

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE ENGENHARIA TÊXTIL  
ENGENHARIA TÊXTIL**

**IUKI KAWASAKI**

**HIDROGÉIS DE ALGINATO UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE  
ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO CORANTE VERDE MALAQUITA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**APUCARANA  
2017**

**IUKI KAWASAKI**

**HIDROGÉIS DE ALGINATO UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE  
ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO CORANTE VERDE MALAQUITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil, da Coordenação do curso de Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Francisco Martins

**APUCARANA  
2017**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Apucarana



COENT – Coordenação do curso superior em Engenharia Têxtil

### **TERMO DE APROVAÇÃO**

**Título do Trabalho de Conclusão de Curso:**

**Hidrogéis de alginato utilizados no tratamento de águas residuárias contendo corante verde malaquita**

por

IUKI KAWASAKI

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos nove dias do mês de junho do ano de dois mil e dezessete, às quinze horas, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Têxtil do curso de Engenharia Têxtil da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela banca examinadora composta pelos professores abaixo assinado. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

PROFESSOR(A) ALESSANDRO FRANCISCO MARTINS – ORIENTADOR

---

PROFESSOR (A) FABRÍCIO MAESTÁ BEZERRA – EXAMINADOR(A)

---

PROFESSOR(A) SANDRO AURÉLIO VENTER – EXAMINADOR(A)

\*A Folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do Curso.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a minha família. Meu pai, Jorge, minha mãe, Eliana e minhas irmãs, Fujie e Lissa, peças fundamentais do meu ser. Me apoiam e me dão forças para que eu continue minha caminhada.

Muito obrigado a minha namorada, Jéssica, que participou ativamente destes momentos, me apoiando e sendo paciente em minhas ausências e crises.

Agradeço também meus amigos, Bianca e Felipe, que estiveram comigo em praticamente todos os meus momentos na universidade, sendo companheiros de trabalho, pesquisa e agora, amigos para toda a vida.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Alessandro Martins, pela gentileza em me guiar e ajudar neste trabalho, dando todo o suporte necessário.

Um muito obrigado especial aos professores Fabrício, Taís e Samira, pelas aulas, congressos, conversas e pelo apoio na jornada de se tornar Engenheiro Têxtil.

Enfim, muito obrigado a todos que participaram e participam desta fase da minha vida.

## RESUMO

KAWASAKI, Iuki. **HIDROGÉIS DE ALGINATO UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO CORANTE VERDE MALAQUITA**. 2017. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso 2 (Bacharelado em Engenharia Têxtil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

O processo de tingimento é um dos processos que mais produz águas residuárias dentre todos os outros processos industriais têxteis, tendo um grande impacto ambiental. Novos métodos para tratar estes efluentes estão sendo estudados para amenizar os impactos causados. Neste trabalho, é proposto a utilização do método de adsorção, utilizando o hidrogel de alginato de sódio (*beads*) reticulado com íons  $\text{Ca}^{2+}$  como agente adsorvente. O hidrogel foi aplicado no tratamento de águas residuárias contendo o corante verde malaquita e caracterizado por meio da análise termogravimétrica (TGA/DTG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Fatores que podem alterar a capacidade de adsorção, tais como pH, massa de agente adsorvente, e concentração inicial do corante em solução aquosa foram investigados. As isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas aos resultados experimentais a fim de obter o mecanismo de adsorção. A isoterma de Langmuir se ajustou aos dados experimentais ( $R=0,9873$ ), predizendo uma capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{max}}$ ) de 16,91 mg de corante por grama de hidrogel, ou seja,  $q_{\text{max}} = 16,91 \text{ mg g}^{-1}$ . Neste caso, as *beads* de alginato podem adsorver o corante verde malaquita de soluções aquosas, possibilitando reuso da água.

**Palavras-chave:** Hidrogel. Alginato. Cloreto de Cálcio. Verde Malaquita. Adsorção.

## ABSTRACT

KAWASAKI, Iuki. **Alginate hydrogels for the treatment of malachite green wastewater**. 2017. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso 1 (Bacharelado em Engenharia Têxtil) – Federal University of Technology. Apucarana, 2017.

The dyeing process is the process that produces most wastewater from all other industrial textile processes, with major environmental impact. New methods to treat these effluents have been studied to mitigate these impacts. In this work, it was proposed the use of the adsorption method, using the sodium alginate hydrogel (beads) crosslinked with  $\text{Ca}^{2+}$  ions as adsorbent agent. The hydrogel was applied in the treatment of wastewater containing malachite green dye and it was characterized by thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and differential scanning calorimetry (DSC). Factors that may change the adsorption capacity, such as pH, adsorbent weight and initial dye concentration in aqueous solution were investigated. Langmuir and Freundlich isotherms were applied to the experimental results, in order to obtain the adsorption mechanism. The Langmuir isotherm adjusted to the experimental data ( $R = 0.9873$ ), predicting a maximum adsorption capacity ( $q_{\text{max}}$ ) of 16.91 mg of dye per gram of hydrogel, i.e.,  $q_{\text{max}} = 16.91 \text{ mg g}^{-1}$ . In this case, the alginate beads can adsorb malachite green dye from aqueous solutions, allowing reuse of the water.

Key words: Hydrogels. Alginate. Calcium Chloride. Malachite Green. Adsorption.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Hidrogéis formados por interações físicas e químicas. ....	10
Figura 2 – Estrutura química do alginato.....	12
Figura 3 – Estrutura caixa de ovo.....	13
Figura 4 – Ligações dos cátions $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$ com o alginato. ....	14
Figura 5 – Estrutura química do corante verde malaquita. ....	18
Figura 6 – Formas possíveis de isotermas de adsorção. ....	20
Figura 7 – Processo de gotejamento.....	21
Figura 8 – (A) Hidrogéis <i>beads</i> intumescidas (B) Hidrogéis <i>beads</i> secas.....	25
Figura 9 – (A) Curvas de TGA, (B) Curvas DTG, (C) Curvas de DSC. ....	27
Figura 10 – Efeito do pH sobre o processo de remoção do corante verde malaquita presente em soluções a $10 \text{ mg L}^{-1}$ . (outras condições utilizadas neste estudo: $m = 100 \text{ mg}$ , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , $100 \text{ rpm}$ ).....	28
Figura 11 – Efeito da massa sobre o processo de remoção do corante verde malaquita presente em soluções a $10 \text{ mg L}^{-1}$ . (outras condições utilizadas neste estudo: $\text{pH } 8$ , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , $100 \text{ rpm}$ ) .....	29
Figura 12 – Isotermas de adsorção.....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificações dos hidrogéis. ....	11
Tabela 2 – Auxiliares utilizados. ....	15
Tabela 3 – Tipos de ligações e suas características .....	17
Tabela 4 – Parâmetros das isotermas.....	31



## LISTA DE EQUAÇÕES

Eq 1 – Curva de Calibração. ....	22
Eq 2 – Concentração Adsorvida.....	23
Eq 3 – Capacidade de Adsorção.....	24
Eq 4 – Isoterma de Langmuir. ....	29
Eq 5 – Isoterma de Freundlich. ....	29

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>7</b>
<b>1.1</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>8</b>
1.1.1	Objetivo Geral	8
1.1.2	Objetivos Específicos	8
<b>1.2</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>HIDROGEL</b>	<b>10</b>
2.1.1	Mecanismos de reticulação e classificação	10
2.1.2	Características	11
2.1.3	Hidrogéis de alginato reticulado com íons cálcio	12
<b>2.2</b>	<b>TINGIMENTO TÊXTIL</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>CORANTES</b>	<b>16</b>
2.3.1	Corante Verde Malaquita	18
<b>2.4</b>	<b>EFLUENTES TÊXTEIS</b>	<b>19</b>
<b>2.5</b>	<b>ISOTERMAS DE ADSORÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>MATERIAIS</b>	<b>21</b>
<b>3.2</b>	<b>PREPARO DOS HIDROGÉIS BEADS</b>	<b>21</b>
<b>3.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES</b>	<b>22</b>
3.3.1	Análise Térmica	22
3.3.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	22
3.3.1.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	22
<b>3.4</b>	<b>ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA</b>	<b>22</b>
3.4.1	Efeito do pH	23
3.4.2	Efeito da massa do hidrogel	23
3.4.3	Efeito da concentração inicial do corante	24
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>PREPARO DOS HIDROGÉIS BEADS</b>	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES</b>	<b>25</b>
4.2.1	Análise Térmica	25
<b>4.3</b>	<b>ESTUDOS DE ADSORÇÃO</b>	<b>27</b>
4.3.1	Efeito do pH	27
4.3.2	Efeito da massa do hidrogel	28
4.3.3	Efeito da concentração inicial do corante	29
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>31</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>33</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis são consideradas as maiores geradoras de águas residuárias devido à elevada utilização de água nos processos de beneficiamento. Os efluentes gerados são de difícil tratamento, devido à ampla quantidade de produtos químicos utilizados, incluindo corantes, dispersantes, detergentes, oxidantes, bases, ácidos e sais. No geral, estes efluentes possuem uma elevada demanda biológica e química de oxigênio, além de serem coloridos.

