é necessário o uso de uma técnica de adsorção para complementar a técnica utilizada (KAMMRADT, 2004).

As técnicas tradicionais não são destrutivas e necessitam de um descarte final para o lodo resultante, assim como os processos físico-químicos e tratamento com membranas (AL-DEGS et al., 2000 e KAMMRADT, 2004).

O tratamento biológico é o processo destrutivo mais utilizado, pois o custo é baixo e é facilmente implantado. Em indústrias de médio e grande porte é utilizado mais de um tipo de tratamento, sendo um baseado em processos físico-químicos e um segundo baseado em tratamentos biológicos (KAMMRADT, 2004).

Os sistemas mais utilizados apresentam como uma grande desvantagem a formação de um lodo. Além da presença de corantes pode-se detectar a presença de metais pesados e sulfetos, tornando assim impossível o reaproveitamento desse lodo na agricultura (KAMMRADT, 2004).

Os processos de tratamentos de efluentes podem ser divididos em processos biológicos, físicos e químicos, dependendo da forma que cada processo interage com o efluente.

3.2.1 Processos Biológicos

Os tratamentos biológicos possuem um custo mais acessível e a facilidade de implantação, e desta forma é gerado um grande interesse sobre esses métodos (ROBINSON, 2001).

3.2.1.1 Descoloração por Fungos de Decomposição Branca

Os fungos de composição branca são aqueles capazes de degradar a lignina, um polímero proveniente de plantas lenhosas. Entre esses organismos o mais estudado é o fungo *Phanerochaete chrysosporium*, em termos de degradação xenobiótica. Esse fungo consegue degradar toxinas, bifenilas policloradas e outros organoclorados. Este fungo é utilizado para a remoção de corante utilizando enzimas, tais como ligninas peroxidases (LiP) e peroxidases manganês dependentes (MnP) (KAMMRADT, 2004).

3.2.1.2 Culturas Microbianas

Culturas bacterianas provindas de *habitats* diferentes também podem ser utilizadas para a remoção dos corantes, porém esse método apresenta uma limitação, pois esses micro-organismos necessitam de um processo de fermentação, portanto não são capazes de tratar um volume alto de efluentes têxteis (KAMMRADT, 2004).

3.2.2 Processos Físicos

Dentre os processos físicos utilizados para o tratamento de efluentes pode-se destacar a adsorção com carvão ativado (Kunz et. al, 2002).

3.2.2.1 Adsorção

Esse é um dos métodos mais eficientes utilizados para a remoção de poluentes de efluentes. O processo de adsorção entre uma fase sólida e uma fase líquida, descreve a habilidade que alguns sólidos possuem de concentrar em sua superfície substâncias presentes em soluções aquosas, desta forma os componentes das soluções aquosas podem ser separados (ROYER, 2008)

3.2.2.2 Membranas

Esse processo utiliza-se de técnicas como osmose reversa (OR), microfiltração (MF), nanofiltração (NF) e ultrafiltração (UF). Esse processo tem se tornado atrativo, já que possibilitam o reuso da água no processo industrial e

apresenta característica como: resistência a temperatura e condições químicas e biológicas adversas (KUNZ et. al, 2002 e KAMMRADT, 2004).

3.2.3 Processos Químicos

Dentre os processos químicos os mais utilizados são os processos oxidativos, devido a simplicidade de aplicação desse método. O principal agente oxidante usado é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (KAMMRADT, 2004).

3.2.3.1 Reagente de Fenton

Esse tratamento é uma alternativa usada para o tratamento de efluentes que apresentam resistência ao tratamento biológico ou que sejam tóxicos à biomassa (ROBINSON, 2001, KAMMRADT, 2004).

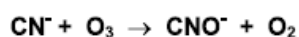
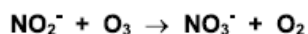
Nesse processo os íons Fe^{2+} atuam como catalisadores iniciando a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o que gera radicais hidroxilas ($HO\cdot$), que são poderosos agentes oxidantes, possuindo potencial de oxidação maior que o ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Desta forma esses radicais conseguem atacar rapidamente substratos orgânicos, causando assim a decomposição por abstração de hidrogênio e adição em insaturações (MARTINS et, al , 2011).

3.2.3.2 Tratamento com Ozônio

O ozônio (O_3) é um gás incolor que possui um odor pungente, que em fase aquosa se decompõem formando oxigênio e espécies radicalares. O ozônio é um excelente agente oxidante, quando comparado com outros agentes oxidantes como,

por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), desta forma o ozônio consegue reagir com um grande número de compostos. O processo de oxidação que envolve o ozônio pode ocorrer de maneira direta ou indireta (Kunz, et. al, 2002) .

A oxidação direta é aquela em que a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas, sejam elas orgânicas ou inorgânicas, por adição eletrofílica. O ataque eletrofílico realizado pela molécula de ozônio pode ocorrer em átomos que possuem uma maior densidade de carga negativa (nitrogênio, fósforo, oxigênio ou carbonos nucleofílicos) ou em ligações duplas ou triplas como, por exemplo, ligações carbono-carbono, carbono-nitrogênio, nitrogênio-nitrogênio (Kunz et. al, 2002). O Esquema 8 apresenta um exemplo de oxidação direta.

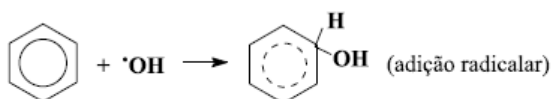
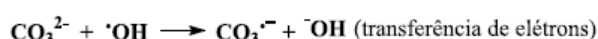
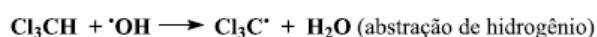
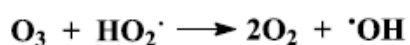
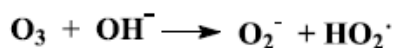
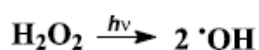
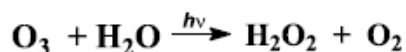


alquila ou H)

Esquema 8. Exemplo de oxidação direta do ozônio.

Fonte: Kunz, et. al, (2002, p.80).

A oxidação indireta é aquela na qual o ozônio reage de maneira radicalar (principalmente $\cdot\text{OH}$), onde é gerado através da decomposição do ozônio. O radical hidroxila provindo da decomposição do ozônio é um ótimo e não seletivo agente oxidante que pode reagir por três mecanismos: “*i*) abstração de hidrogênio *ii*) transferência de elétrons ou *iii*) adição radicalar. Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com ozônio ou outros compostos” (Kunz et. al , 2002) .O Esquema 9 apresenta um exemplo de oxidação indireta e o Esquema 10, um exemplo de adição radicalar.



Esquema 9. Exemplo de adição radicalar.

Fonte: Kunz, et. al, (2002, p.80).

Esquema 10. Exemplo de oxidação indireta do ozônio.

Fonte: Kunz. et. al. (2002. p.80).

Esse tratamento que utiliza o ozônio se mostra bem atrativo, pois geralmente os grupos cromóforos, encontrados nos efluentes são compostos orgânicos que apresentam grande conjugação de ligações duplas e assim como já mencionado, essas ligações podem ser rompidas pelo ozônio (de forma direta ou indireta) formando moléculas menores e assim descolorindo o efluente (Kunz et. al, 2002).

Contudo um problema foi encontrado no estudo de degradação utilizando o ozônio, esse problema consistena toxicidade de alguns intermediários obtidos durante a reação, por esse motivo é necessário fazer teste de toxicidade durante o processo (Kunz et. al, 2002).

3.2.3.3 Processo Eletroquímico

Esse tratamento consiste na aplicação de um potencial elétrico capaz de oxidar ou reduzir substâncias. A eletro-oxidação de matéria orgânica ocorre geralmente em potencial alto (FREIRE, et al, 2000).

3.2.3.4 Fotocatálise heterogênea

Expondo um semicondutor a sua luz ultravioleta, este semicondutor é promovido eletronicamente para um estado excitado, que é caracterizado pela formação de um par elétron- lacuna (e^- , h^+) (Kunz et. al, 2002).

As características oxidantes do radical hidroxila gerado por reação da lacuna, e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização, através de um processo bastante viável (KUNZ et. al, 2002, p. 80).

Esse tratamento apresenta elevada eficiência, pois permite uma rápida mineralização de muitas espécies químicas de grande relevância ambiental, porém esse método apresenta algumas limitações (KUNZ et. al, 2002).

Dentre as mais importantes limitações contam-se: 1). Necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores apresentam um “band gap” correspondente à região ultravioleta, 2). Dificuldades na penetração da radiação no meio de reação e dificuldades na separação dos fotocatalisadores, uma vez que estes são utilizados na forma de finas suspensões e 3). Dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala, principalmente em função dos inconvenientes anteriores (KUNZ et. al, 2002, p. 81).

3.3 Hidrogel

O termo hidrogel é usado para descrever redes tridimensionais obtidas a partir de polímeros naturais ou sintéticos, e até mesmo a combinação de dois os mais polímeros que são capazes de reter uma quantidade significativa de água (MOARAES, 2013).

Os hidrogéis possuem diversas aplicações na ciência e tecnologia, como por exemplo, encapsulamento de microeletrônicos, liberação controlada de agente bioativos (fármacos, proteínas e células); membranas bioseparadoras; removedores de íons pesados (RODRIGUES, 2012).

Os polímeros utilizados para a obtenção de hidrogéis podem ser classificados, como naturais: colágeno, amido, quitosana, gelatina, metilcelulose, entre outros, ou sintéticos: poli (álcool vinílico), poliácido acrílico, poli (acetato de vinila) entre outros (CHAGAS, 2012).

Os hidrogéis poliméricos são constituídos por cadeias macromoleculares interligadas por interações químicas ou físicas. Os hidrogéis obtidos por interações físicas possuem ligações reversíveis, ou seja, possuem interação iônica ou interações secundárias (interações de Van de Waals), já os hidrogéis obtidos por interações químicas, possuem ligações irreversíveis, nas quais o tipo de ligação predominante é a ligação covalente (CHAGAS, 2012).

3.3.1 Polímeros Utilizados para a Obtenção de Hidrogel

3.3.1.1 Amido

O amido pertence a classes dos polissacarídeos, sendo encontrado em grãos de cereais, como o arroz, milho, trigo e em tubérculos, como a cenoura, a batata, por esse motivo existe uma grande variedade de amido que se difere em conteúdo de amilose, amilopectina, proteínas e lipídios que varia conforme a fonte de obtenção (CARDOSO, 2014).

A composição do amido baseia-se em unidades de glucose, organizadas em dois homopolissacarídeos a amilose e a amilopectina. A amilose apresenta poucas ramificações, sendo que as glucoses estão conectadas por ligações glicosídicas do tipo α (1,4) e a porcentagem de ramificações α (1,6) é pequena, cerca de 1%, já a amilopectina apresenta muitas ramificações e possui uma cadeia de resíduos que estão ligados entre si por ligações glicosídicas do tipo α (1,4) e com cerca de 5% de ramificações do tipo α (1,6) (AMARAL, et.al, 2007). A Figura 9 apresenta a estrutura da amilose e da amilopectina.

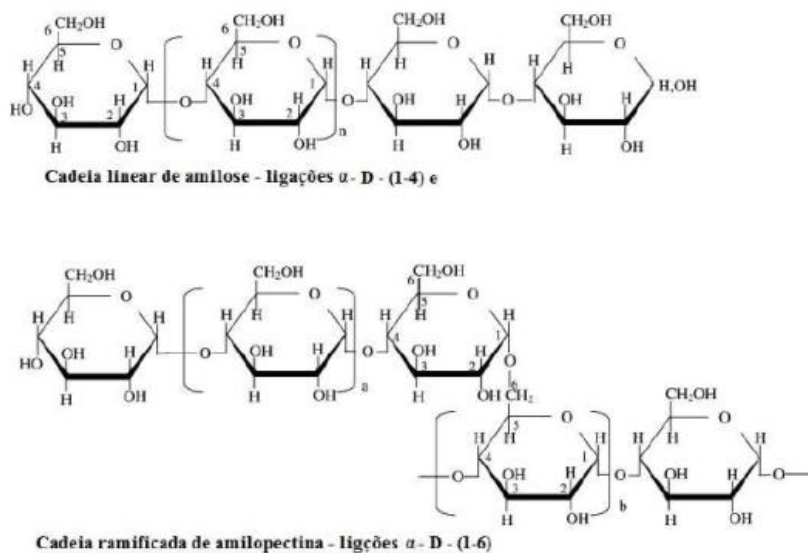


Figura 9. Estrutura química da amilose e da amilopectina.

Fonte: Cardoso (2014, p. 44).

3.3.1.2 Colágeno

O colágeno é uma proteína fibrosa abundante em todo o reino animal, essa proteína possui cadeias peptídicas dos seguintes aminoácidos: glicina, prolina, lisina, hidroxilisina, hidroxiprolina e alanina (SILVA; PENNA, 2013).

A molécula do colágeno é formada por três cadeias peptídicas, sendo que uma ou mais dessas cadeias podem apresentar repetição dos aminoácidos sendo um desses aminoácidos obrigatoriamente a glicina e os demais podem ser qualquer outro aminoácido (MOREIRA, 2014). A Figura 10 apresenta a estrutura química do colágeno.