Com a crescente preocupação em relação ao meio ambiente, leis rigorosas voltadas à proteção ambiental, e a possibilidade de incentivos fiscais, com base na reutilização de águas obtidas por meio de métodos eficientes de tratamento vem sendo propostas. Dentre os processos de tratamento, a adsorção mostra-se um dos processos mais eficientes (ALVES, 2013), pois apresenta baixo custo e simplicidade de execução quando se utiliza determinados adsorventes como os hidrogéis (KARAOGLU, DOGAN e ALKAN, 2010). O carvão ativado tem vasta aplicação como agente adsorvente de ambientes aquosos contaminados, porém sua possui baixa seletividade, alto valor aquisitivo e alto custo de regeneração. As resinas de troca iônica também podem ser utilizadas para tratar efluentes, no entanto, estas possuem alto custo e são obtidas a partir de derivados de petróleo. Por fim, o método de precipitação química é limitado, pois é utilizado somente em sistemas com elevada concentração de metais (OLIVEIRA, 2005).

Sendo assim, neste projeto, propõe-se o uso do hidrogel de alginato reticulado fisicamente com íons cálcio (“beads”) como agente adsorvente do corante verde básico 4 (C. I. 42000). A escolha do alginato se deve pelo fato do mesmo ser um polissacarídeo natural aniônico, geralmente obtido de algas pardas e que, devido ao seu baixo valor de aquisição, baixa toxicidade, biodegradabilidade e propriedade de gelificação, por meio da interação física com cátions bivalentes, vêm sendo estudado como excelente alternativa para promover adsorção de contaminantes e corantes de águas residuais (LEE e MOONEY, 2012).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar hidrogéis de alginato reticulados com íons cálcio (*beads*), bem como, aplicar estes materiais no tratamento de águas residuárias das indústrias têxteis, contendo o corante verde malaquita.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Preparar hidrogéis *beads* utilizando alginato reticulado com íons cálcio;
- Caracterizar o hidrogel por meio das técnicas da análise termogravimétrica (TGA/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Propor um método de remoção do corante verde malaquita a partir do meio aquoso;
- Avaliar os efeitos dos parâmetros pH, massa do hidrogel (agente adsorvente) e concentração inicial do corante verde malaquita sobre o processo de adsorção;
- Aplicar as isotermas de Langmuir e Freundlich para analisar o mecanismo de adsorção.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A poluição da água pela presença de metais tóxicos e compostos orgânicos, continua sendo um grande problema ambiental e público. Águas residuais contendo corantes da indústria têxtil possuem métodos de tratamento pouco eficazes, devido à alta estabilidade das espécies contaminantes (corantes) frente a luz e agentes oxidantes. Além disso, a resistência a digestão aeróbica também interfere no processo de tratamento de águas residuárias contendo corantes têxteis (POOTS, MCKAY e HEALY, 1976).

O verde malaquita é um corante utilizado para fins de coloração têxtil (ALDERMAN, 1985). Segundo Crini *et al.* (2007), este corante catiônico geralmente é utilizado no tingimento de algodão, lã, seda e couro. Porém, Srivastava, Sinha e Roy (2004) afirmam que o uso do corante verde malaquita gera efeitos tóxicos e nocivos ao meio ambiente. Conforme Gouranchat (2000), este corante pode afetar o sistema imunológico, o sistema reprodutor, além de ter propriedades carcinogênicas. Kumar, Sivanesan e Ramamurthi (2005) complementa que a manipulação e contato direto com este corante pode causar irritação nos olhos e na pele.

Segundo Crini (2005), com a concepção de leis mais rigorosas a respeito da liberação de efluentes, contendo produtos tóxicos, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de tratar/remover poluentes de águas residuárias. Diferentes métodos e processos estão sendo utilizados para a remoção de metais e componentes orgânicos de efluentes industriais, tais como: tratamento biológico, filtração, processos de oxidação eletroquímicos e sistemas de adsorção. Portanto, pode-se utilizar o tratamento à base do fenômeno de adsorção para remover espécies contaminantes de águas residuárias.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

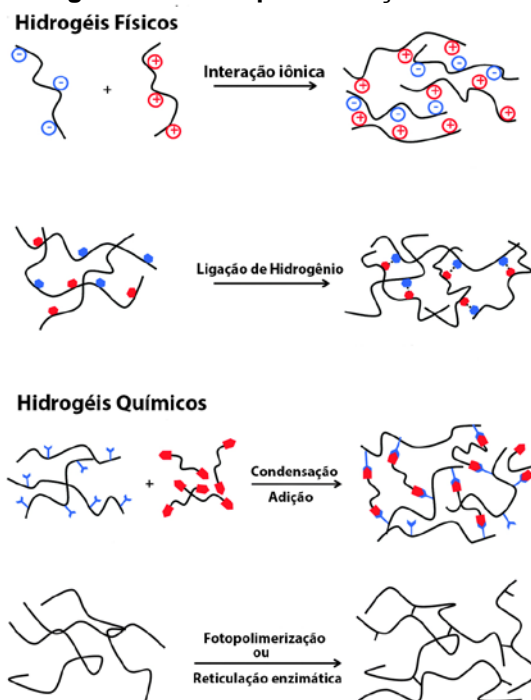
### 2.1 HIDROGEL

Hidrogéis são descritos como estruturas tridimensionais, que podem ser obtidos a partir de cadeias parcialmente hidrofílicas de polímeros sintéticos e/ou naturais e são capazes de absorver ou reter uma quantidade significativa de água em sua matriz 3D, sem que haja alteração de sua estrutura (ROSIK e YOSHII, 1999). Watanabe *et al.* (2008) complementam que suas propriedades químicas são definidas a partir de suas cadeias poliméricas laterais, bem como, dos agentes de reticulação utilizados na produção do material. Por sua vez, as propriedades físicas, como grau de intumescimento e resistência mecânica são dependentes do grau de reticulação (descrito também pelo grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas).

#### 2.1.1 Mecanismos de reticulação e classificação

Gulrez, Al-Assaf e Philips (2011) apresentam os diferentes métodos de reticulação utilizados na formação de um hidrogel. Estes processos podem ocorrer por meio de interações físicas e ligações químicas, conforme Figura 1.

**Figura 1 – Hidrogéis formados por interações físicas e químicas.**



Fonte: Adaptado de Ghobril e Grinstaff (2015).

Gulrez *et al.* (2011) afirma que os hidrogéis físicos podem ser categorizados em sistemas irreversíveis e reversíveis. Hidrogéis irreversíveis, ocorrem por meio de interações físicas (interação eletrostática/intermoleculares), as quais são efetivas entre as cadeias poliméricas que se mantêm unidas, ou seja, reticuladas em condições apropriadas de pH, força iônica e temperatura. Há também os hidrogéis químicos, cuja reticulação química viabiliza a formação de uma matriz permanente. Hidrogéis reversíveis também são formados por meio de interações físicas a partir de associações temporárias entre cadeias poliméricas. Estes são chamados de reversíveis, pois sua estrutura é mantida pelo emaranhamento molecular e pelas forças secundárias existentes entre os componentes poliméricos. Por outro lado, o processo de reticulação química envolve a formação de ligações covalentes, sempre resultando em hidrogéis irreversíveis.

Segundo Ahmed (2015), os hidrogéis podem ser classificados de várias maneiras. Os métodos de classificação apresentados pela autora podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1 – Classificações dos hidrogéis.**

<b>Classificação</b>	<b>Tipo de Hidrogel</b>
<b>Fonte</b>	Natural ou sintético.
<b>Composição Polimérica</b>	Homopolimérico, copolimérico e rede de interpenetração polimérica.
<b>Configuração</b>	Amorfos, semicristalinos e cristalino.
<b>Tipo de reticulação</b>	Processos físicos ou químicos.
<b>Cargas elétricas</b>	Não iônicos, iônicos, anfóteros e zwitteriônico.

### 2.1.2 Características dos hidrogéis

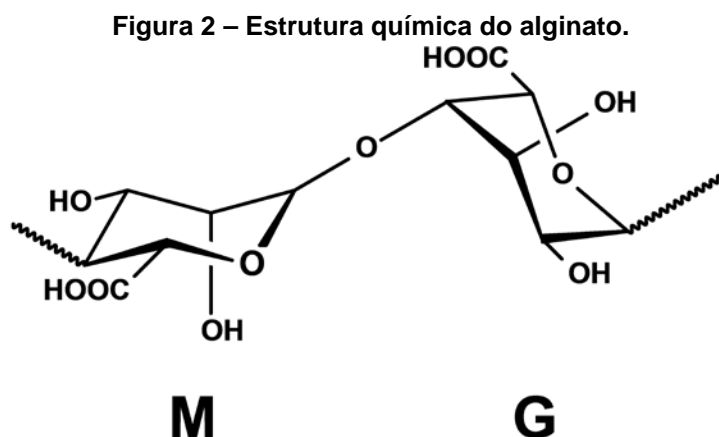
A capacidade de retenção de água e permeabilidade são as características mais importantes de um hidrogel. Os grupos hidrofílicos polares (-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -OSO<sub>3</sub>H) presentes na maioria das vezes em estruturas poliméricas são os primeiros grupos a interagir com as moléculas de água. Como resultado as redes poliméricas se expandem, devido à absorção de água (GULREZ, AL-ASSAF E PHILIPS, 2011).

De acordo com Hoffman (2002), dependendo da natureza e composição do hidrogel, o mesmo pode ser dissolvido em água dependendo do pH do meio.

Dependendo do grau de reticulação entre as cadeias poliméricas, comportamentos viscoelásticos e elásticos podem ser obtidos, conferindo aos hidrogéis estrutura rígida e/ou elástica. Gulrez, Al-Assaf e Philips (2011) complementam que é possível modificar a estrutura química do hidrogel a partir do controle de sua polaridade, propriedades superficiais e mecânicas, bem como, o meio em que o material está inserido.