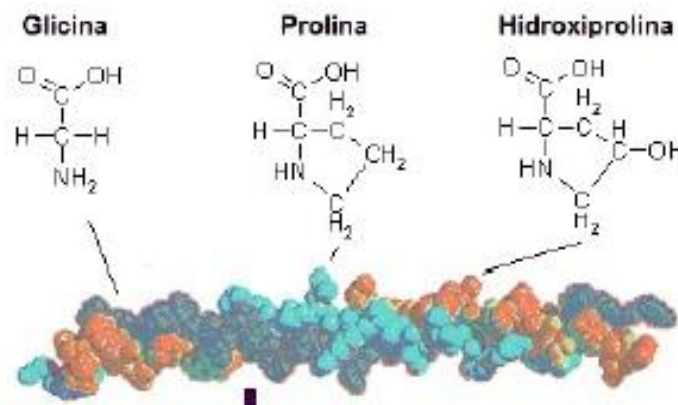


Figura 10. Estrutura do colágeno.

Fonte: Silva e Penna (2013, p. 532).

O colágeno proveniente da indústria, pode se apresentar em duas formas: fibras (partículas mais grossas) ou pó (partículas mais finas), porém ambas as formas e ainda a forma bruta podem sofrer hidrólise no qual se obtém a gelatina e colágeno hidrolisado (SILVA; PENNA, 2013).

A gelatina provinda da hidrólise do colágeno é uma proteína desnaturada e desta forma pode ser utilizada na indústria de alimentos com agente emulsificante e não como fonte de fibras. Uma das propriedades interessantes da gelatina é que ela pode ser usada para formação de géis estáveis abaixo de 40° C, desta forma o colágeno pode ser trabalhado de diversas formas, como membranas, géis e etc (SILVA; PENNA, 2013 e MOREIRA, 2014). Uma das formas do colágeno formar gel é através da cristalização resultante de interações intermoleculares estabilizadas por

ligações de hidrogênio (SOBRAL; HABITANTE, 2001, MALLMANN, 2010). Neste caso estes cristalitos atuam como pontos de reticulação da matriz de colágeno.

3.3.1.3 Poli (álcool Vinílico)

O poli (álcool vinílico) é um polímero, formado pela repetição do mero (CH_2CHOH), possui como características ser semicristalino e hidrofílico, sendo que a cadeia desse polímero pode ser linear ou ramificada. Suas propriedades dependem do seu grau de polimerização e de hidrólise, sendo que o grau de hidrólise afeta as propriedades químicas desse polímero (RODRIGUES, 2012).

Algumas características como a biocompatibilidade e biodegradabilidade, tornam esse polímero confiável para serem usados como biomateriais. Os hidrogéis de PVA apresentam uma alta capacidade de absorção de água, além de serem macios esterilizáveis (RODRIGUES, 2012). É capaz de formar géis através de pontos de reticulação formados por cristalitos, os quais podem ser originados pelo processo de cíclico de congelamento e descongelamento (Simões, 2006).

3.3.1.4 Poli (ácido Acrílico)

O poli (ácidoacrílico) é um polímero sintético caracterizado pela repetição do monômero (CH_2CHCOOH), formado pela polimerização de radicais livres do ácido acrílico, possui como características a presença de grupos carboxílicos que lhe atribuem um caráter polianiônico, assim ela consegue realizar trocas iônicas e complexar com íons de carga positiva. Suas propriedades dependem do seu grau de polimerização e de hidrólise, sendo que o grau de hidrólise afeta as propriedades químicas desse polímero. Por conta do seu caráter aniônico esse polímero é capaz de se complexar com álcool polivinílico (PVA), poli (vinil pirrolidona) (PVP), poli (óxido de etileno) (PEO), quitosana entre outros (LIMA, 2006).

3.3.1.5 Quitosana

A quitosana pertence à classe dos polissacarídeos sendo um derivado da quitina, em países orientais a quitosana é utilizada como tratamento para a cicatrização de feridas e queimaduras. Esse polímero foi isolado pela primeira vez em 1859 pelo aquecimento da quitina e solução concentrada de hidróxido de potássio (DAMIAN et. al, 2005).

A estrutura química da quitosana é bem parecida com a estrutura química da celulose, diferenciando-se apenas pelos grupos funcionais, sendo que a celulose apresenta grupos hidroxilas (OH) e a quitosana grupos amino (NH_2). A quitosana é solúvel em meio ácido, formando assim um polímero catiônico com a protonação do grupo amino (AZEVEDO et. al, 2007). A Figura 11 apresenta a estrutura química da quitosana, da quitina e da celulose.

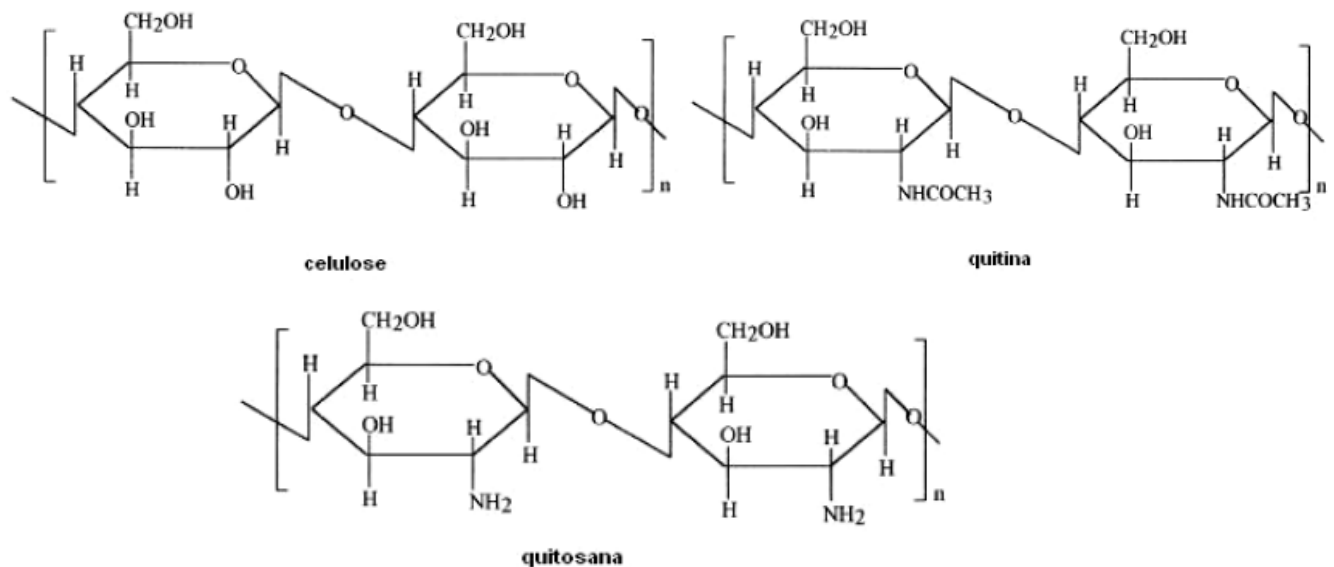


Figura 11. Estrutura química da celulose, da quitina e da quitosana.

Fonte: Azevedo et. al (2007, p. 29).

A quitosana só é solúvel em soluções aquosas ácidas de pH inferior a 5,5, sejam elas de ácidos orgânicos ou inorgânicos, pois ocorre a protonação dos grupos aminos presentes na estrutura da quitosana. Com a protonação dos grupos aminos a quitosana passa a ter um caráter polieletrólito catiônico que é capaz de se ligar a

moléculas que possuem caráter aniônico, com isso tem-se a possibilidade do desenvolvimento de novos materiais (DRESSLER, 2008).

3.4 Isotermas de Sorção

O processo de adsorção em fase sólido-líquido é caracterizado pelo acúmulo de substâncias específicas presentes na solução aquosa (fase líquida) na superfície do sólido (fase sólida), nesse processo a substância que adsorve é denominada adsorvente e a substância que é adsorvida é chamada de adsorvato. Já o processo de absorção consiste na difusão de uma substância para o interior de outro material (geralmente um material poroso), nesse processo a substância que absorve é denominada absorvente (MORAIS, 2002, ROYER, 2008 e SOBRINHO, 2014).

O termo sorção é utilizado quando ocorrem os processos de absorção e adsorção de formas simultâneas ou quando não é possível distinguir a absorção da adsorção ou vice - versa, quando se refere ao termo dessorção tem-se o processo invertido ao que ocorre na sorção (MORAIS, 2002, SOBRINHO, 2014).

Uma isoterma de sorção é uma representação gráfica da concentração sorvida pela concentração remanescente em uma solução após um determinado período de tempo em equilíbrio estático, desta forma, esse tipo de isoterma é utilizado para descrever o particionamento de um elemento ou substância entre duas fases. São encontradas na literatura uma infinidade de isotermas de sorção, porém, nesse trabalho será considerada apenas a isoterma de Langmuir (SOBRINHO, 2014).

3.4.1 Isoterma de Langmuir

Esse modelo de isoterma desenvolvida por Langmuir inicialmente servia para a adsorção de gases em superfícies planas e sólidas sendo, posteriormente, adaptada para o estudo de outros solutos. Esse modelo pressupõe que a sorção vai ocorrer em um determinado número de sítios, sendo esses fixos e idênticos e que são capazes de absorver apenas uma camada de moléculas do sorvato. A curva

gerada por esse tipo de isoterma é característica de sistemas onde o sorvato (em baixa concentração) tem uma afinidade grande com o sorvente, porém a tendência é que tal afinidade vá diminuindo à medida que os sítios de sorção vão sendo ocupados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Amido (Pinduca), colágeno (Synth®), poli (álcool vinílico) (Aldrich®), poli (ácido acrílico) (Aldrich®), quitosana (Sigma®), persulfato de sódio (Vetec®), ácido acético (Proquímicos®), corante direto: Guarany® (coloração preta) e corante branqueador óptico Asher® (coloração Marrom).

4.2. Métodos

4.2.1 Preparação dos Hidrogéis

A forma de preparo dos hidrogéis será baseada no trabalho descrito por JUNIOR (2008).

Para a preparação dos hidrogéis foi necessário, preparar as seguintes soluções:

Solução I: Em um béquer de 250mL dissolveu-se 1g de quitosana em uma solução de 2% (v/v) de ácido acético concentrado em agitação magnética por 60 minutos.

Solução II: Em um béquer de 250mL dissolveu-se 8g de colágeno em 100 mL de água em agitação magnética por 15 minutos a 80°C.

Solução III: Em um béquer de 25 mL dissolveu-se 2g de amido em 100 mL de água em agitação magnética por 15 minutos a 80°C.

Solução IV: Em um béquer de 25 mL dissolveu-se 2g de poli (álcool vinílico) em 100 mL de água em agitação magnética por 15 minutos a 80°C.

Solução V: Em um béquer de 25 mL dissolveu-se 2g de poli (ácido acrílico) em 100 mL de água em agitação magnética por 15 minutos a 80°C.

A Figura 12 mostra como foram preparados os hidrogéis a base de quitosana e a Figura 13 mostra como foram preparados os hidrogéis a base de colágeno

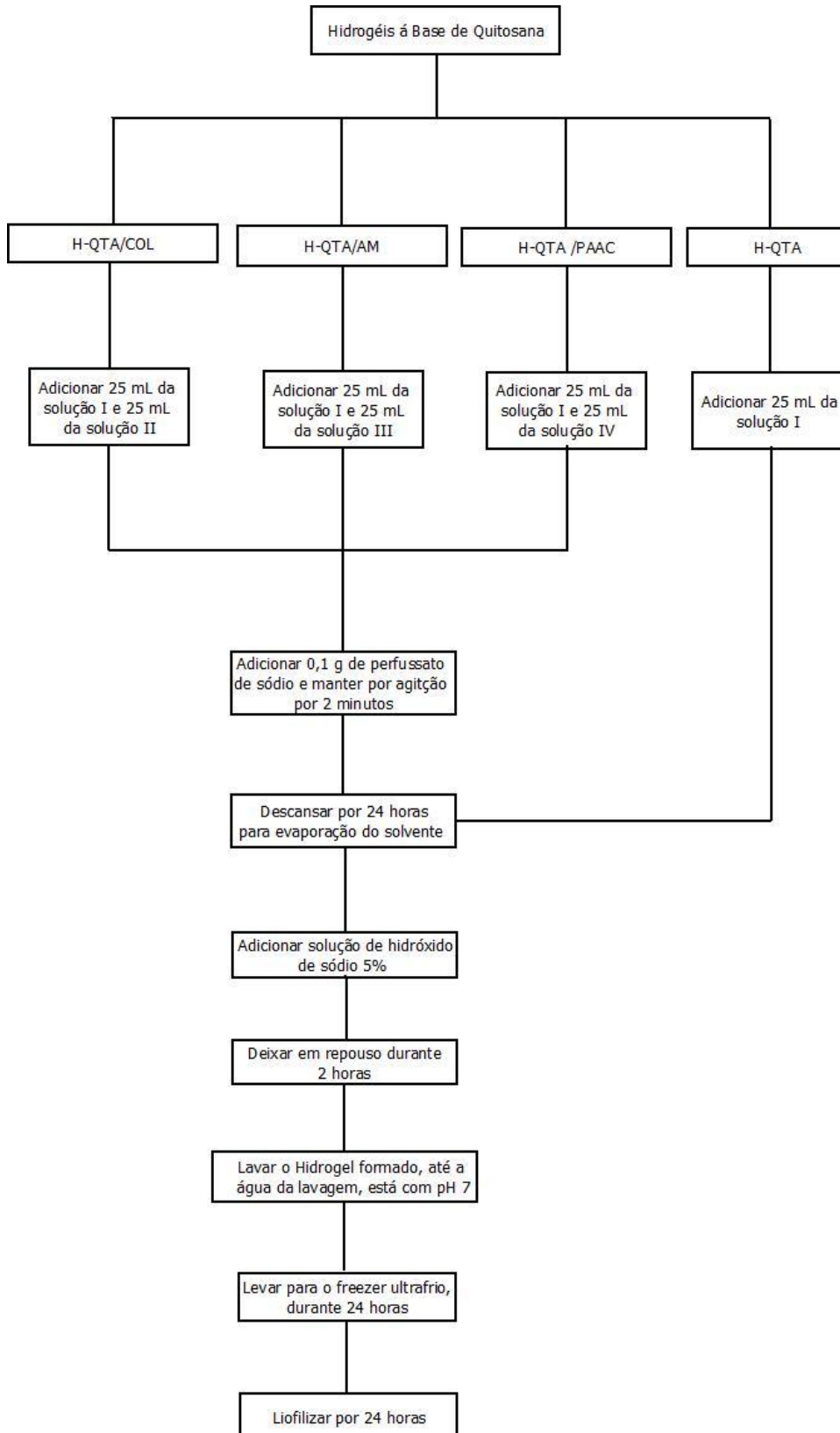


Figura 12. Procedimento para a preparação dos hidrogéis a base de quitosana.

Fonte: Autoria Própria.

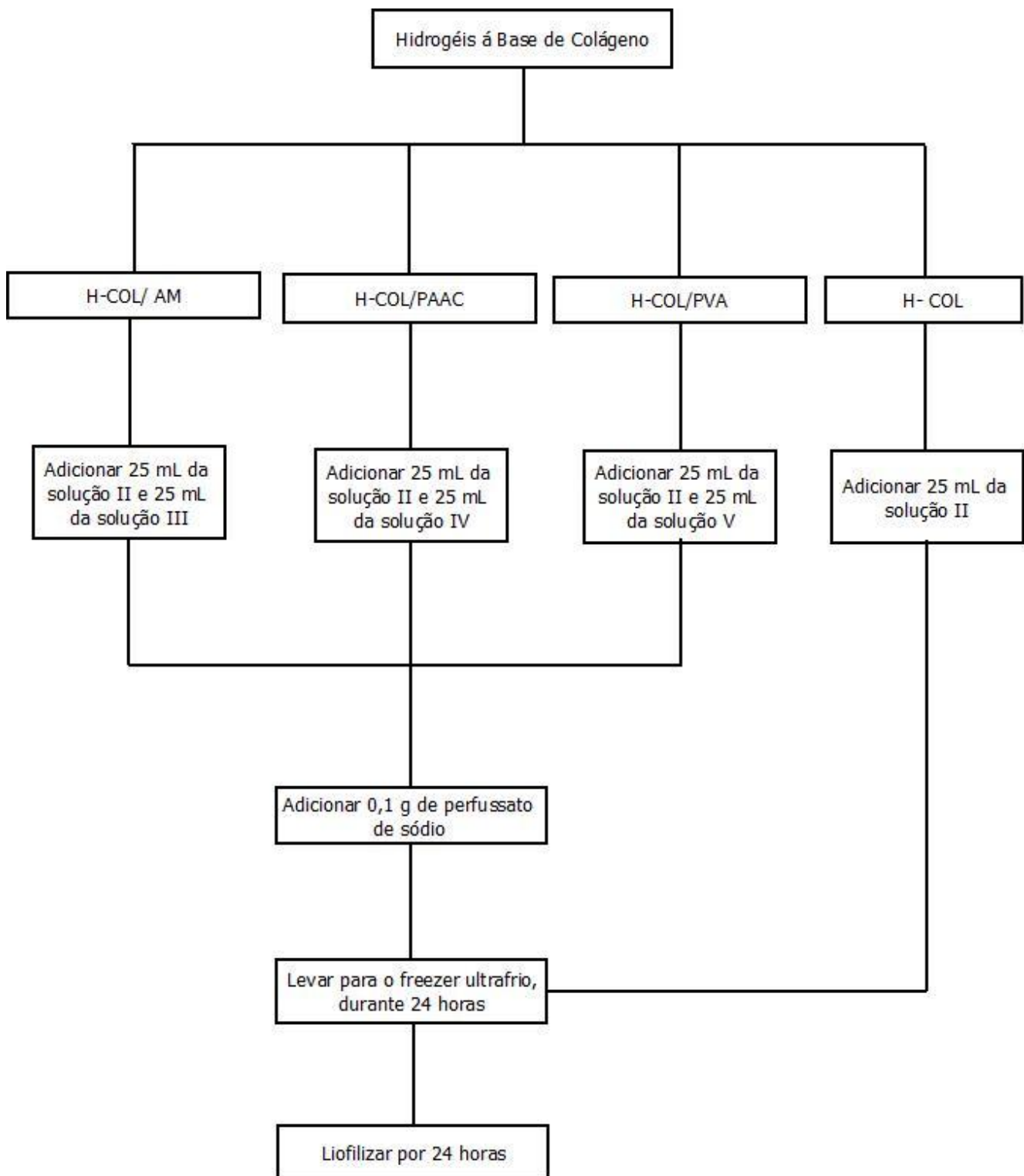


Figura 13. Procedimento para á preparação dos hidrogéis a base de colágeno.

Fonte: Aatoria Própria.

4.2.2 Caracterização dos Hidrogéis

4.2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi registrada em um espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . Para tal caracterização utilizou-se cerca de 2g de cada hidrogel. Essa análise foi realizada na Universidade Estadual do Oeste do Paraná *campus* Toledo.

4.2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a caracterização de Calorimetria Diferencial de Varredura utilizou-se um calorímetro Perk Elmer 4000. Pequenas amostras secas dos hidrogéis, com massa variando entre 5 a 10 mg foram analisados utilizando uma taxa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em um intervalo de 0 a 250 $^{\circ}\text{C}$ sob um fluxo de nitrogênio. Essa análise foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná *campus* Campo Mourão.

4.2.2.3 Ensaio de Intumescimento

Amostras dos hidrogéis liofilizados foram cortadas em pedaços, com a massa variando entre 0,01 g a 0,17 g, esse intervalo de massa é observado devido a rigidez apresentada pelo hidrogel, em seguida colocou-se as amostras em béqueres de plásticos de 100 mL contendo, 50 mL de água destilada. Após realizar esse procedimento mediu-se a massa das amostras a 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Essa caracterização foi realizada em triplicata.

4.2.3 Ensaio de Sorção

O método de avaliação dos hidrogéis foi adaptado do trabalho de LUCENA (2013). Para a avaliação de um corante disperso, encontrado na forma sólida, o método utilizado consistiu em preparar uma solução de 1 g de corante em 100 mL de água em seguida diluiu-se essa solução 8 vezes. Para um corante branqueador óptico, encontrado na forma líquida foi utilizado o seguinte procedimento: preparou-se uma solução de 1 mL do corante para 100 mL de água e em seguida diluiu-se essa solução 16 vezes, (tais diluições são necessárias para ser possível realizar as análises de UV/Vis).

Depois de realizadas as diluições transferiu-se 10 mL da solução preparada para béqueres de 50 mL, e adicionaram-se as amostras dos hidrogéis (com massa variando entre 0,07g a 0,01g) em cada béquer. Depois de realizar esse procedimento a concentração de corante foi determinada por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV/vis) em 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Esse ensaio foi realizado em triplicata.

5. Resultados e Discussão

5.1 Hidrogéis a base de colágeno e Quitosana

Antes de passar pelo processo de liofilização os hidrogéis a base de colágeno e quitosana apresentaram uma estrutura macia e flexível, como mostra a Figura 14.



Figura 14. Hidrogéis produzidos: A) COL, B) COL e PVA, C) COL e PAACC, D) COL e AM, E) QTA, F) QTA e COL, G) QTA e PAAC, H) QTA e AM.

Fonte: Autoria Própria.

Após ficarem 24 h em um freezer ultrafrio, os hidrogéis foram liofilizados. O processo de liofilização é um processo de estabilização, na qual uma substância é em um primeiro momento congelada, para que a quantidade de solvente (geralmente água) seja reduzida, primeiro por sublimação e posteriormente por dessecção (TERRONI et al, 2013).

Depois de passar pelo processo de liofilização, os hidrogéis apresentavam uma forma rígida, mais resistente à deformação. A Figura 15 apresenta os hidrogéis liofilizados.



Figura 15. Hidrogéis produzidos: A) COL, B) COL e PVA, C) COL e PAACC, D) COL e AM, E) QTA, F) QTA e COL, G) QTA e PAAC, H) QTA e AM.

Fonte: Autoria Própria.

5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Nesta seção são apresentados os espectros de infravermelho dos hidrogéis produzidos. Serão apresentados e comparados os espectros do hidrogel e de sua matéria prima. A Figura 16 apresenta o espectro infravermelho do hidrogel H-QTA.

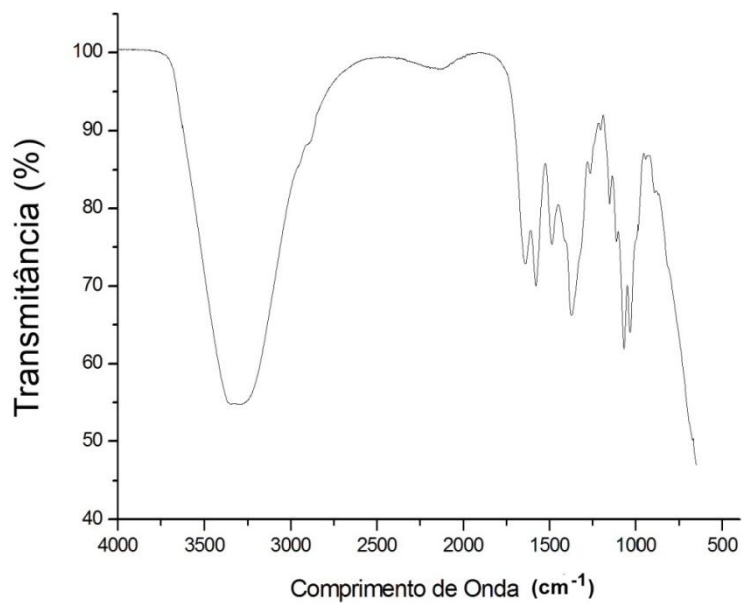


Figura 16. Espectro de infravermelho do hidrogel H-QTA.

Fonte: Autoria Própria.

Através do espectro pode-se observar um pico na região entre 3500-3200 cm^{-1} , esse pico é característico de grupos OH presentes na QTA. Nesta região também pode ser encontrado sinal para grupos amins presentes na QTA, no entanto o sinal do grupo OH, pode estar sobreposto ao sinal da amina (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Ainda Pode-se observar um pico na região entre 1150-1085 cm^{-1} , no qual corresponde a ligação C-O-C (éter), presente na estrutura da QTA e na região entre 800-1200 cm^{-1} é encontrado uma banda características dos anéis piranosídicos (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2007 e BISPO, 2009 e TONHO; PLEPIS, 2002).

A Figura 17 apresenta o espectro infravermelho do hidrogel H-COL.

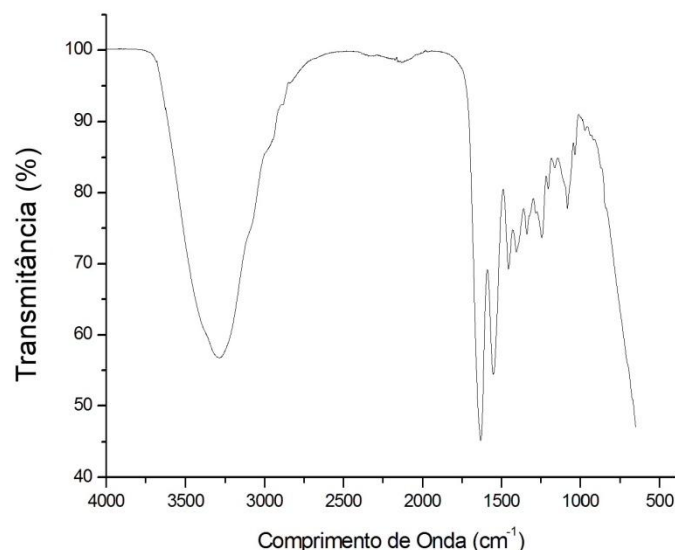


Figura 17. Espectro de infravermelho para o hidrogel de H-COL.

Fonte: Autoria Própria.

Pode-se observar através do espectro do hidrogel H-COL um pico na região de 3500-3000 cm^{-1} , esse é característico de grupo COOH, presente no COL, Nesta região também pode ser encontrado sinal para grupos amins presentes na COL, no entanto o sinal do grupo COOH, pode estar sobreposto ao sinal da amina. Ainda no espectro pode ser observado um pico entre 1600-1750 cm^{-1} , esse pico é característico da ligação C=O (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A Figura 18 apresenta o espectro infravermelho do hidrogel H-QTA/COL.