### 2.1.3 Hidrogéis de alginato reticulado com íons cálcio

Alginato é um copolímero binário não ramificado constituído por unidades (1→4)  $\beta$ -D-manuronato (M) e  $\alpha$ -L-gulonato (G), Figura 2, que pode ser isolado a partir de algas como a *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria japônica* e *Sargassum* spp (WEE e GOMBOTZ, 1998). Pode ser também encontrado em bactérias como a *Azotabter vinelandii* e *Pseudomonades* (DRAGET, 2000).



Fonte: Adaptado de Juárez *et al.*, (2014).

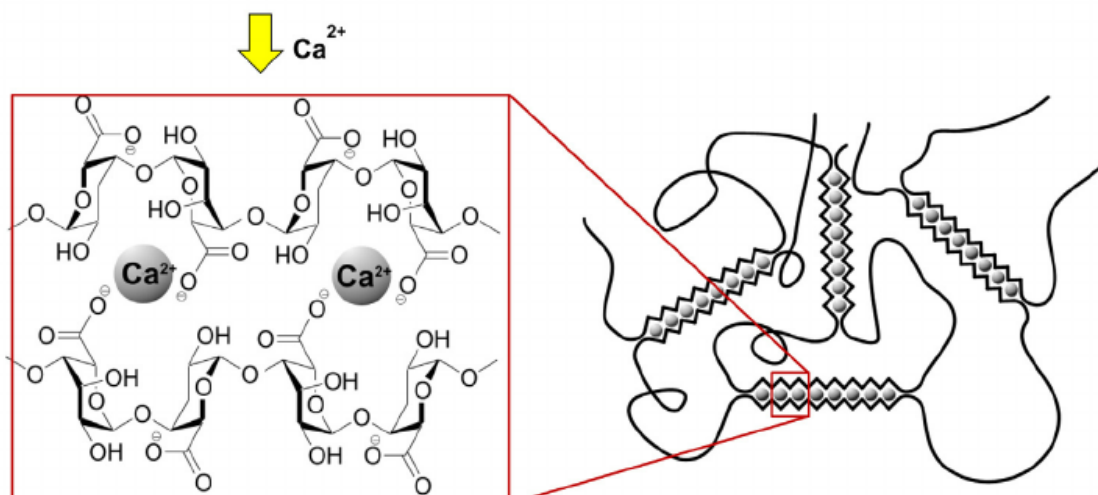
Em princípio, o alginato é formado de blocos G-G, G-M e M-M, distribuídos aleatoriamente. Estes blocos podem ser encontrados em diferentes proporções e, com diferentes massas moleculares, o que garante características químicas e físicas diferentes ao polissacarídeo em questão (OSTGAARD *et al.*, 1993; DE VOS *et al.*, 2014). Como consequência, há inúmeros tipos de “alginatos”.

Para a formação de *beads* (hidrogéis de alginato com formato esférico de escala macroscópica), o alginato deve ser gotejado em uma solução contendo cátions



divalentes, tais como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , etc. Com relação à reticulação com íons  $\text{Ca}^{2+}$ , os blocos G do alginato interagem eletrostaticamente com os mesmos, levando a formação de uma estrutura *egg-box* (caixa de ovo), conforme Figura 3.

Figura 3 – Estrutura caixa de ovo.

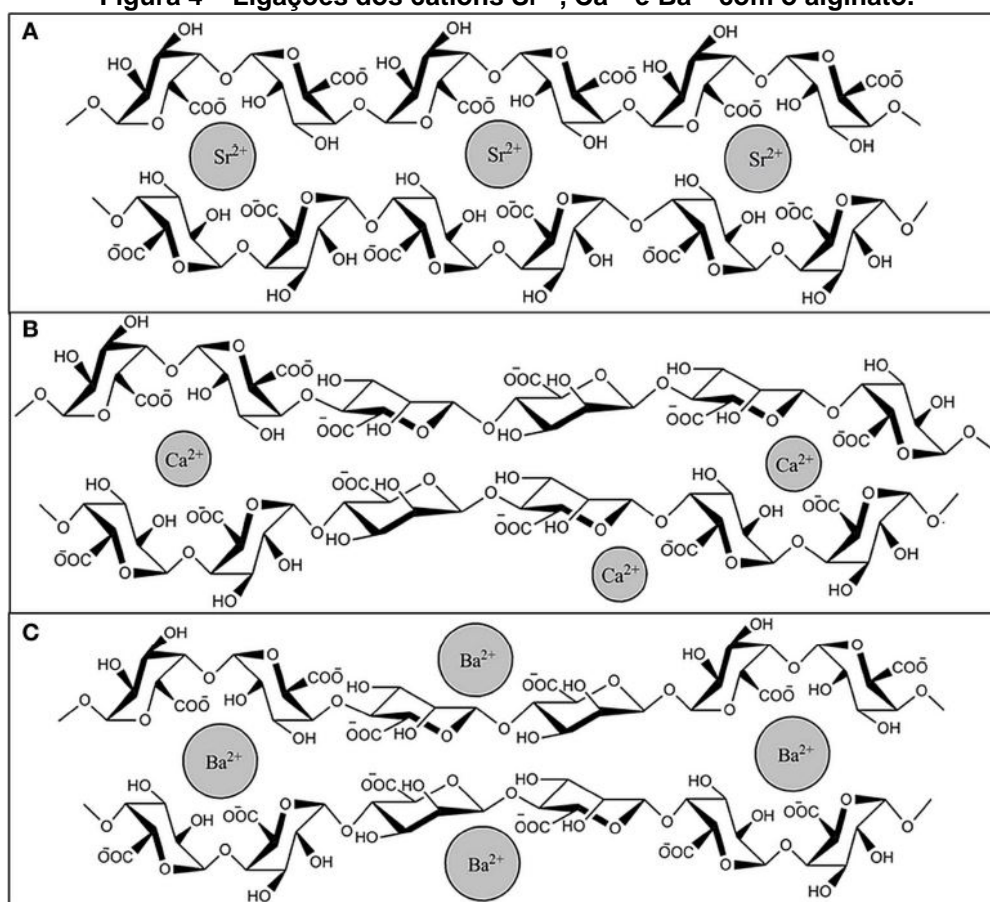


Fonte: Adaptado de Juárez *et al.*, (2014).

As unidades G e G-M criam zonas que são interconectadas no alginato, proporcionando uma maior rigidez. Entretanto, a rigidez e elasticidade dos géis não são determinadas somente pelo tipo de alginato, mas também, pelo tipo de cátion utilizado como agente de reticulação. Segundo Juárez *et al.*, (2014), estas características são influenciadas pelas propriedades químicas do cátion utilizado, tais como seu número atômico, raio iônico, força iônica, constante de associação e a afinidade química com o alginato. A ligação dos íons é altamente seletiva e sua afinidade depende da composição do alginato.

Especificamente, íons  $\text{Ba}^{2+}$  se ligam com blocos G-G e M-M, íons  $\text{Ca}^{2+}$  se ligam com blocos G-G e M-G enquanto íons  $\text{Sr}^{2+}$  se ligam somente com blocos G-G, conforme Figura 4. A quantidade de blocos também determinará o grau de reticulação, e, portanto, também a rigidez e resistência dos hidrogéis *beads* formados (JUÁREZ *et al.*, 2014).

**Figura 4 – Ligações dos cátions  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  com o alginato.**



Fonte: Adaptado de Juárez *et al.*, (2014).

## 2.2 TINGIMENTO TÊXTIL

O processo de tingimento têxtil consiste na aplicação de corantes aos substratos com o objetivo de modificar sua cor original (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996). Esta etapa do processo têxtil é fundamental para determinar o sucesso comercial dos produtos processados (GUARATINI e ZANONI, 2000). Hoje, a padronização da cor é um requisito fundamental para os consumidores, além de características como elevada solidez a lavagem, luz e transpiração. Para garantir que os substratos submetidos a este processo possuam tais propriedades, é necessário que os corantes apresentem alta afinidade para com a fibra, uniformidade de coloração, resistência ao desbotamento e serem viáveis economicamente (TWARDOKUS, 2004).

Segundo Ladchumananandasivam (2008), o tingimento pode ser visto sob dois aspectos, sendo eles o cinético e o termodinâmico. No aspecto cinético, temos a velocidade no qual os corantes saíam da solução para a fibra, devido à afinidade fibra-corante. No aspecto termodinâmico observa-se como ocorre a distribuição do corante

sobre a fibra e suas interações, bem como, a quantidade de corante que permanece no banho após atingir estado de equilíbrio. Daltin e Alcântara (1996) complementam que é necessária a realização de um tratamento final, com o objetivo de retirar o excesso de corante não adsorvido.

O grau de adsorção do corante é influenciado por diversos fatores como temperatura, pH, tempo e auxiliares químicos têxteis (BELTRAME, 2000). Dentre estes fatores, os auxiliares químicos possuem suma importância para o processo pois podem auxiliar na dispersão de corantes insolúveis, na homogeneização, melhorar a umectação do tecido e retirar metais da água. Na Tabela 2 são encontrados alguns auxiliares utilizados no processo.

**Tabela 2 – Auxiliares utilizados.**

<b>Produto</b>	<b>Função</b>
<b>Umectantes</b>	Acelera a hidrofiliidade do substrato evitando que ocorra o tingimento de maneira não uniforme.
<b>Antiespumantes</b>	Reduz a formação de espuma em máquinas com alto grau de agitação, evitando o transbordamento do banho.
<b>Sequestrantes de íons</b>	Evita que os metais contidos na água interajam com os corantes e os precipitem, evitando a formação de manchas.
<b>Ajustadores de pH</b>	Regula o pH do banho.
<b>Eletrólitos</b>	Facilita a adsorção do corante a partir do aumento da força iônica.
<b>Igualizantes</b>	Evita o tingimento de forma não uniforme reduzindo a velocidade no qual o corante vai para a fibra.
<b>Carriers</b>	Facilitam o transporte do corante para a fibra, otimizando a absorção por inchamento. São considerados altamente nocivos ao meio ambiente.