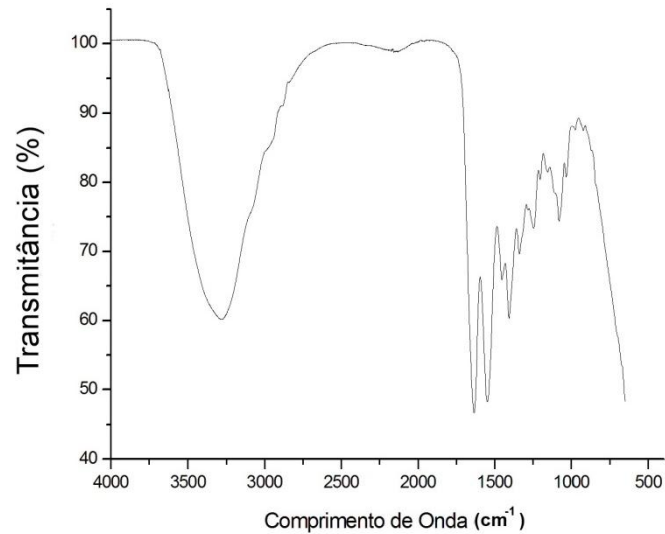


Figura 18. Espectro de infravermelho do hidrogel de H-QTA/COL.

Fonte: A autoria Própria.

Quanto ao hidrogel H-QTA/COL, é observado picos encontrados tanto na QTA quanto no COL. Através do espectro pode-se observar um pico região de 3500-3000 cm^{-1} , referente ao grupo COOH, um pico entre 1600-1750 cm^{-1} , característico da ligação C=O e na região de próximo a 1650 cm^{-1} , pode ser observado um pico característico de amida II, (amida II é uma banda derivada da deformação angular de NH_2 e NH), desta forma pode-se dizer que houve interações entre os grupos $-\text{NH}_3^+$ da QTA e os grupos $-\text{COO}^-$ do colágeno (TONHO; PLEPIS, 2002 e SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2007).

A Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho para o Am, constituinte do hidrogel de H-QTA/AM.

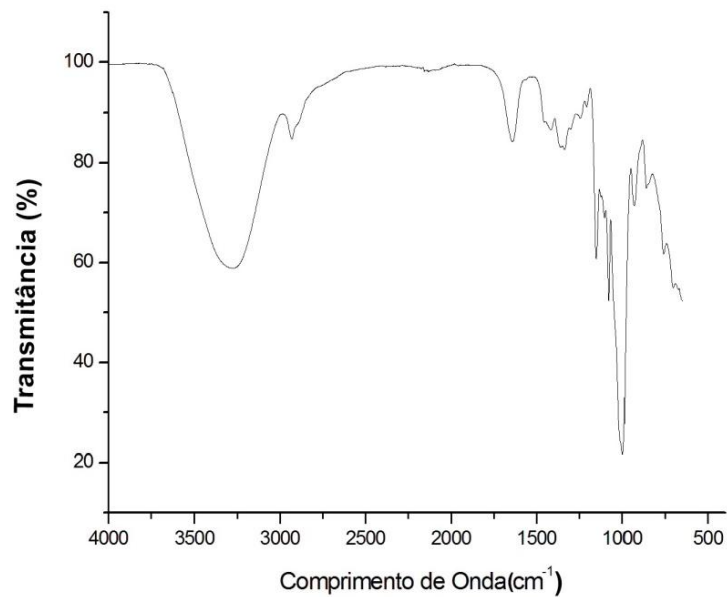


Figura 19. Espectro de infravermelho do AM.

Fonte: Aatoria Própria.

O espectro para o AM apresenta um pico na região entre $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupamento OH, um o pico na região entre $2.960\text{-}2.850\text{ cm}^{-1}$ que correspondente á grupos CH_2 primários ou secundários, também é observado um pico na região de 1000 cm^{-1} que corresponder a ligação C-O presente nas moléculas de amido (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2007).

A Figura 20 apresenta os espectros de infravermelho do hidrogel de H-QTA/AM.

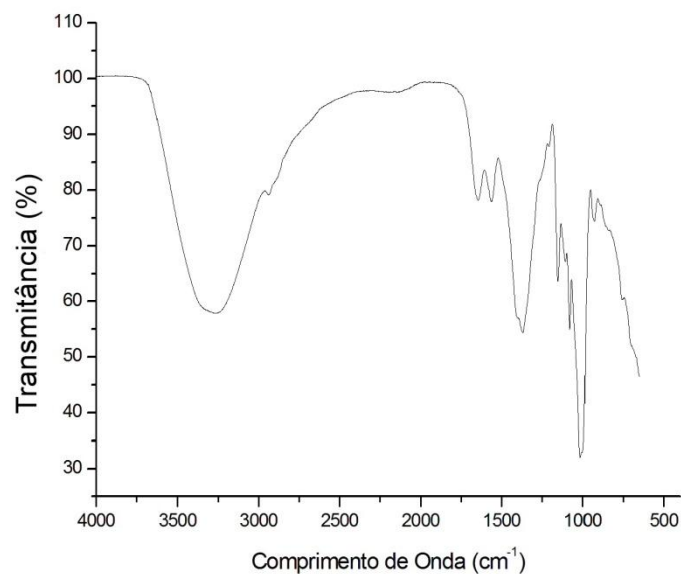


Figura 20. Espectro de infravermelho do hidrogel de H-QTA/AM.

Fonte: Aatoria Própria.

No hidrogel de H-QTA/AM observa-se um pico na região entre 3500-3200 cm^{-1} referente ao grupamento OH, também é observado um pico na região de 1000 cm^{-1} que corresponder a ligação C-O presente nas moléculas de amido, também pode ser observado um pico entre 1200-1500 cm^{-1} , esse pico é referente a deformação axial C-N, já que o sinal dessa deformação pode aparecer na região entre 1342 e 1266, caracterizando assim as interação entre o grupos animo da QTA e ao carbonos do AM. (BISPO, 2009)

A Figura 21 apresenta os espectros de infravermelho para o PAAC, constituinte do hidrogel de H-QTA/PAAC.

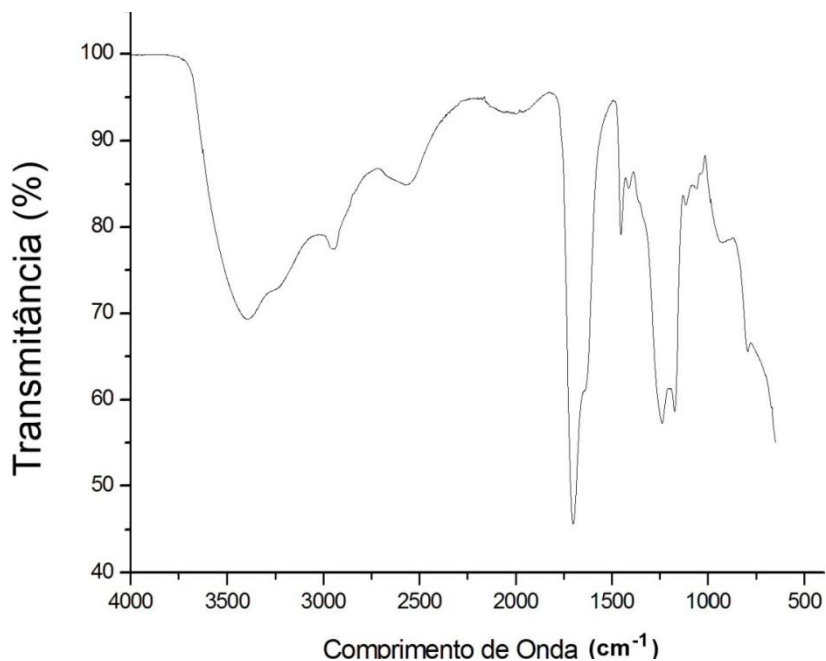


Figura 21. Espectro de infravermelho para o PAAC.

Fonte: Autoria Própria.

Através da Figura 21 é possível observar um sinal na região entre 3500-3200 cm^{-1} , esse pico é característico de grupos COOH, também é observado um pico na região de 1710 cm^{-1} correspondente ao grupo C=O, além de sinais nas regiões entre 2.960 - 2.850 cm^{-1} correspondente a grupos CH_2 primários ou secundários, observa-se também um pico na região de 1420 cm^{-1} , no qual é atribuído ao grupo C-O (BISPO, 2009).

A Figura 22 apresenta os espectros de infravermelho do hidrogel de H-QTA/PAAC.

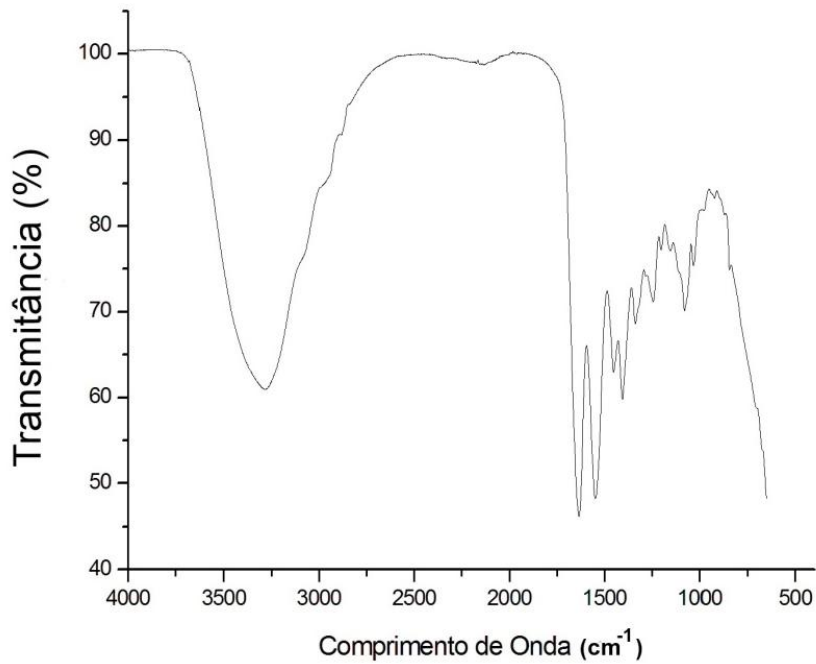


Figura 22. Espectro de infravermelho para o hidrogel de H-QTA/PAAC.

Fonte: A autoria Própria.

Através da Figura 22 pode-se observar que o hidrogel de H-QTA/PAAC, apresenta grupos característicos tanto da QTA quanto do PAAC, porém é observada também a presença de um pico na região entre 1700 - 1630 cm^{-1} , essa região corresponde à ligação de C=O de amidas, ou seja, têm-se os grupos C=O do PAAC se ligando ao grupo amino da QTA. (TONHO; PLEPIS, 2002).

A Figura 23 apresenta os espectros para hidrogel de H-COL/AM.

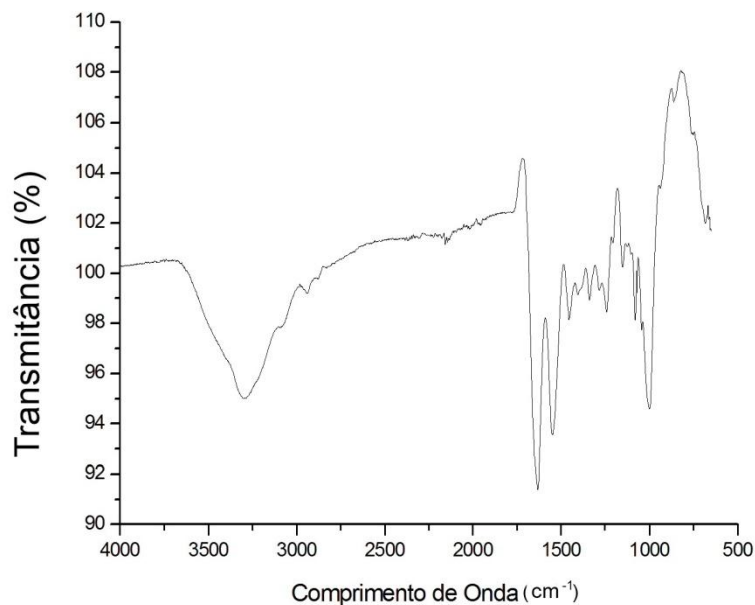


Figura 23. Espectro de infravermelho para o hidrogel de H-COL/AM.

Fonte: A autoria Própria.

Através da Figura 23 pode-se observar pico na região do $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupamento COOH, assim com um pico na região entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ referente a ligação C=O, e ainda uma sinal por volta de 1000 cm^{-1} , referente as ligações, C-O.

A Figura 24 apresenta o espectro para hidrogel de H-COL/PAAC.

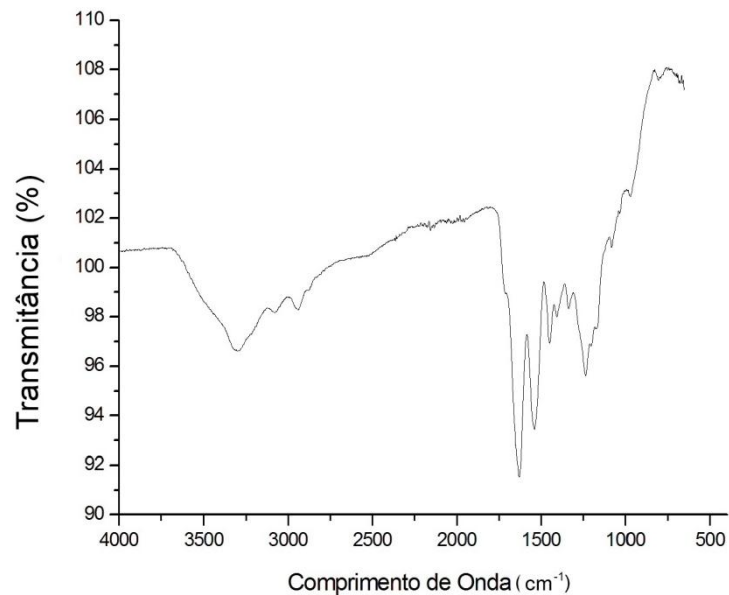


Figura 24. Espectro de infravermelho para o hidrogel de H-COL/PAAC.