**Fonte: Adaptado de Beltrame (2000).**

## 2.3 CORANTES

No processo de tingimento têxtil, há a utilização de vários tipos de corantes, podendo eles serem naturais, artificiais e sintéticos. Segundo Soares (1998), corantes podem ser definidos como moléculas compostas basicamente de dois componentes chave, sendo eles o grupo responsável pela cor (cromóforo) e o grupo responsável pela ligação do corante a fibra (funcional). Devido a existência de inúmeros tipos de corantes, eles são classificados de acordo com sua natureza química e, também, pela fibra que este corante irá tingir. Guaratini e Zanoni (2000) complementam que corantes são substâncias que possuem a capacidade de alterar a cor de certos substratos.

A utilização de corantes sintéticos se tornou preferencial na indústria têxtil, devido às suas vantagens no processo de tingimento. Segundo Peruzzo (2003), estas vantagens são relacionadas com a alta solidez contra luz, lavagem e fricção, bem como, sua resistência a outros produtos químicos.

Devido à grande quantidade de corantes utilizados no tingimento, é necessária uma vasta variedade destas substâncias no processo. Isto pode ser justificado pelo fato da fixação do corante a fibra ocorrer devido à natureza do corante e da estrutura da fibra que passará pelo processo de tingimento (AKSU e TEZES, 2005). Esta fixação pode ocorrer por vários tipos de interações ou ligações, tais como interações via ligações de hidrogênio, Van der Waals e iônicas, ou ainda, ligações covalentes (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Conforme a Tabela 3, podem ser observadas diferentes tipos de interações ou ligações entre os corantes e as fibras (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Tabela 3 – Tipos de ligações e suas características

Tipo de Interação ou Ligação	Características
<b>Interações de Van der Waals</b>	Tingimentos realizados a partir da aproximação entre o corante e a fibra, por processo de afinidade, no qual ocorre a “ancoragem” do corante sobre a fibra.
<b>Interações de ligação hidrogênio</b>	Ligação entre os átomos de hidrogênio no corante com os pares de elétrons livres disponíveis na superfície da fibra.
<b>Interações iônicas</b>	Tingimentos que ocorrem a partir das interações mútuas entre cargas opostas dos grupos amino e carboxilatos da fibra com a molécula do corante.
<b>Ligações covalentes</b>	Formação de ligações covalentes entre o corante e os grupos reativos da fibra.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

Conforme Hunger (2003) apresenta, existem diferentes grupos de corantes sendo que cada um deles possuem sua aplicação e característica, conforme a seguir.

**Básicos** – Os corantes básicos, ou também chamados corantes catiônicos, são utilizados para o tingimento de fibras acrílicas, seda, lã e fibras celulósicas. Neste grupo, ocorrem ligações iônicas entre os cátions da molécula do corante e as áreas aniônicas da fibra. Exemplo: corante verde básico 4 – C.I. 42000.

**Ácidos** – Os corantes ácidos, ou também corantes aniônicos, são aplicados geralmente para o tingimento de fibras como a seda, poliamida e lã. Exemplo: corante ácido vermelho 92 – C.I. 45410.

**Reativos** – Esta classe de corantes apresenta grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes entre corante e fibra. São amplamente utilizados para substratos do tipo celulósico e lã. Exemplo: corante reativo amarelo 86 – C.I. 192755.

**Diretos** – Os corantes diretos também podem ser denominados como corantes substantivos, podem ser utilizados no tingimento direto de fibras sem tratamento preliminar, utilizando banhos neutros ou alcalinos. Caracterizam-se pela maior eficiência e menor geração de efluentes, realizando seu tingimento por ligações de Van der Waals. São utilizados no algodão, lã e seda. Exemplo: corante direto preto 199 – C.I. 33640.

**Dispersos** – Este grupo de corantes são praticamente insolúveis em água e são aplicados nas fibras a partir de suspensão. É necessário a utilização de altas temperaturas e pressão para a realização do tingimento em fibras de poliéster, poliamida e acetato. Exemplo: corante disperso vermelho 22 – C.I. 60510.

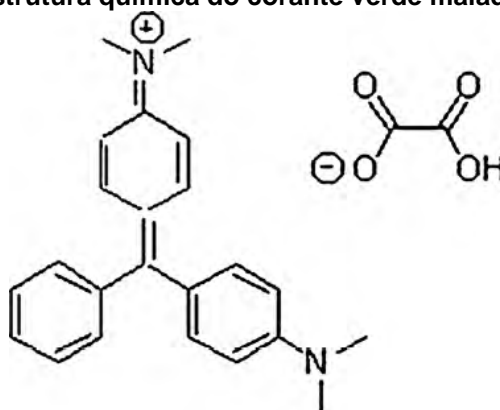
**Sulfurosos** – Neste grupo encontra-se a presença do enxofre na estrutura molecular do corante. Geralmente, são insolúveis em água e necessitam ser reduzidos para tornarem-se solúveis. Utiliza-se este grupo para o tingimento de fibras celulósicas. Exemplo: corante sulfuroso preto 12 – C.I. 53200.

Observa-se que estas são as principais categorias de corantes utilizadas nas indústrias têxteis. Dentre estes tipos de corantes, escolheu-se o corante básico verde malaquita para realizar estudos de adsorção utilizando hidrogel *beads* de alginato/ $\text{Ca}^{2+}$  em soluções aquosas.

### 2.3.1 Corante Verde Malaquita

O corante verde básico 4, ou verde malaquita (Figura 5), é um corante catiônico do tipo trifenilmetano (DING *et al.*, 2012), amplamente utilizado no tingimento de têxteis, alimentos, papeis, cosméticos e plásticos (SHARMA, 2011). Segundo Malik, Ramteke e Wate (2007), este corante possui alta solubilidade em água e, em soluções possui a cor verde azulada. Peruzzo (2003) complementa que este corante também é solúvel em álcoois amílicos, etílicos e metílicos.

**Figura 5 – Estrutura química do corante verde malaquita.**



Fonte: NETHAJI *et al.*, (2010).

Na indústria têxtil, geralmente é utilizado para o tingimento da lã, seda, couro, algodão e juta (RAO, 1995). Em outras áreas, tem sido utilizado como um forte agente antifúngico, antibacteriano e antiparasitários para a piscicultura (ALDERMAN, 1985).

Possui a grande desvantagem de possuir uma alta toxicidade em células de mamíferos, bem como, atuar como agente tumorigênico e, caso seus efluentes não sejam tratados, poderá causar danos irreversíveis ao meio aquático (COSTA, 2009).

## 2.4 EFLUENTES TÊXTEIS

As indústrias têxteis são responsáveis pelo consumo de grandes quantidades de água e produtos químicos, principalmente no processo de tingimento. Segundo Zanella *et al.* (2010), estimasse que se utilizem em média 160m<sup>3</sup> de água por tonelada de fibra nos processos de beneficiamento. Os efluentes gerados possuem composição variada, incluindo ácidos ou álcalis, compostos orgânicos tóxicos, sais, partículas em suspensão, além de serem coloridos (CORREIA, STEPHENSON e JUDD, 1994). Guaratini e Zanoni (2000) complementam que os corantes são facilmente detectáveis, mesmos em concentrações baixas.

Além de corantes e dos materiais já citados, Branco *et al.* (2005) afirma que podem ser encontrados nos efluentes têxteis metais tóxicos, tais como chumbo, cromo, mercúrio e cádmio. Quando estes materiais são despejados em seios aquíferos sem ocorrência de tratamento, estes contaminantes podem bioacumular nas cadeias alimentares subsequentes.

Atualmente, devido ao grande interesse no tratamento de efluentes têxteis, uma combinação de tratamentos utilizando agentes biológicos e adsorção via carvão ativado, tem se tornando comum no tratamento de águas residuais contendo corantes. Embora o carvão ativado seja um excelente adsorvente e preferido para a remoção de cor, seu uso é restrito, devido ao seu alto custo (CRINI, 2007), podendo ser encontrado a R\$215,00 por apenas 175g (SIGMA, 2017). Por esta razão, adsorventes não convencionais têm sido investigados como alternativas.

Uma destas alternativas é a utilização de hidrogéis de alginato para a adsorção de corantes de águas residuais. Segundo Rocher *et al.* (2009) o alginato é um dos biopolímeros mais investigados para a remoção de poluentes de efluentes, uma vez que possui baixo custo (R\$275,00 – 500g) (GASTRONOMYLAB, 2017), não é tóxico e possui alta eficiência de adsorção, devido a presença de grupos quelantes em sua estrutura, Figura 2.

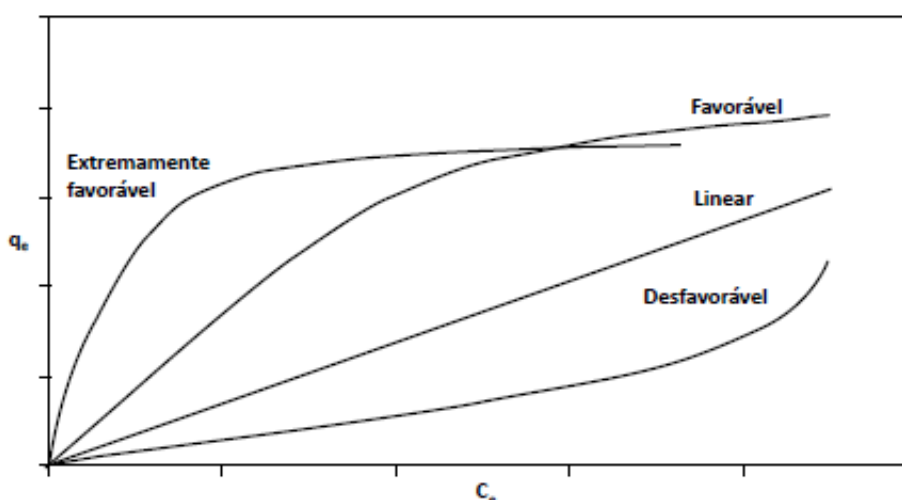
## 2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Isotermas são diagramas que representam a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente, com a concentração da fase líquida ou pressão parcial, a partir de uma determinada temperatura. Os gráficos gerados apresentam formas variadas, podendo fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os modelos de isotermas de adsorção também descrevem a interação do adsorbato com o adsorvente, possibilitando otimizar o uso do adsorvente. Diferentes modelos foram propostos para associar os processos de adsorção, alguns exemplos que podem ser citados são os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson (DEBRASSI, LARGURA e RODRIGUES, 2011).

Ao observarmos os gráficos das isotermas, Figura 6, podemos obter informações a respeito do processo de adsorção. No caso de isotermas lineares, temos que a massa do adsorbato retida na massa do adsorvente é diretamente proporcional à concentração no equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Já nas isotermas favoráveis, temos a informação que a massa do adsorbato retida pelo adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida e a isoterma desfavorável apresenta uma baixa quantidade de massa de adsorbato retida por unidade massa de adsorvente (MOREIRA, 2008).

**Figura 6 – Formas possíveis de isotermas de adsorção.**



Fonte: MOREIRA, 2008.

## 3 METODOLOGIA



### 3.1 MATERIAIS

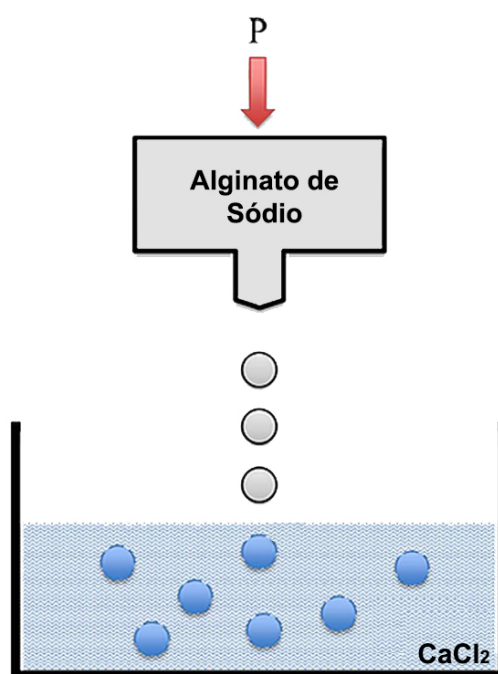
Para a obtenção dos objetivos descritos, este trabalho utilizou alginato de sódio, cloreto de cálcio e o corante verde básico 4 (verde malaquita), todos adquiridos da Sigma Aldrich (Brasil).

### 3.2 PREPARO DOS HIDROGÉIS *BEADS*

Para a síntese das *beads* de alginato, 1,5 g de alginato de sódio foi dissolvido em 100 mL de água ultrapura, sob agitação constante a temperatura ambiente. Foi necessário também a preparação de 1 L de solução estoque 0,15 mol.L<sup>-1</sup> de cloreto de cálcio.

O processo de preparação das *beads* foi baseado no método apresentado por Juarez *et al.* (2014), no qual a solução de alginato foi disposta em uma bureta e, a mesma foi gotejada em um béquer contendo 50 mL da solução de cloreto de cálcio, conforme Figura 7.

**Figura 7 – Processo de gotejamento do alginato de sódio em cloreto de cálcio.**



Fonte: Adaptado de JUAREZ *et al.*, (2014).

Ao finalizar o processo de gotejamento, deixou-se a solução sob agitação (50 rpm) por 1 h a 25 °C, para atingir o equilíbrio no processo de reticulação. Para remoção

do hidrogel da suspensão, utilizou-se o método de decantação, seguido da lavagem com água ultrapura. A secagem foi realizada em estufa a 30 °C por 24 h.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.3.1 Análise Térmica

##### 3.3.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais foi realizada em um analisador termogravimétrico (Shimadzu Scientific Instruments), modelo TGA-50, a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de argônio, sob fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 30 a 800 °C.

##### 3.3.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizada em um calorímetro (Shimadzu Scientific Instruments), modelo DSC50-Plus, operando sobre taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de argônio, e fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de 30 a 300 °C.

### 3.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA

As análises do processo de adsorção foram realizadas após a obtenção da curva de calibração (Eq. 1), construída para o corante verde malaquita na faixa de concentração de 0,1 a 5 mg.L<sup>-1</sup>. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu Scientific Instruments), modelo UV-3600Plus, ajustado para o comprimento de onda 620 nm.

$$y = 0,106x - 0,0068 \quad R^2 = 0,9946 \quad (\text{Eq. 1})$$

A concentração adsorvida de corante (%), bem como, a capacidade máxima de adsorção ( $q_{eq}$ ,  $\text{mg.g}^{-1}$ ), foram avaliadas por meio das Equações 2 e 3, respectivamente (JAMNONGKAN, 2014):

$$C(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_{eq}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo,  $C_0$  a concentração inicial do corante no meio analisado,  $C_{eq}$  a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  o volume (L) das soluções aquosas contendo corante, e  $m$  a massa do hidrogel (g) seco utilizada nos ensaios de adsorção.

#### 3.4.1 Efeito do pH

Para verificar a influência do pH sobre o processo de adsorção, preparou-se cinco soluções  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (100mL) do corante verde malaquita em diferentes condições de pH (pHs: 2, 4, 6, 8 e 10). Estas soluções foram acondicionadas com 100mg de hidrogel. As soluções permaneceram em contato com o hidrogel (100mg) por 12 h, sob agitação constante (100rpm) a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Depois deste intervalo, a concentração  $C_e$  do verde malaquita foi avaliada por UV-Vis a 620 nm. A remoção do corante do meio aquoso foi estimada em termos de porcentagem.

#### 3.4.2 Efeito da massa do hidrogel

Para o estudo da influência da massa do agente adsorvente sobre o processo de adsorção, preparou-se cinco soluções  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (100mL) do corante verde malaquita a pH 8. Massas diferentes do agente adsorvente foram utilizadas neste estudo. (25 mg, 50 mg, 100 mg, 200 mg e 300 mg). As soluções permaneceram por 12 h em contato com as respectivas amostras do hidrogel, sob agitação constante (100rpm) a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.3 Efeito da concentração inicial do corante

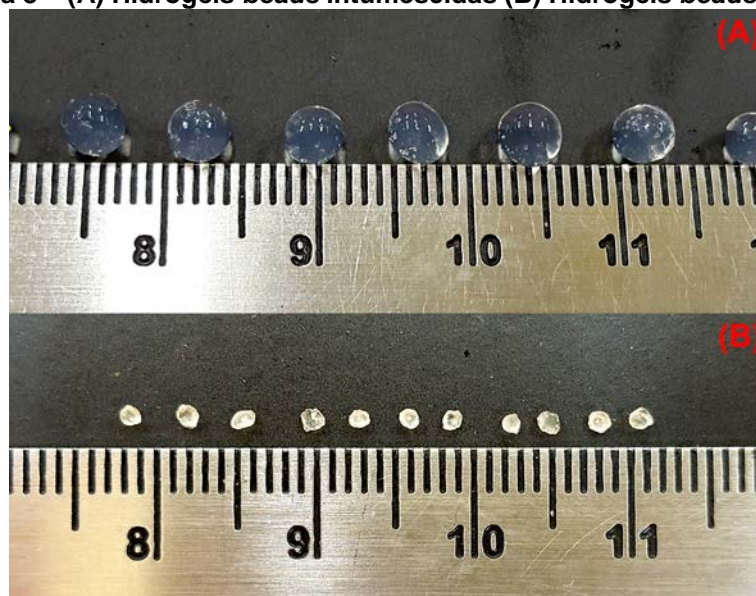
Após a obtenção da melhor condição de pH e massa de hidrogel, verificou-se o efeito da concentração do corante na solução em relação ao processo de adsorção. Tal como nos tópicos anteriores, preparou-se 5 soluções com concentrações conhecidas de verde malaquita ( $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $8 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $12 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $18 \text{ mg.L}^{-1}$ ). As soluções permaneceram por 12 h em contato com as respectivas amostras do hidrogel (25 mg), sob agitação constante (100 rpm) a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para estudar o processo de adsorção do corante pelo hidrogel. A capacidade máxima de adsorção ( $q_{eq}$ ) foi determinada por meio da Eq. 1.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 PREPARO DOS HIDROGÉIS *BEADS*

A Figura 8 ilustra o hidrogel de alginato/ $\text{Ca}^{2+}$  com geometria esférica, com diâmetro de 0,4 cm (Figura 6 (A)), quando intumescido. Após o processo de secagem, as *beads* tiveram o tamanho reduzido para aproximadamente 0,1 cm, devido à perda de água no processo de secagem. Após secagem, as *beads* continuaram apresentando geometria esférica, porém mostraram-se mais opacas em relação às amostras intumescidas.