Fonte: Autoria Própria.

No hidrogel de COL e PAAC, apresentou ambas as características do colágeno e do PAAC, sendo que pode-se notar um pico de menor intensidade na região entre $3500\text{-}3070\text{ cm}^{-1}$, nesse tipo de pico corresponde a o grupo COOH, um pico na região entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ referente a ligação C=O, e ainda uma sinal por volta de 1000 cm^{-1} , referente as ligações, C-O e também pode ser observado um pico entre $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, esse pico é referente a deformação axial C-N, já que o sinal dessa deformação pode aparecer na região entre 1342 e 1266 cm^{-1} , caracterizando assim as interação entre o grupos amino da QTA e ao carbonos do PAAC (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2007).

A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho para o PVA, constituinte do hidrogel de H-COL/PVA.

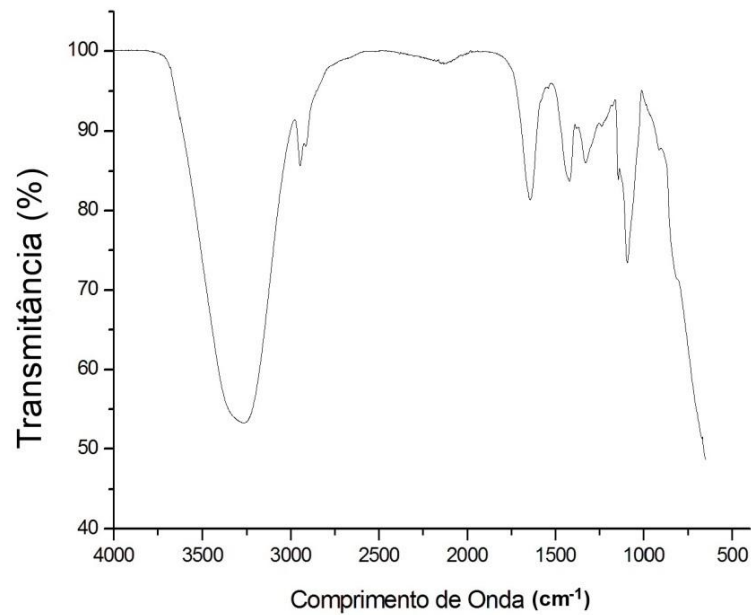


Figura 25. Espectro de infravermelho para o PVA.

Fonte: Autoria Própria.

No espectro de PVA é observado um pico na região de $1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao grupo C-O, um pico na região de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao grupo OH (SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2007).

A Figura 26 apresenta os espectros de infravermelho para o do hidrogel de H-COL/PVA.

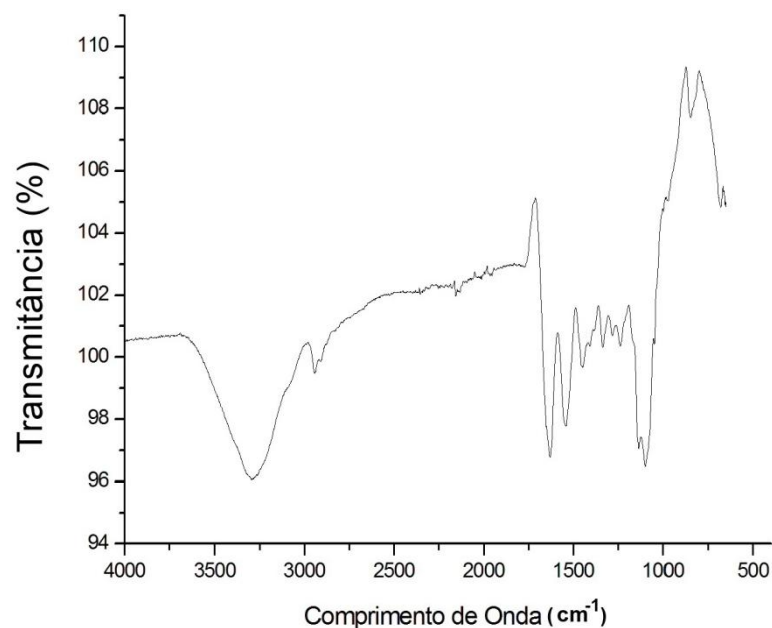


Figura 26. Espectro de infravermelho para o hidrogel de H-COL/PVA.

Fonte: Autoria Própria.

O hidrogel de H-COL/PVA apresentou picos característicos dos dois polímeros utilizados para a confecção desse hidrogel, além de sinais nas regiões entre 2000-1500 cm^{-1} , no qual pode-se observar um sinal característico de PVA não hidrolisado, também apresentou uma maior intensidade na banda de região da ligação C-O, além de apresentarem um pico na região de 3500-3200 cm^{-1} , que corresponde ao grupo OH.

5.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Os termogramas de DSC das amostras dos hidrogéis podem ser vistos na Figura 27. O fluxo de calor dos termogramas está no sentido endotérmico.

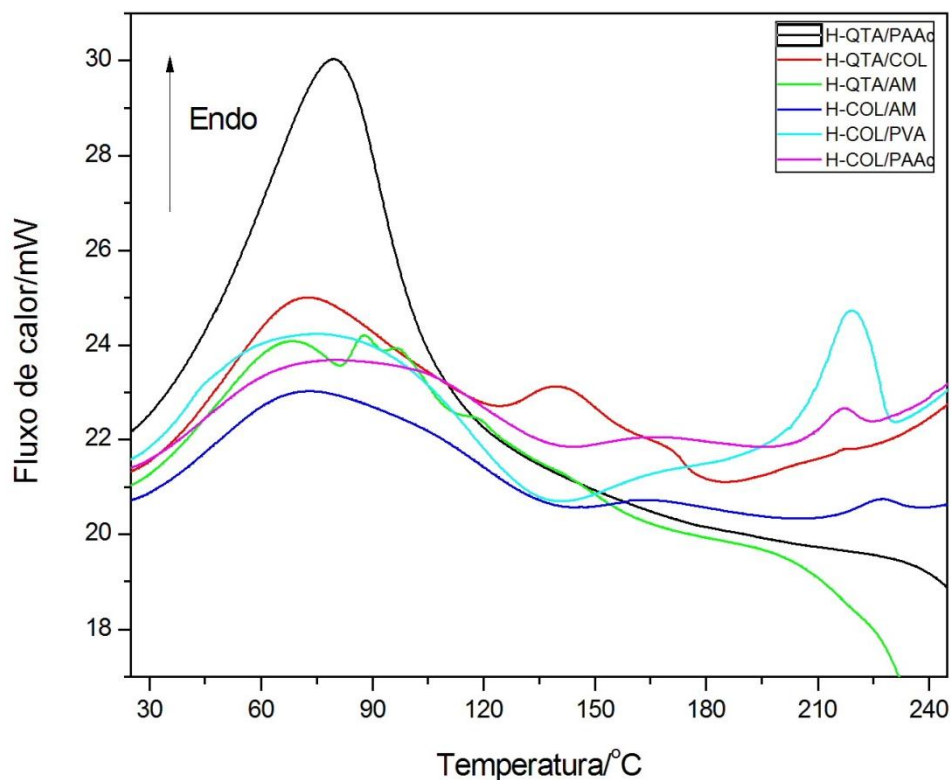


Figura 27. Termogramas de DSC dos hidrogéis a base de colágeno e quitosana.

Fonte : Autoria Própria.

Na tabela 3 estão apresentados os Valores de Variação de Entalpia (ΔH) e temperatura de fusão para os hidrogéis baseados em quitosana e colágeno.

Tabela 3. valores de variação de entalpia (ΔH) e temperatura de fusão para os hidrogéis baseados em quitosana e colágeno.

Fonte: Aatoria Própria.

Gel	ΔH 1°pico	T °C	ΔH 2°pico	T °C	ΔH 3°pico	T °C
H-QTA /COL	90, 53	71,13	6, 97	141,16	---	---
H-QTA/PAAC	278, 28	79,04	---	---	---	---
H-QTA/AM	38,04	63,47	2,65	87,24	---	---
H-COL/PVA	162, 01	79,64	5,02	165,79	26,16	219,63
H-COL/PAAC	114,02	77,65	4,38	166,85	2,98	216,67
H-COL /Amido	158,96	73,49	6,19	166,20	2,19	226,70

ΔH : Variação de entalpia (J/g)

Através dos termogramas pode-se observar os sinais para evaporação de moléculas de água e sinais referente a fusão da região cristalina dos polímeros que compõe os hidrogéis. Os hidrogéis de H-COL/PVA, H-COL/PAAC e H-COL/AM apresentaram a formação de 3 picos. Pode-se observar que praticamente todos os géis apresentam sinal referente a fusão cristalina. Através da comparação entre os hidrogéis contendo colágeno (Figura 25) pode-se observar a fusão referente aos cristalitos formados através da tripla-hélice ocorre na região próximo a 160° C (Tabela 3). Além disso, pode-se observar que os o PVA teve fusão em torno de 219° C, o PAAc em torno de 216° C e o amido em torno de 226° C.

Nunes, (2014) em seus trabalhos estuda a relação da interação entre o amido e o colágeno. De acordo com a autora através de termogramas pode-se observar a transição de fases resultantes da desorganização da tripla-hélice, ou seja, da fusão dos cristalitos de colágeno em aproximadamente 90° C, abaixo da temperatura de evaporação da água.

O mesmo foi descrito por Sobral e Habitante, (2001) em que o colágeno forma uma rede tridimensional através da formação de cristalitos resultantes de interações intermoleculares podendo com isto formar um hidrogel. Quanto maior a formação de interações maior a formação de cristalitos. De acordo com Mallmann, (2010) estes retículos são ricos nos tripletos Glicina-Prolina-Hidroxiprolina importantes para a formação de regiões da tripla hélice as quais são estabilizadas por ligações de hidrogênio, forças de dispersão London entre os resíduos Prolina e Hidroxipolina em cadeias diferentes, além da incorporação de moléculas de água as quais formam ligações de hidrogênio entre os resíduos imida resultando em domínios rígidos de longo alcance.

Através da comparação dos valores de entalpia de fusão contidos na Tabela 3, pode-se observar que para os géis contendo colágeno quanto maior a entalpia de fusão na região próxima a 160° C, maior é o teor de cristalitos de colágeno formados. Pode-se observar ainda que os géis que contem PAAC apresentaram a menor formação de cristalitos de colágeno, seguido pelos géis contendo PVA, AM e QTA que apresentam a maior formação de cristalitos.

A influência da presença de colágeno em géis de amido também foi abordada por Nunes (2014). Ela observou que diferentemente do proposto por Wulansari et, al (1999), a presença de colágeno em géis amido é capaz de aumentar a plastificação do amido. Quanto menor a plastificação do amido maior a quantidade de amilopectina capaz de formar cristalitos e, portanto, de aumentar a densidade do material formado. Neste caso podemos dizer que a presença de amido nos géis de colágeno favoreceu a formação de cristalitos de colágeno quando comparado a presença de PVA e PAAC.

Já com relação a presença de PVA em géis de colágeno, é conhecido que filmes poliméricos de PVA apresentam dois picos característicos no termograma, sendo o pico mais largo, que aparece na região próxima de 100 °C está associado à evaporação de água residual na cadeia polimérica do PVA (HASSAN E PEPPAS (2000) e SIMÕES (2006)), e um pico mais estreito na região de 230 °C resultante da fusão da fase cristalina do PVA e é característico desse polímero quando produzido por ciclos de congelamento/descongelamento (HASSAN e PEPPAS, 2000). Neste caso o alto valor de entalpia de fusão encontrado no primeiro pico do termograma para os géis de colágeno está associado a evaporação de moléculas e ocorre com pico entre 70 e 80°C. Pode-se observar ainda que os hidrogéis que apresentaram maior teor de água adsorvida foram os géis que contêm QTA seguido pelos géis contendo PAAC, AM e PVA.

5.4 Ensaio de Intumescimento (Q)

O coeficiente de intumescimento corresponde à quantidade de água (em massa), que os hidrogéis podem absorver durante um determinado intervalo de tempo, isso ocorre devido à capacidade de difusão da água nos espaços vazios,

presente na cadeia polimérica que constituem o hidrogel (HASSAN e PEPPAS, 2000). A propriedade hidrofílica dos hidrogéis é determinada através do grau de intumescimento, para tal medida utiliza-se água como meio de intumescimento (FERNANDES; MOURA; AOUADA, 2016).

O processo de intumescimento de um hidrogel ocorre devido a fatores físicos e químicos, tais como, a presença de grupos hidrofílicos (-OH, -NH₂, -COOH, -CONH₂, -SO₃H) na cadeia polimérica, confere a esse hidrogel uma menor densidade de reticulação e uma grande flexibilidade da rede polimérica e portanto são fatores que contribuem para um aumento no grau de intumescimento desse gel. No entanto a presença de grupos hidrofóbicos gera uma maior densidade de reticulação e a presença de íon gera uma diminuição do grau de intumescimentos (BRITO; RODRIGUES, 2013).