Figura 8 – (A) Hidrogéis *beads* intumescidas (B) Hidrogéis *beads* secas.



Fonte: Autor (2017).

### 4.2 CARACTERIZAÇÕES

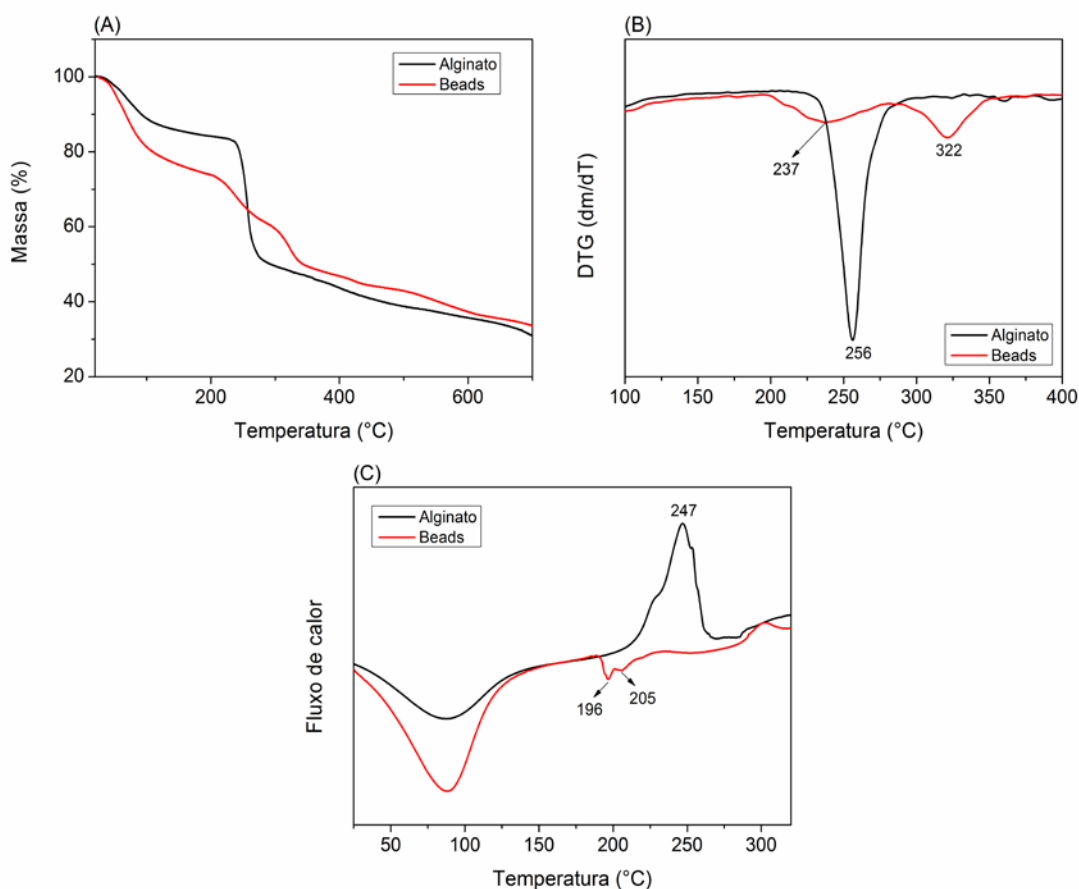
#### 4.2.1 Análise Térmica

As curvas de TGA do alginato e das *beads* estão apresentadas na Figura 9a. O primeiro estágio de perda de massa pode ser caracterizado pela evaporação de compostos voláteis e água, ocorrendo na faixa de 25 a 120 °C. O segundo evento de perda de massa ocorreu na faixa de 200 a 350 °C e foi atribuído à degradação das amostras.

A Figura 9b apresenta as análises termogravimétricas derivadas (DTG) do alginato e das *beads*. Na curva do alginato, é observado um pico na faixa de 256 °C, mostrando que a degradação do alginato ocorreu em apenas uma única etapa (256 °C). Já para a curva TGA das *beads*, observaram-se dois picos de degradação, onde a taxa de degradação é máxima em 237 e 322 °C. Estes picos consistem em dois eventos distintos de degradação, sendo o primeiro estágio de degradação mais lento em relação ao segundo. A inserção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  leva a formação de duas estruturas distintas no hidrogel. Parte do alginato (blocos G-G e G-M) interage com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e, outra parte fica livre (blocos M-M), isso de acordo com a literatura (HECHT e SREBNIK, 2016). Este efeito leva a ocorrência de regiões com estabilidade térmica distintas, possibilitando o surgimento de dois eventos de degradação. A ocorrência destes eventos confirma a formação das *beads* de alginato/ $\text{Ca}^{2+}$ .

As curvas de DSC são apresentadas na Figura 9c. Nas curvas do alginato e do hidrogel, temos a evidência da desidratação de ambas às amostras, devido ao pico endotérmico próximo a 100 °C. Também se percebe que o alginato não possui picos endotérmicos relacionados a fusão, neste caso, observou-se apenas a existência de um pico exotérmico na curva de DSC do alginato referente a degradação da amostra. A decomposição do polímero foi representada pelo pico exotérmico em 247 °C. A curva de DSC das *beads* apresentaram dois picos endotérmicos em 196 e 205 °C, indicando a formação do hidrogel, devido à ocorrência do processo de fusão. (TAPIA *et al.*, 2004). Dois eventos de fusão indicam que o hidrogel possui regiões de ordenamento distintas. Este fato indicou a formação do hidrogel e corroborou com os dados de TGA.

**Figura 9 – (A) Curvas de TGA, (B) Curvas DTG, (C) Curvas de DSC.**



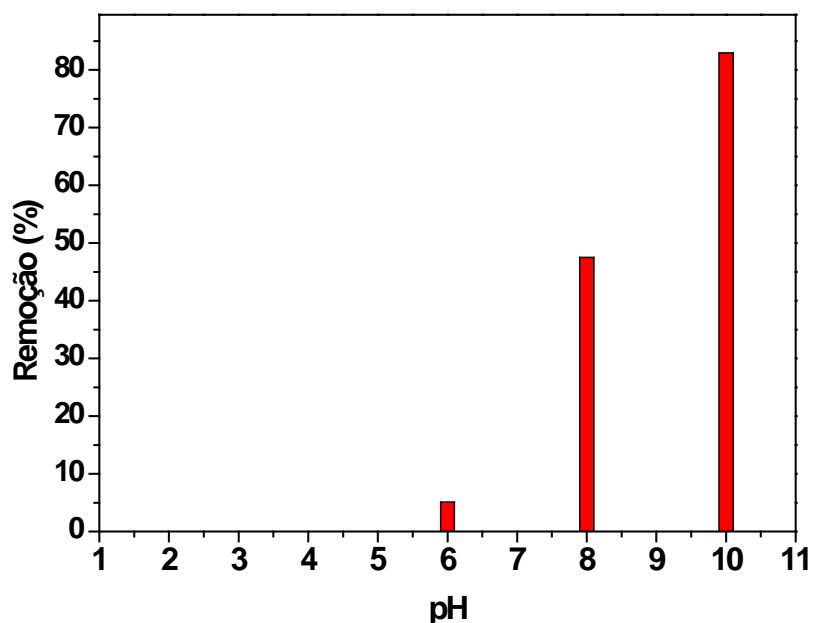
**Fonte: Autor (2017).**

### 4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

#### 4.3.1 Efeito do pH

As condições de pHs mais favoráveis para o processo de adsorção se deu em pH 8 e 10, com aproximadamente 48 e 82% de remoção do corante verde malaquita, respectivamente (Figura 10). Sendo assim, o pH definido para estudos posteriores foi o pH 8. Este, foi escolhido por ser a condição na qual precisou-se de uma menor quantidade de NaOH para se ajustar o pH em relação a solução de pH 10. Deve-se evitar trabalhar em condições drásticas de alcalinidade, pois estaríamos contaminando o meio a ser tratado com íons  $\text{OH}^-$  e com o contra íon do anión hidroxila.

Figura 10 – Efeito do pH sobre o processo de remoção do corante verde malaquita presente em soluções a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . (outras condições utilizadas neste estudo:  $m = 100 \text{ mg}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ rpm}$ )



Fonte: Autor (2017).

O corante verde malaquita possui  $pK_a = 10.3$ . Neste sentido, em condições de pH abaixo de 7, os íons  $H^+$  competem com o corante verde malaquita pelos sítios aniônicos no hidrogel (sítios  $-COO^-$ ). Este efeito elimina o potencial de remoção do corante. Acima de pH 7, a concentração de  $H^+$  diminui, mas o corante continua protonado (Pan e Zhang, 2009). Desta forma, a remoção foi favorecida. Em pH 10, há um excesso de íons  $OH^-$  que podem repelir-se com a matriz do hidrogel. Esta repulsão é minimizada pela adsorção de mais corante. Por isso, o pH 10 foi a melhor condição analisada (GARG *et al.*, 2003). Assim, em pHs mais alcalinos, há um aumento da repulsão eletrostática entre a superfície do hidrogel, que possui densidade de carga negativa, e os íons hidroxila, resultando no aumento da capacidade de adsorção do corante pelo adsorvente. Os próximos estudos foram realizados mantendo-se o pH fixo em 8.

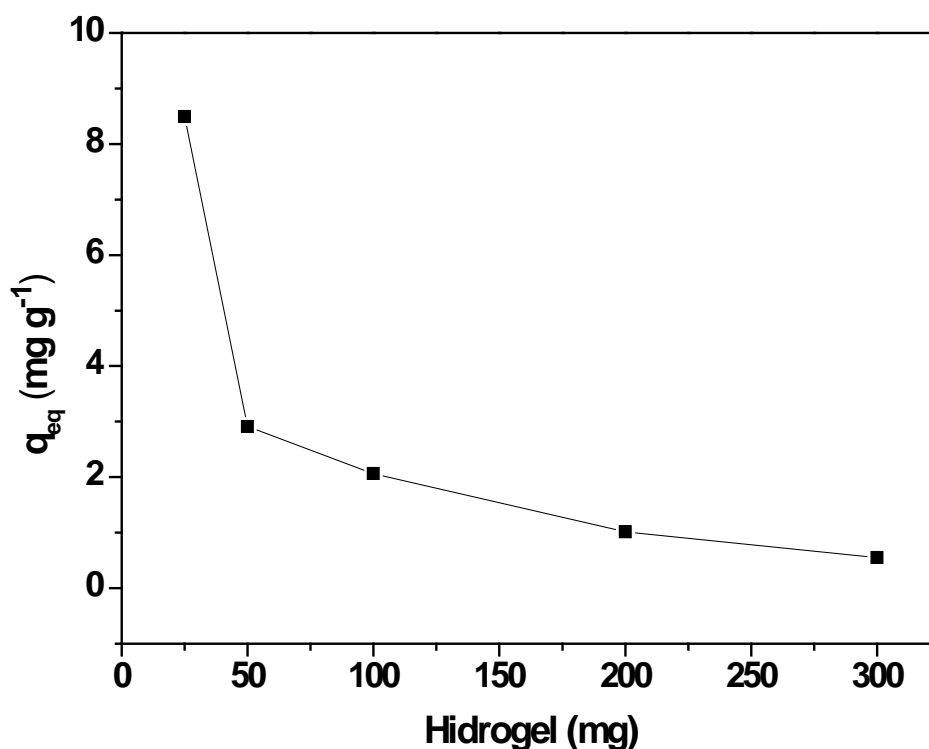
#### 4.3.2 Efeito da massa do hidrogel

Os resultados do estudo do efeito da massa do hidrogel no processo de adsorção do corante verde malaquita estão apresentados na Figura 11. Observa-se que o aumento da massa do hidrogel provocou a redução na capacidade de adsorção



( $q_{eq}$ ) do corante. Este fenômeno pode ser explicado devido ao aumento da competição do hidrogel pelo adsorbato, bem como fato do  $q_{eq}$  ser inversamente proporcional à massa, conforme Eq. 3 (descrito na seção 3.4), sendo necessário o aumento do volume da solução caso a massa também seja aumentada. A curva da Figura 11 foi obtida em termos de  $q_{eq}$  por massa de hidrogel utilizada nos ensaios de adsorção. A partir deste estudo, utilizou-se nos próximos ensaios de adsorção, a massa de 25 mg de agente adsorvente. Esta quantidade foi estabelecida por indicar um  $q_{eq}$  ( $>8,0$  mg  $g^{-1}$ ) satisfatório em relação as outras condições avaliadas (Figura 11).

**Figura 11 – Efeito da massa sobre o processo de remoção do corante verde malaquita presente em soluções a  $10$  mg  $L^{-1}$ . (outras condições utilizadas neste estudo: pH 8, T =  $20$  °C, 100 rpm)**



Fonte: Autor (2017).

#### 4.3.3 Efeito da concentração inicial do corante e isotermas de adsorção (dados de equilíbrio)

Para a análise do efeito da concentração inicial do corante, foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais de adsorção. As isotermas de adsorção expressam a relação entre a massa do corante

adsorvida em uma temperatura constante pela massa do adsorvente e a concentração do corante livre da solução aquosa (TANG, ZHOU, ZHANG, 2012).

O modelo de isoterma de Langmuir é válido para processos de adsorção descritos em termos de monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos (BAYRAMOGLU, 2002). A isoterma de Langmuir, modelo não linear é representada pela Equação 4 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_{eq} = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde  $q_{eq}$  é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $q_{max}$  a capacidade máxima de corante que o adsorvente pode adsorver ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) prevista pela isoterma;  $K_L$  a constante de interação entre adsorvato e adsorvente ( $\text{L. mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

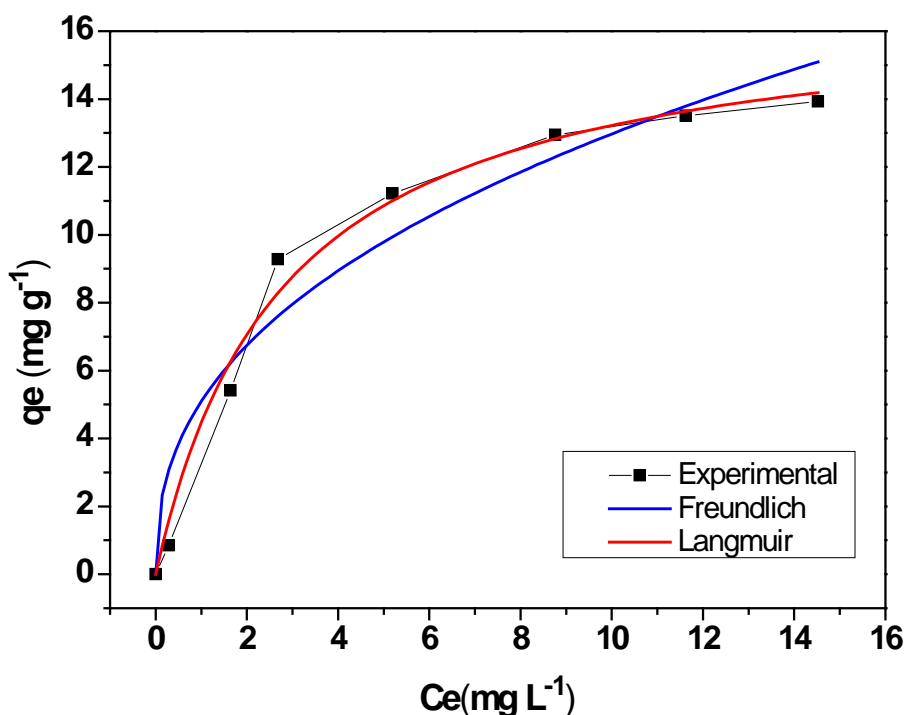
Já para o modelo de isoterma de Freundlich, Bayramoglu (2002) afirma que o modelo é descrito por uma equação empírica na qual se assume que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. O modelo não linear de Freundlich é representado pela Equação 5.

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo  $q_{eq}$  a quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) na condição de equilíbrio;  $C_e$  a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $1/n$  a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e  $K_f$  a constante relacionada a capacidade de adsorção de Freundlich.

A Figura 12 apresenta as isotermas de adsorção plotados com a curva experimental (dados de isoterma obtidos experimentalmente). Os resultados indicam que o valor de  $q_{eq}$  aumenta conforme o aumento da concentração de corante na solução, pois mais corante é removido da solução, no entanto o sistema atinge o equilíbrio quando soluções estoque são utilizadas em concentrações acima de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Acima desta concentração, os sites adsorventes estão saturados.

Figura 12 – Isotermas de adsorção



Fonte: Autor (2017).

A Tabela 4 apresenta os valores encontrados para cada parâmetro descrito nas isotermas de Langmuir e Freundlich. Para os parâmetros de Langmuir, temos que a capacidade máxima de adsorção  $q_{\max}$  prevista foi igual a  $16,91 \text{ mg.g}^{-1}$ , sendo o valor de  $K_L$  igual a  $0,358 \text{ L.mg}^{-1}$ . No caso dos parâmetros de Freundlich, temos que o  $K_F$  foi igual a  $5,91 \text{ mg}^{1-(1/n)}.L^{-1/n} \text{ g}^{-1}$  e o parâmetro  $n = 2,46$ . O  $q_{\text{eq}}$  obtido experimentalmente foi  $14,54 \text{ mg.g}^{-1}$ ; valor próximo ao  $q_{\max}$  previsto pela isoterma de Langmuir.

Tabela 4 – Parâmetros das isotermas.

Langmuir	Freundlich
$q_{\max} = 16,91 \text{ mg.g}^{-1}$	$k_F = 5,91 \text{ mg}^{1-(1/n)}.L^{-1/n} \text{ g}^{-1}$
$K_L = 0,358 \text{ L.mg}^{-1}$	$n = 2,46$
$R^2 = 0,9873$	$R^2 = 0,9375$

Fonte: Autor (2017).

Por isso, de acordo com o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), temos que a isoterma de Langmuir ( $R^2=0,9873$ ) se ajustou melhor aos dados experimentais quando comparada a isoterma de Freundlich ( $R^2=0,9375$ ). A isoterma de Langmuir prediz que i) existe um número definido de sítios no adsorvente, ii) os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, iii) a adsorção ocorre em uma monocamada, e iv) cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A constante  $K_L$  está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente (*beads*) e o adsorvato (verde malaquita). Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir é relacionado à constante  $R_L$  (fator de separação), a qual pode ser obtida pela Equação 6.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L q_{max}} \quad (\text{Eq. 6})$$

O valor de  $R_L$  foi de 0,142. Se a magnitude de  $R_L$  para o modelo de Langmuir ocorre entre 0 e 1, o mesmo indica que o processo de adsorção foi favorável, isto é, quando  $0 < R_L < 1$ , o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável. Este efeito foi observado.