O grau de intumescimento é determinado pelo quociente entre a massa de gel intumescida em função do tempo de absorção, pela massa do hidrogel seco (BORNHAUSEN, 2011). O grau de intumescimento dos géis foi determinado a partir da equação 1.

$$Q = \frac{\text{massa (gel intumescido)}}{\text{massa (gel seco)}} \quad (1)$$

A Figura 28 apresenta um gráfico do intumescimento dos géis estudados.

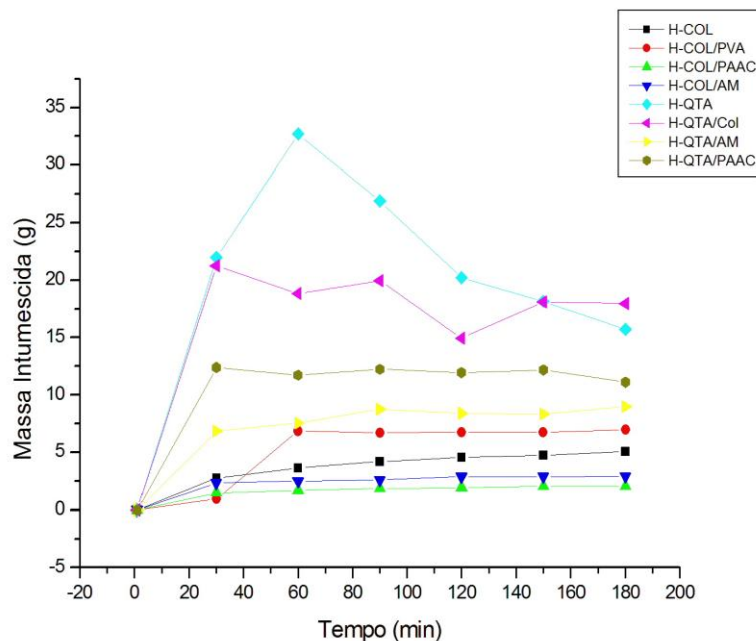


Figura 28. Curva de intumescimento dos hidrogéis estudados.

Fonte: Autoria Própria.

Através do gráfico apresentado na Figura 26, pode-se observar que em geral os hidrogéis estudados apresentaram grande capacidade de absorção de água, pois apresentam um aumento de massa de 5 a 18 vezes. Pode-se ainda observar que o hidrogel composto apenas por H-QTA, apresentou o maior coeficiente de intumescimento no tempo de 60 minutos, no entanto o grau do intumescimento descesse com passar de tempo, o mesmo se repete para os demais hidrogéis compostos por QTA, ou seja, o intumescimento descesse como o decorrer do tempo. Esse alto intumescimento pode-se ser explicado pela presença dos grupos hidroxilas e amino, que possuem uma alta afinidade com água, quanto ao decréscimo, pode-se dizer que o processo de absorção atingiu o equilíbrio (FERNANDES, 2009).

Outro fator que pode estar ocorrendo é o relaxamento da matriz polimérica resultando na expulsão de água até que ocorra o equilíbrio entre as forças compressivas de elasticidade da rede polimérica e as forças expansivas de interação intermolecular entre a matriz e as moléculas de água (HOFFMAN, 2002).

Quanto aos demais hidrogéis que possuem QTA na sua composição e não apresentaram um aumento/decaimento expressivo, pode-se atribuir esse fato aos outros materiais presentes nos hidrogéis, pois mesmo se a quitosana atingisse o equilíbrio de intumescimento, o outro material polimérico poderá continuar a absorver água, visto que o amido o PVA possui grupos $-OH$ e o COL apresenta grupos $-COOH$, $-NH_2$ e $-OH$ e o PAAC o grupo $-COOH$.

Os hidrogéis compostos por colágeno apresentaram um grau de intumescimento bem próximo, a esse fato está associado a densificação da rede polimérica, ou seja, as redes poliméricas dos hidrogéis que possuem colágeno se tornam mais densas, o que reduz do grau de intumescimento (BORNHAUSEN, et. al, 2011), quando comparado aos géis contendo quitosana. Este processo também pode ser associado a formação de pontos de reticulação formados através da interação intermolecular entre as matrizes poliméricas.

5.5 Ensaio de Sorção

5.5.1 Determinação da concentração do corante

Para determinar a concentração dos corantes, foi realizado uma leitura da varredura no aparelho UV-Vis, para determinar qual comprimento de onda apresentava melhor absorbância referente a coloração dos corantes. Ambas as leituras realizadas percorreram a faixa entre 900 a 300 nm. A curva obtida para os corantes estudados são apresentadas na Figura 29.

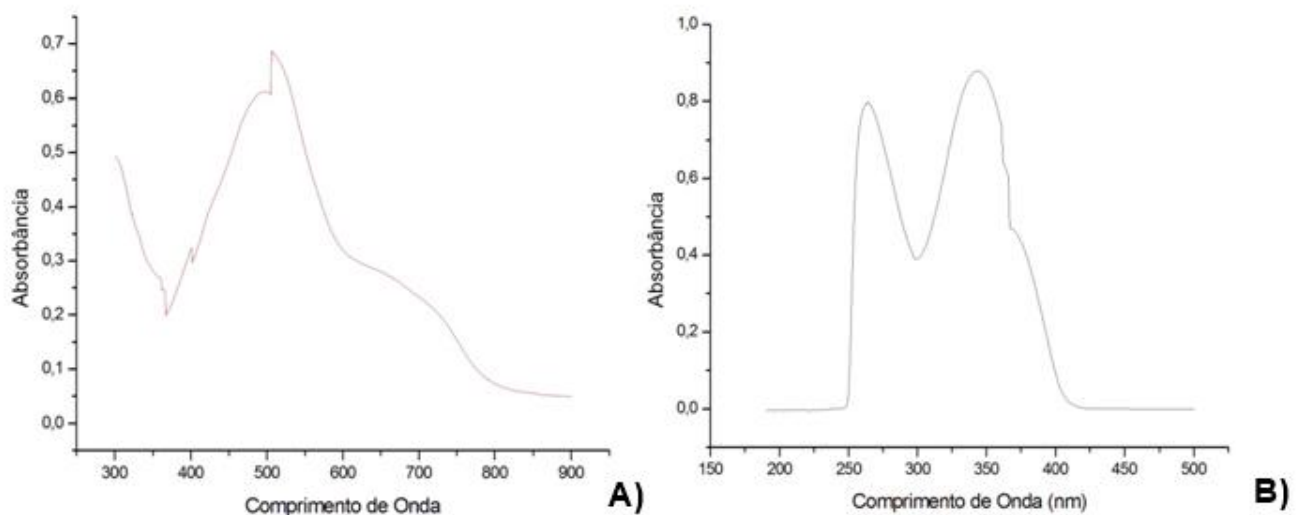


Figura 29. Gráficos das varreduras dos corantes: A) corante direto B) corante branqueador óptico.

Fonte: Autoria Própria.

Através da Figura 29 que representa a varredura para o corante preto, pode-se observar uma descontinuidade no pico, no ponto de absorbância, tal descontinuidade, pode ser explicada pela composição do corante, sendo que sua composição apresenta compostos orgânicos e inorgânicos, desta forma utilizou-se o comprimento de onda de maior absorbância, mais próximo da descontinuidade, sendo de 560 nm.

Na varredura para o corante branqueador óptico, pode observar dois picos, sendo um deles na região do 344 nm e um próximo 300 nm. Para a leitura da

concentração do corante foi utilizado o pico correspondente ao maior comprimento de onda observado.

A partir dos comprimentos de onda determinados, realizou-se a leitura da absorbância de diferentes concentrações da solução padrão de corante a fim de construir uma curva de calibração, para determinação da concentração dos corantes com o decorrer do tempo. As curvas de calibração do corante direto e do branqueador óptico são apresentadas na Figura 30.

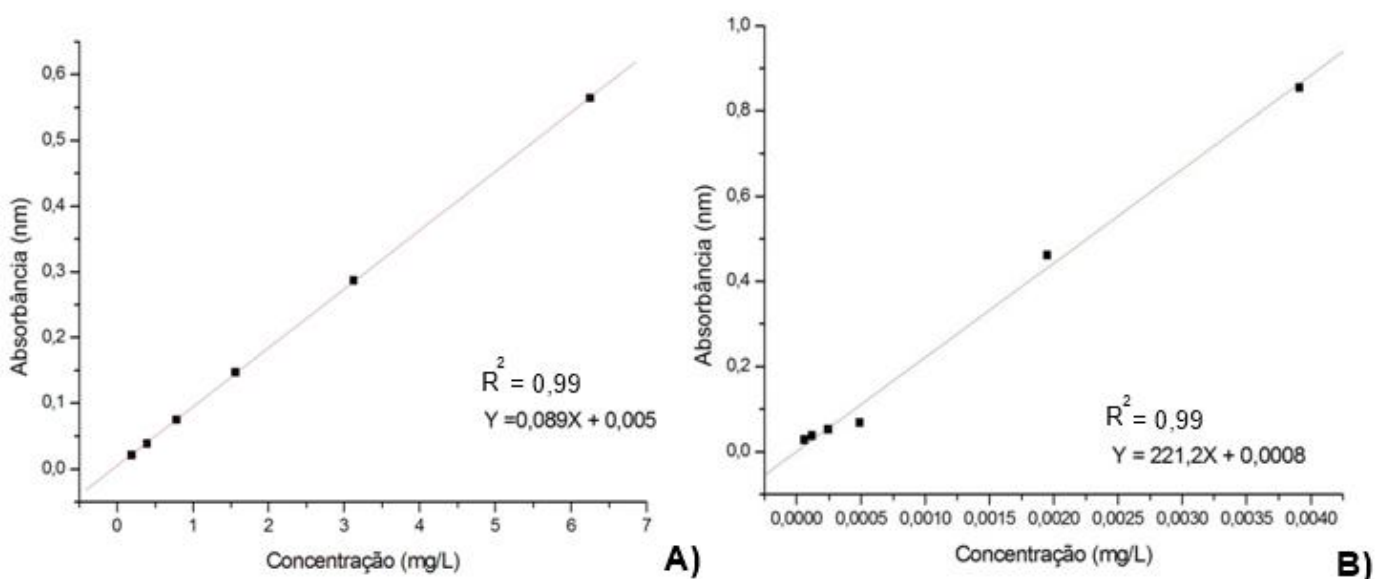


Figura 30. Curva de calibração dos corantes: A) corante direto B) corante branqueador óptico.

Fonte: Autoria Própria.

Para determinar a quantidade de corante que o hidrogel conseguiu sorver, foi utilizado a diferença de concentração entre as concentrações do corante antes e após o experimento de sorção, para isso utilizou-se a Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{massa} \quad (2)$$

Na qual q_e é a concentração do corante sorvido, C_o é a concentração inicial do corante, C_e é a concentração de equilíbrio no tempo t , V é o volume da solução utilizado e M é a massa do sorvente. A Figura 31 apresenta as isotermas de sorção para o corante preto para os hidrogéis de colágeno.

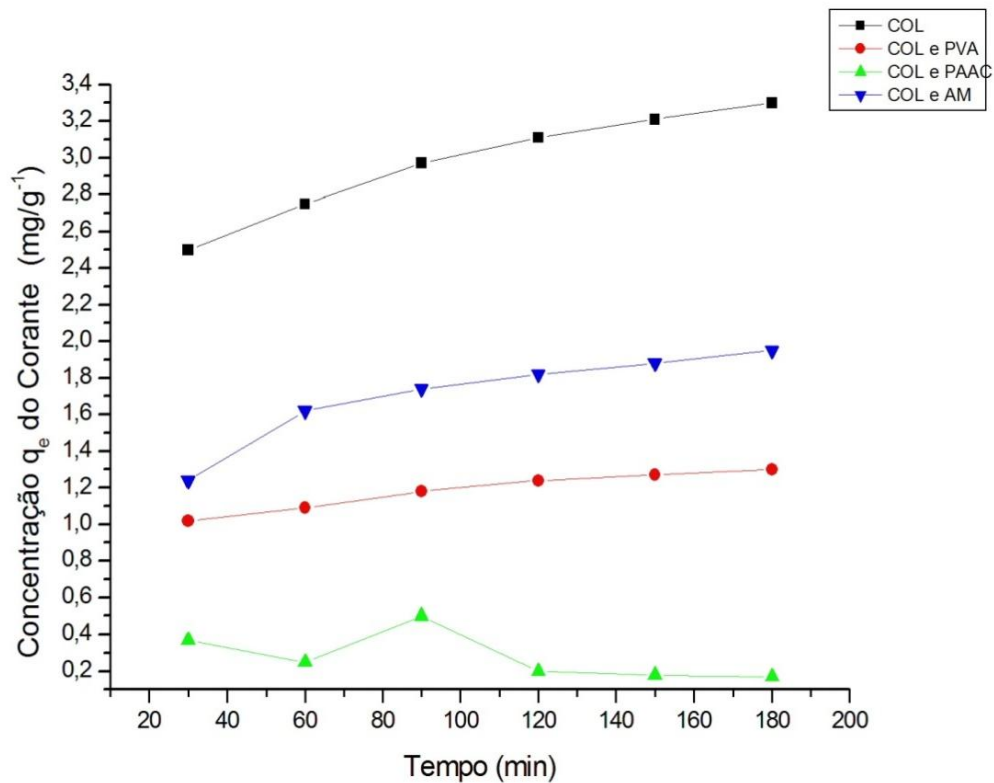


Figura 31. Isotermas de sorção para do corante direito como os hidrogéis a base de colágeno

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 31, pode-se observar que o único hidrogel que entrou em equilíbrio foi o hidrogel de H-COL/PAAC no tempo de 120 minutos, os outros hidrogéis, não entraram em equilíbrio, desta forma pode-se dizer que esses hidrogéis tem capacidade de sorver mais corante.

O hidrogel H-COL apresentou o maior valor de sorção do corante estudado sendo que em 180 min ele conseguiu sorver 3,4 mg de corante. A Figura 30 apresenta as isotermas para os hidrogéis a base de QTA.

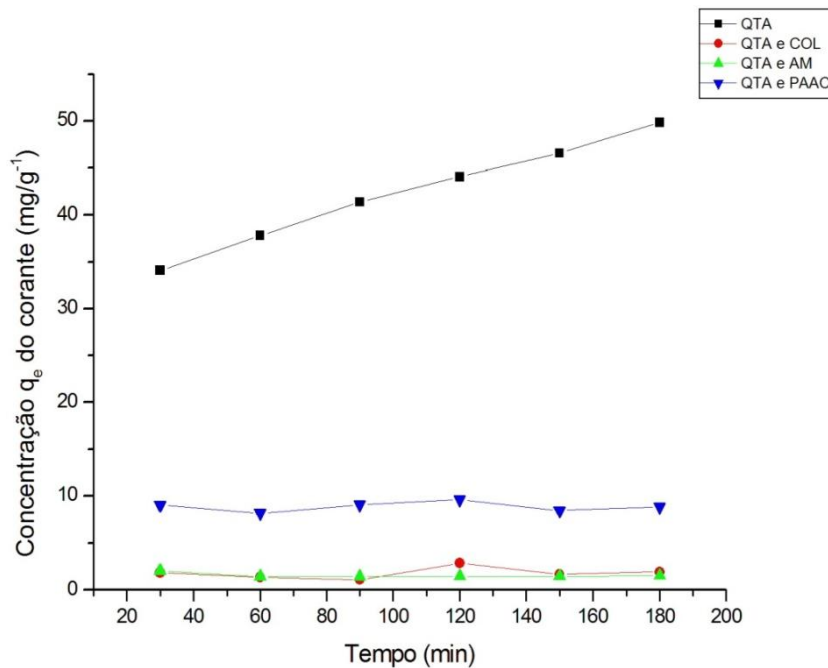


Figura 32. Isotermas de sorção para do corante direito como os hidrogéis a base de quitosana

Fonte: Autoria Própria.

Através da Figura 32, pode-se observar para o tempo de experimento de 120 minutos que o equilíbrio de sorção ocorreu apenas para o hidrogel de H-COL/PAAC. Desta forma, para os outros hidrogéis em que o equilíbrio não foi atingido, pode-se dizer que esses hidrogéis ainda poderiam sorver mais corante. Pode-se observar ainda que o hidrogel de H-COL apresentou maior capacidade sorvedora, sendo que a formação de hidrogéis mistos como: H-COL/PAAC, H-COL/PVA ou H-COL/AM reduz a capacidade de sorção. Este resultado pode estar associado a composição química da nova matriz que pode apresentar uma menor quantidade de grupamentos livres do colágeno capazes de sorver o corante. Além disso a presença do PAAC rico em grupos ácidos reduziu a capacidade de sorção do corante. O hidrogel de colágeno apresentou maior capacidade de sorção do corante estudado sendo que em 180 min ele conseguiu sorver 3,4 mg de corante.

A Figura 33 apresenta as isotermas para o corante branqueador optico dos hidrogéis a base de colágeno.

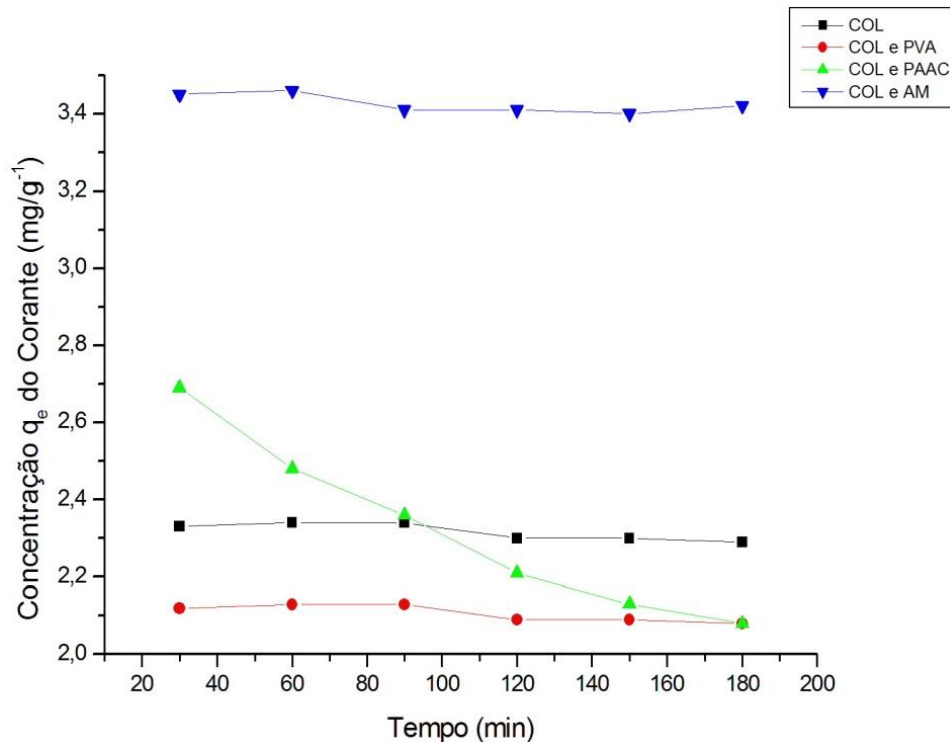


Figura 33. Isotermas de sorção para do corante direito como os hidrogéis a base de colágeno.

Fonte: Autoria Própria

Através da Figura 33, pode-se observar que os hidrogéis de H-COL, H-COL/PVA, e H-COL/AM, entraram em equilíbrio em 120 min, o único hidrogel que não entrou em equilíbrio foi o hidrogel de H-COL/PAAC. Além desse fato, pode-se observar um decaimento da isoterma, esse fato pode ser explicado pela falta de interação entre o material do hidrogel e o corante, sendo o valor inicial mais alto provavelmente devido a absorção da solução resultante do intumescimento. Analisando as cruvas o hidrogel de H-COL/AM, foi o que apresentou maior sorção do corante.

A Figura 34 apresenta as isotermas para o corante branqueador optico dos hidrogéis a base de quitosana.

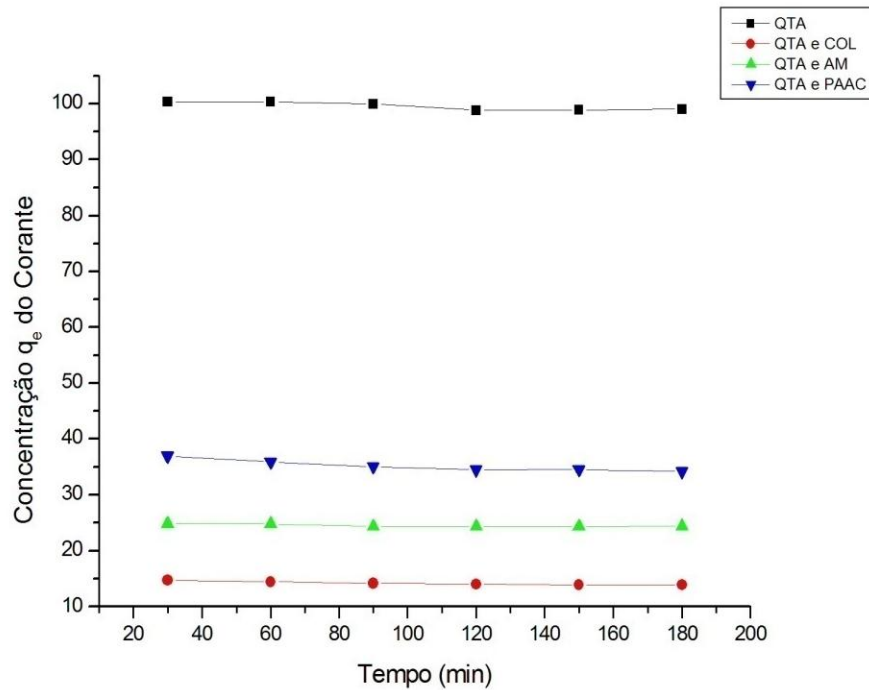


Figura 34. Isotermas de sorção para do corante branqueador óptico como os hidrogéis a base de quitosana.

Fonte: Autoria Própria

Através da Figura 34, pode-se observar que todos os hidrogéis entraram em equilíbrio em 120 min. Analisando as curvas o hidrogel H-QTA, foi o que apresentou maior sorção do corante. A tabela 4 apresenta a concentração de corante sorvida pelos hidrogéis.

Tabela 4. Faixa de Concentração de sorção dos corantes pelos hidrogéis

Hidrogel	Corante Direto	Corante Branqueador Ópticos
	Faixa Concentração sorvida (mg/g^{-1})	
H-COL	2,4 a 3,4	2,2 a 2,4
H-COL/PVA	1,0 a 1,6	2,0 a 2,2
H-COL/PAAC	0,0 a 0,6	2,8 a 0
H-COL/AM	1,2 a 2,0	Acima de 3,4
H-QTA	30 a 50	Acima de 100
H-QTA/COL	0 a 5	10 a 20
H-QTA/AM	0 a 5	20 a 30
H-QTA/PAAC	0 a 10	30 a 40

Fonte: Autoria Própria

Através dos dados analisados, pode-se observar que os hidrogéis de H-COL e o de H-QTA apresentam maior sorção para o corante direto, e os hidrogéis H-COL/AM e H-QTA, apresentam uma maior sorção para o corante branqueador óptico, isso ocorrer devido a interação entre os grupos funcionais presentes na matriz polimérica e os grupos presentes no corantes.

O hidrogéis de H-COL/PAAC, foi o que apresentou uma menor taxa de sorção, desta forma podemos dizer que não houve compatibilidade entre a estrutura do hidrogel e do corante.

Pode-se associar a sorção dos hidrogéis, com a composição dos corantes, assim como ocorre com a água no processo de intumescimento, substâncias que possuem grupos $-COOH$, NH_2 , possuem uma interação maior com a rede polimérica dos hidrogéis.

Também pode ser observado uma taxa de sorção maior para o corante branqueador óptico, isso ocorre, pois dos corantes diretos são capazes de formar ligações através de forças de Van der Waals com a fibra, logo esse tipo de corante pode formar tais ligações com o hidrogel impedindo assim a sorção de corante.

6. Conclusões

As misturas de polímeros formaram um hidrogel estável, e de fato houve interações entre os grupos dos diferentes polímeros, tais interações foram comprovadas, nos espectros de infravermelho, bem como no ensaio de intumescimento.

Os hidrogéis propostos apresentaram um bom grau de intumescimento, ou seja, apresentaram uma boa sorção de água, sendo que a massa intumescida aumentou cerca de 5 a 18 vezes de tamanho em relação a massa seca, ou seja, são bons sorventes em solução aquosa.

Os hidrogéis a base de QTA apresentaram um grau de intumescimento maior que os hidrogéis a base de COL, isso ocorre devido à densidade da matriz polimérica, enquanto os hidrogéis a base de QTA apresentaram uma matriz mais leve, os hidrogéis a base de COL apresentam mais densa o que dificulta a sorção de solução aquosa.

Através da análise térmica (DSC), pode-se dizer que os hidrogéis a base de COL apresentaram um ponto de fusão próximo 160° C e os hidrogéis a base de QTA, apresentaram um ponto de fusão inferior a essa temperatura. Além disso analisando a entalpia de fusão dos hidrogéis, pode-se verificar que quando maior a formação de cristalitos de colágeno, maior será a entalpia de fusão.

Através dos resultados obtidos dos ensaios de sorção, pode-se afirmar que os hidrogéis baseados em COL e QTA são uma possibilidade para o tratamento de efluentes, pois esses apresentaram uma boa sorção do corante estudado presentes na água.

Foi observado que os hidrogéis H-QTA e H-COL, apresentaram uma maior sorção do corante direito sendo os valores sorvidos de 30 a 50 mg, e 2,4 a 3,4 mg respectivamente, além do fato desses hidrogéis não terem entrado em equilíbrio no tempo de 180 min, isso significa que se o hidrogel ficasse mais tempo em contato com a solução de corante ele poderia sorver uma quantidade maior de corante.

Para os hidrogéis de H-QTA e H-COL/AM, apresentaram melhor sorção que os demais para o corante branqueador óptico, sendo dos valores sorvidos acima de 3,4 mg e acima de 100 mg respectivamente.