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas, onde a adsorção ocorre em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A forma da equação de Freundlich mostra que o valor de  $q_{eq}$  pode continuar a aumentar, à medida que  $C_e$  aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, vemos que isso é fisicamente impossível. Assim, podemos concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de  $C_e$  não são bem ajustados à equação de Freundlich. Portanto, é importante ter em mente que a equação de Freundlich é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentrações extremamente elevadas. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de  $n$  (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Este efeito foi observado neste estudo, pois  $n$  apresentou valor de 2,46 (Tabela 4). Quando o valor

de  $1/n$  for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois. Este efeito não foi observado, pois  $n$  foi maior que a unidade, indicando que a adsorção é favorável (coincidiu com o valor de  $R_L$ ). Por fim, o valor de  $K_F = 5,91 \text{ mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{-1/n} \text{ g}^{-1}$  sugere que o hidrogel possui alta capacidade de adsorção do corante (Tabela 4).

## 5 CONCLUSÕES

As *beads* de alginato reticulados com íons cálcio foram preparadas e utilizadas para o tratamento de águas residuárias contendo o corante verde malaquita. Estas *beads* ao serem utilizadas em soluções com pH 8 removeram aproximadamente 48% corante da solução, quando o teste de adsorção foi realizado nas seguintes condições: 100 mg de hidrogel, concentração de corante 100 mg L<sup>-1</sup>, 20°C e 100 rpm, de agitação.

As análises termogravimétricas confirmaram a formação do hidrogel devido a formação de novos picos de degradação e fusão. Para as análises de adsorção, obtivemos melhores resultados utilizando 25mg de hidrogel a pH 8 e concentração de corante em 10mg.L<sup>-1</sup>. Observou-se também que a isoterma de Langmuir foi mais favorável em relação à de Freundlich.

Sendo assim, de acordo com os resultados, concluiu-se que os objetivos propostos foram atingidos e que a utilização das *beads* para o processo de adsorção se mostrou um processo viável, devido a sua facilidade de obtenção, baixo custo e capacidade elevada de remoção do corante verde malaquita, sendo o  $q_{\max}$  proposto pela isoterma de Langmuir 16,91 mg.g<sup>-1</sup>.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, 6, 105–121, 2015.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, London, v. 40, n. 3/4, p. 1347-1361, Mar. 2005.
- ALDERMAN, D.J. Malachite green: a review. **J. Fish Dis.** 8, 289, 1985.
- ALVES, F. C. Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita. p. 107 Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2013.
- BAYRAMOGLU, G.; DENIZLI, A.; BEKTAS, S.; ARICA, M. Entrapment of lentil into calcium-alginate gel beads for removal of Cd(II) ions from aqueous solution: preparation and biosorption kinetics analysis, **Microchem. J.** 72, 63–67, 2002.
- BELTRAME, L. T. C. Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. 2000. p. 179 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2000.
- BRANCO, R.; CHUNG, A. P.; VERÍSSIMO, A.; MORAIS, P.V. Impact of chromium-contaminated wastewaters on the microbial community of a river. **FEMS Microbiol. Ecol.**, v. 54, P 35-46, 2005.
- CORREIA, V.M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S.J. Characterization of textile wastewaters -A review, **Environmental Technology**, v. 15, P 917-929, 1994.
- COSTA, L. L. Aplicação de nanotubos de titânio na fotodegradação de corantes. 2009. 100 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Prog. Polym. Sci.** 30, 38–70, 2005.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology** 53, 97–110, 2007.

DALTIN, D.; ALCANTARA, M. R. A Química do Processamento Têxtil. **Química Nova**, v. 1, n. 3, p. 320-340, 1996.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 5, 764-770, 2011.

DE VOS, P.; LAZARJANI, H. A.; PONCELET, D.; FAAS, M.M. Polymers in cell encapsulation from an enveloped cell perspective. **Adv. Drug Deliv. Rev.** 67-68, 15–34. doi:10.1016/j.addr. 2013.

DING, F.; LI, X.N.; DIAO, J. X.; SUN, Y.; ZHANG, L.; MA, L. Potential toxicity and affinity of triphenylmethane dye malachite green to lysozyme. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 78, p. 41-49, 2012.

DRAGET, K. I. Alginates. **Handbook of Hydrocolloids**, eds G. O. Phillips, e P. A. Williams (Cambridge, UK:Woodhead Publishing Limited), 379–395, 2000.

GARG, V.K., GUPTA, R., YADAV, A.B., KUMAR, R.. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Bioresour. Technol.** 89 (2), 121, 2003.

GHOBRIL, C.; GRINSTAFF, M. W. The chemistry and engineering of polymeric hydrogel adhesives for wound closure: a tutorial. **Chem. Soc. Rev.**, 44, 1820-1835, 2015.

GOURANCHAT, C. Malachite green in fish culture (state of the art and perspectives). **Ecole Natl. Veterinaire ENVT**, Nantes, França, p. 142, 2000.

GUARATINI, C. C. J.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. 2000.



GULREZ, S. K. H.; AL-ASSAF, S.; PHILLIPS, G. O. **Hydrogels: Methods of Preparation, Characterization and Applications**. Progress in Molecular and Environmental Bioengineering – From Analysis and Modeling to Technology Applications, 2011.

HECHT, H.; SREBNIK, S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate. **Biomacromolecules**. 2016.

HENNINK, W. E.; NOSTRUM, C. F. V. Novel crosslinking methods to design hydrogels. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 54 13–36, 2002.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 43 3–12, 2002.

HUNGER, K. **Industrial dyes: chemistry, properties, applications**. New York: Wiley-VCH. v. 1, 660 p., 2003.

JAMNONGKAN, T.; KANTAROT, K.; NIEMTANG, K.; PANSILA, P. P.; WATTANAKORNSIRI, A. Kinetics and mechanism of adsorptive removal of copper from aqueous solution with poly(vinyl alcohol) hydrogel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 24(10), 3386–3393, 2014.

JUAREZ, G. A. P.; SPASOJEVIC, M.; FAAS, M. M.; DE VOS, P. Immunological and technical considerations in application of alginate-based microencapsulation systems. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**. Vol 2, Article 26, 2014.

KARAOUGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. Kinect analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. **Desalination**, Amsterdam, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S.; RAMAMURTHI, V. Adsorption of malachite green onto Pithophora sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling. **Process Biochem**. 40, 2865–2872, 2005.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. Processos Químicos Têxteis. **Tingimento Têxtil – Volume III**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: properties and biomedical applications. **Prog Polym Sci.** Janeiro ; 37(1): 106–126, 2012.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, Oxford, v. 27, n. 9, p. 1129-1138, Oct. 2007.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NETHAJ. S.; SIVASAMY, A.; THENNARASU, G.; SARAVANAN, S. Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopicum* flower biomass. **Journal of Hazardous Materials.** 181, 271–280, 2010.

OLIVEIRA, M. A. **Modificação química da Goma de angico (*Anadenanthera macrocarpa* Benth): utilização como adsorvente de metais pesados.** 2005. 89f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

OSTGAARD, K.; KNUTSEN, S. H.; DYRSET, N.; AASEN, I. M. Production and characterization of guluronate lyase from *Klebsiella pneumoniae* for applications in seaweed biotechnology. **Enzyme Microb. Technol.** 15, 756–763. doi:10.1016/0141-0229(93)90006-N, 1993.

PAN, X.; ZHANG, D. Removal of malachite green from water by Firmiana simplex wood fiber. **Electron. J. Biotechnol.** 12 (4), 1, 2009.

POOTS, V. J. P.; MCKAY G.; HEALY J.J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents. **Water Res** ;10:1061–6, 1976.

QIU, Y.; PARK, K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. **Adv. Drug Deliv. Rev.** 53, 321–339, 2001.

RAO, K. V. K. Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter. **Toxicol. Lett.** 81, 107, 1995.

ROCHER, V.; SIAUGUE, J.; CABUIL, V.; BEE, A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. **Water Research.** V. 42, p. 1290–1298, 2009.

ROSIAK, J. M.; YOSHII, F. Hydrogels and their medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.** B 151, 56-64, 1999.

RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H. **Polymer Physics**, Oxford University Press, 2003.

SHARMA, Y.C. Adsorption characteristics of a low-cost activated carbon for the reclamation of colored effluents containing malachite green. **J. Chem. Eng. Data** 56, 478–484, 2011.

SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. 1998. p. 5 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1998.

SRIVASTAVA, S.; SINHA, R.; ROY, D. Toxicological effects of malachite green. **Aquat. Toxicol.** 66, 319-329, 2004.

TAPIA, C.; ESCOBARA, Z.; COSTAB, E.; SAPAG-HAGARA, J.; VALENZUELA, F.; BASUALTOA, C. Comparative studies on polyelectrolyte complexes and mixtures of chitosan-alginate and chitosan-carrageenan as prolonged diltiazem chloride release systems. **Eur. J. Pharm. Biopharm.** 57, 65, 2004.

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil.** 172 f. Dissertação de Mestrado - curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

WATANABE, J.; KIRITOSHI, Y.; NAM, K. W.; ISHIHARA, K. In **Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering**, 2° ed.; (Edt); Informa Healthcare: Tokyo, Japan, 2008;

WEE, S.; E GOMBOTZ, W. Protein release from alginate matrices. **Adv. Drug Deliv. Rev.** 31, 267–285.doi:10.1016/S0169-409X(97)00124-5, 1998.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G.; ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 5, 1039-1043, 2010.