Referências

ABRAHANT, E. N.; Dyes and Their Intermediates; EdwardArnold Ltd.; London, 1977

AL-DEGS, Y. KHRAISHEH, M. A. M; AHMAD, M.N.. Effect of carbonsurface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **WaterResearch**, v.34, n. 3, fev. 2000. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0043135499002006/1-s2.0-S0043135499002006main.pdf?_tid=b529e4601af211e6811400000aacb362&acdnat=1463354220_deaafb44a2237e5e246e87b97f893299> Acesso em 10 de maio de 2016, 17:00

ALCANTARA, M. R. ; DALTIM, D.. A química do processo têxtil. **Química Nova**, v.19, n. 3, 1995. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No3_320_v19_n3_17.pdf> Acesso em 06 de maio de 2016, 16:00.

AMARAL, do Velho, L. I. et al. Novo método enzimático rápido e sensível de extração e dosagem de amido em materiais vegetais. **Hoehnea**, São Paulo, v. 34, n. 4. 2007. Disponível em: <[http://www.ambiente.sp.gov.br/institutodebotanica/files/2011/11/Hoehnea34\(4\)artigo01.pdf](http://www.ambiente.sp.gov.br/institutodebotanica/files/2011/11/Hoehnea34(4)artigo01.pdf)> Acesso em 11 de maio de 2016, 23:00

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Corantes e pigmentos**. São Paulo. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em: 26 out. 2011. Acesso em 07 de maio de 2016, 22:50

AZEVEDO, V. V. C; CHAVES, S. A; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A.C.F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. Campina Grande, v. 2, n. 3, 2007. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/46/81>> Acesso em 03 de abril de 2016, 00:15.

BELTRAME, CORDEIRO, L. T. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio

Grande do Norte, Natal, 2000. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15866/1/LeocadiaTCB.pdf>> . Acesso em 04 de junho de 2016, 23:20.

BISPO, M. V. Caracterização por espectroscopia de infravermelho de filmes de quitosana com diferentes quantidades de agente reticulante. Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009. Acesso em de novembro de 2016 as 22:00. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/297.pdf>>

BORNHAUSEN K . et al. Síntese de hidrogéis de amido e colágeno através de ciclos de congelamento e descongelamento.. In: 34^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. 34^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, 2011. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T2718-2.pdf>> acesso 12 de novembro de 2016 as 22:00.

CARDOSO, Oliveira de, M. V. **Síntese e caracterização de hidrogéis de amido retrogradado e goma gelana utilizados como matriz em sistemas de liberação cólon específica de fármacos**. 2014. 198 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” , Araraquara, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/122044/000815629.pdf?sequenc e=1&isAllowed=y>>. Acesso em 11 de maio de 2016, 10:20.

COSTA, R. C. C.et. al. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe_{3-x}M_xO₄ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H₂O₂. **Catal. Commun.** V.4, n. 10 out.2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156673670300150X>> Acesso em 11 de maio de 2016 as 16:00.

CHAGAS, Ramos G. **Desenvolvimento de um hidrogel de quitosa como método alternativo á produção de hidrogéis comerciais**. 2012. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Química Industrial, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande de Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em:

<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/55885/000859252.pdf?sequence=1>>. Acesso em 11 de maio de 2016, 17:15.

CHILKOTI A.; DREHER, D. E.; RAUCHER, D. . Targeted Adv Drug Delivery thermally responsive polymers Rev.**PubMed**. v. 54, 2002.

DALLAGO, Marcos R. et al. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, mai./jun. 2005. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol28No3_433_12-AR04099.pdf>Acesso em 11 de abril de 2016, 00:44.

DAMIAN, C.; BEIRÃO L. H.; FRANCISCO A.; ESPIRITO SANTO, M. L. P. TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentose Nutrição**. Araraquara, v. 16, n. 2, abr/jun 2005. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/view/320/310>>Acesso em 03 de abril de 2016, 00:15

DOMICIANO, M.G.et al.Hidrogéis para retenção e disponibilização de água para cultivo agrícola. **Revista brasileira de pesquisa em alimentos**. , v.1, 2010.

DRESSLER, Costa, A. **Propriedades reológicas de compósitos sol-gel de quitosana/glicerol/nanoelementos**. 2008. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em:<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107629/000703445.pdf?sequence=1>>. Acesso em 03 de abril de 2016, 20:20.

FERNANDES S. R. et al. Otimização da síntese de hidrogéis nanocompósitos intercalados para possível aplicação na área médica. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. XX, nº 00. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/AR20160263.pdf>> Acesso em 13 de novembro de 2016 as 15:00.

FREIRE, Sanches, R. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, jul./ago. 2000. Disponível em:
<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol23No4_504_v23_n4_%2812%29.pdf> Acesso em 10 de maio de 2016, 14:30

FUNGARO, A.D. et al. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Eclética Química / Scientific Electronic Library Online - SciELO**, São Paulo, v. 34, n. 1, jan. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v34n1/07.pdf>> Acesso em 11 de abril de 2016, 20:00.

GUARATINI, C.I.C; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, jan./fev. 2000. Disponível em:
<http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol23No1_71_v23_n1_%2812%29.pdf> Acesso em 09 de maio de 2016, 14:00

HOFFMAN, A.S. Hydrogel for biomedical applications. **Adv. Drug Delivery Rev**, v. 43, 2002.

HOUK, S. V. The genotoxicity of industrial wastes and effluents A review. **Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology**. v. 277, n. 2 ago 1992. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/016511109290001P/1s2.0016511109290001Pmain.pdf?_tid=ab3771001b0311e6bb570000aabb0f27&acdnat=1463361505_5d7e906269548b59eaf01e77e6ffc887> Acesso em 10 de abril de 2016, 20:25

JUNIOR, Costa, E. S. "**Desenvolvimento de matriz de Quitosana/PVA, quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial**". 2008. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008. Disponível em:
<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/MAPO-7REJZY/ezequiel_costa_junior.pdf?sequence=1>. Acesso em 10 de maio de 2016, 10:00

KAMMRADT, Bastos P. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através do processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento Hidráulica e Saneamento de Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <http://www.ppgerha.ufpr.br/publicacoes/dissertacoes/files/086-Patricia_Bastos_Kammradt.pdf>. Acesso em 10 de maio de 2016, 15:00.

KUNZ, A.; ZAMORA-PERALTA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, jan./fev. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n1/10428.pdf>> Acesso em 09 de maio de 2016, 16:00

LEGRINI O. et al. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chem. Rev.** v 92, n.2 mar 1993. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00018a003>> Acesso em 10 de maio de 2016, 20:40.

LIMA, de Pereira, M. do S. **Preparo e caracterização de membranas de quitosana modificada com poli(ácido acrílico)**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17776/1/MariaSPL.pdf>>. Acesso em 3 de maio de 2016, 11:00.

LUCENA, L. G. et al. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. **Ambi-Agua**. Taubaté, v. 8, n. 1, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v8n1/11.pdf>> Acesso em 03 de abril de 2016, 14:15.

MALLMANN, E. J. J. **Obtenção de um novo compósito biológico com propriedades magnéticas**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química Analítica e Físico-Química Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010. Disponível em: <<http://www.pgquim.ufc.br/wp-content/uploads/2011/11/Disserta%C3%A7%C3%A3o-de-Mestrado-Eduardo-Jos%C3%A9-Juc%C3%A1-Mallmann.pdf>> Acesso em 13 de novembro de 2016 as 16:00.

MARTINS, Madeira L. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **EngSanitAmbient**. Rio de Janeiro, v. 16, n. 3, jul/set. 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v16n3/v16n3a09.pdf> > Acesso em 09 de maio de 2016, 15:30

MATTAR, da Silva, M.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. **Revista Analytica**. São Paulo, n. 64, abril. 2013. Disponível em: <<http://www.revistaanalytica.com.br/artigos/12.pdf> >. Acesso em 10 de abril de 2016, 14:15.

MORAES, Souza, P. R. F. de. **Estudo comparativo da membrana e do hidrogel de celulose bacteriana com colágeno em dorso de ratos**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação Interunidades Bioengenharia- Escola de Engenharia de São Carlos, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/82/82131/tde-15102013-134825/publico/TDE_PaulaRodriguesFonte.pdf >. Acesso em 04 de junho de 2016, 13:00.

MORAES, Souza, P. R. F. de. **Estudo comparativo da membrana e do hidrogel de celulose bacteriana com colágeno em dorso de ratos**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação Interunidades Bioengenharia- Escola de Engenharia de São Carlos, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/82/82131/tde-15102013-134825/publico/TDE_PaulaRodriguesFonte.pdf >. Acesso em 04 de junho de 2016, 13:00.

MORAIS, Alencar, W. **Estudo de sorção de um corante aniônico modelo de partículas de quitosana reticulada** 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em: <<ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/WaldeniceAM.pdf>>. Acesso em 06 de Junho de 2016, 13:00

PEPPAS, N. A. et al. Hydrogel in pharmaceutical formulation. **Eur J Pharm Biopharm**, v. 50, 2000.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere - Global Change Science**. v. 38, n. 4, fev 2004. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0045653598002276/1s2.0S0045653598002276main.pdf?_tid=b9e5db401b0511e685030000aacb362&acdnat=1463362389_f3f002ad47d667fc2d1d77e6ca3ded56> Acesso em 09 de abril de 2016, 22:00

ROBINSON, T; et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3 mai. 2001. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0960852400000808/1s2.0S0960852400000808main.pdf?_tid=2c4117a41af211e69cf50000aacb35d&acdnat=1463353990_b14066906c7793e1684959cba767ebae> Acesso em 10 de maio de 2016, 18:45

RODRIGUES, LOBO de, V. M. **Estudo da liberação controlada de fármacos por hidrogéis de pva/atapulgita**. 2012. 54 f. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10004953.pdf>>. Acesso em 3 de maio de 2016, 09:00. Acesso em 11 de maio de 2016, 14:45

ROSALEN, Antonell. L. et al. Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. **Química Têxtil**, São Paulo, n. 76, set. 2004 Disponível em: <http://www.abqct.com.br/revistas/pdf/qt_76.pdf#page=26>. Acesso em 11 de maio de 2016, 10:00

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13665/000651967.pdf?sequence=1>>. Acesso em 10 de maio de 2016, 14:50.

SILVA, Cristina, M. **Degradação de corantes e remediação de efluentes têxteis por extrato bruto de peroxidase de nabo**. 2001. 136 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011. Disponível em:

<http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/1667/1/TESE_Degrada%C3%A7%C3%A3o%20de%20corantes%20e%20remedia%C3%A7%C3%A3o%20de%20efluentes%20t%C3%AAxteis%20por%20extrato%20bruto%20de%20peroxidase%20de%20nabo.pdf>
Acesso em 09 de maio de 2016, 09:30

SILVA, Ferreira, T. et al. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**. São Paulo, v. 71, n. 3, abril. 2013. Disponível em: <<http://www.cookie.com.br/site/wp-content/uploads/2014/11/5336-5163-1-SM.pdf>>. Acesso em 11 de maio de 2016, 14:55

SILVESTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: ABDR, 2007.

SOBRAL, P. J. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Phase transitions of pigskin gelatin. *Food Hydrocolloids*, v. 15, p. 377-382, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X01000601>> Acesso em 13 de novembro de 2016, 15:30.

SOBRINHO, Nascimento, G. A. Estudo da sorção e da contribuição da troca iônica na dinâmica do ¹³⁷Cs em solos altamente intemperizados. 2014. 101 f. Dissertação (Radioecologia) – Pós-Graduação em Radioproteção e Dosimetria do Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/086/45086006.pdf>. Acesso em 06 de junho de 2016, 14:00.

TONHI, E.; PLEPIS, GUZZI, A. M. Obtenção e caracterização de blendas de colágeno-quitosana. *Química Nova*. Vol 25, nº6, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000600011> Acesso em 13 de novembro de 2016, 15:30.

TWARDOKUS, Guenter R. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <<http://www.abqct.com.br/artigost/artigoesp33.pdf>>. Acesso em 09 de maio de 2016, 09:30.

WULANSARI, R.; MITCHELL, J. R.; BLANSHARD, J. M. V. Starch conversion during extrusion as affected by added gelatin. *Journal of Food Science – Food Engineering and Physical Properties*, v. 64, n. 6, p. 1055-1058, 1999. Disponível em : <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.1999.tb12281.x/abstract>> acesso em 13 de novembro de 2016, 15:45

ZANONI, Boldrin M. V.I.; SOUZA, R.W.; LIMA, J.P.; CARNEIRO A.P.; FOGG. A.G. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**. Rio de Janeiro, v.29, n. 174, ago, 2001. Disponível em: <https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjqi5ftwN3MAhVRlpAKHTsjCUwQFggoMAE&url=http%3A%2F%2Fwww.abepro.org.br%2Fbiblioteca%2Fenegep2009_tn_stp_099_668_14565.pdf&usg=AFQjCNGczm1jY0suVuBog_WeQAEgNr8uNQ&sig2=181tmYClN9p7afFqZ1UQzg> Acesso em 11 de abril de 2016, 10:50

ZILLER, A. “**Laccase Reactions for Textile Applications**”.2005. 168 f. Tese (Doutorado em Engenharia têxtil) – Escola de Engenharia, Universidade de Minho, Braga, 2005. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/4899/1/ZillePhD.pdf>>. Acesso em 09 de maio de 2016, 09:30

ZOLLINGER, H.; *Color Chemistry*, 2a edn., V. C. H. Publishers, New York, 1991.

YAMASHITA K, et al. **ReactFunctPolym**v. 50, 2000.