



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAOPÉBA
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**SÍNTESE DE ESFERAS DE CARRAGENA E AVALIAÇÃO PRELIMINAR COMO
BIOADSORVENTE NO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE SINTÉTICO
CONTAMINADO COM O CORANTE AZUL DE METILENO**

DEMIAN PATRICK FABIANO

OURO BRANCO - MG
2022

DEMIAN PATRICK FABIANO

**SÍNTESE DE ESFERAS DE CARRAGENA E AVALIAÇÃO PRELIMINAR COMO
BIOADSORVENTE NO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE SINTÉTICO
CONTAMINADO COM O CORANTE AZUL DE METILENO**

Trabalho apresentado a Universidade Federal de São João Del-Rei, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos.

Orientador: Prof. Dr. Edson Romano Nucci

OURO BRANCO – MG
DEZEMBRO/2022

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus por ter me dado saúde, luz e equilíbrio para seguir nesta caminhada e para conclusão deste trabalho e do Curso.

Ao professor e amigo Dr. Edson Nucci que me orientou na elaboração deste Trabalho de Conclusão de Curso; pelo apoio durante o Curso de Graduação em Engenharia de Bioprocessos; pelas conversas e discussões desses e de outros resultados, com muito profissionalismo; pela amizade e companheirismo; e pelo compartilhamento dos bons momentos dentro e fora do CAP.

À minha aluna de mestrado Bruna Ribeiro pela ajuda na síntese e nos procedimentos experimentais.

Ao professor Brener Marra que forneceu as carragenas e possibilitou abrir os meus horizontes para a elaboração desse e de outros trabalhos; e também pelo estágio na cervejaria Montagna.

À FAPEMIG pelo auxílio financeiro que possibilitou a aquisição do espectrofotômetro utilizado nesse trabalho (APQ-02143-15).

À UFSJ que possibilitou a realização do curso de Engenharia de Bioprocessos.

A conclusão deste curso e deste projeto não seria possível sem a colaboração direta ou indireta de vários parceiros durante este período de estudo. Foram muitas parcerias e contribuições que nos possibilitaram muito conhecimentos e amizades. Fica aqui o meu muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas esferas de carragena e utilizadas como bioadsorvente para tratar um efluente sintético, contaminado com azul de metileno. O método de síntese utilizado para a formação das esferas de carragena foi eficiente, entretanto, algumas modificações na forma de preparo tiveram que ser adaptadas, para se chegar à um formato mais esférico desejado. O procedimento levou a um rendimento de 56,9%. A cinética de adsorção do azul de metileno na esfera de carragena mostrou-se, no início do processo adsorção, rápida, sendo que a velocidade vai diminuindo com o tempo. Tanto o modelo Pseudo-Primeira Ordem, quanto o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, foram adequados para descrever o comportamento dos dados experimentais, sendo que em ambos a capacidade máxima de adsorção foi de 23 mg.g^{-1} , quando se utiliza uma solução muito concentrada de 0,01 M, resultado também confirmado experimentalmente. O modelo de Pseudo-Primeira Ordem, descreveu melhor o comportamento da adsorção da superfície da esfera, pois nesse modelo, 99% do corante é adsorvido no tempo de 4 h, e após a saturação dos sítios de adsorção, a adsorção ocorre lentamente, devido à dificuldade da difusão do corante para sítios mais internos da rede polimérica da esfera. Já a isoterma de adsorção foi realizada utilizando soluções concentrações menores que 300 mg.L^{-1} . O modelo de Langmuir descreveu melhor os dados experimentais. Pela isoterma foi possível indicar que a adsorção do azul de metileno é favorável na esfera de carragena. Assim, considerando os ótimos valores alcançados, neste testes preliminares, para a adsorção do azul de metileno sobre as esferas de carragena, é possível considerar esse biopolímero é adequado para tratamento dos efluentes contaminados com o corantes de azul de metileno, nas condições empregadas nos experimentos.

Palavras chaves: bioadsorvente; esferas de carragena; corantes catiônicos; azul de metileno; adsorção.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do azul de metileno.....	11
Figura 2. Estrutura química dos dissacarídeos que formam a κ-carragena (SHARMA, 2022).....	12
Figura 3. Mecanismo de gelificação da carragena (GELYMAR, 2015).....	13
Figura 4. Representação esquemática para a formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção (Guimarães, 2015).....	14
Figura 5. Possíveis formas de isotermas de adsorção.....	20
Figura 6. Foto das esferas de carragena sintetizadas.	27
Figura 7. Cinética de adsorção do azul de metileno na esfera de carragena, à 23°C e pH de 6,8; e os modelos de regressão de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem....	28
Figura 8. Fotos das esferas de carragena durante o processo de adsorção com soluções diluídas de azul de metileno com (a) 8 μmol.L ⁻¹ e com (b) 16 μmol.L ⁻¹ , após 48 h.	30
Figura 9. Isoterma de adsorção do azul de metileno nas esferas de carragena, à 23°C e pH de 6,8; e os modelos de regressão de Langmuir e de Freundlich.	31
Figura 10. Varreduras das soluções de azul de metileno de diversas concentrações no espectrofotômetro UV-Vis.	42
Figura 11. Curva de calibração do azul de metileno a 664 nm e a sua regressão linear.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem da cinética da adsorção do azul de metileno na esfera de carragena a 23°C em pH de 6,8.....	29
Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir do ajuste de modelos de isothermas aos dados experimentais.....	32
Tabela 3. Fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) em função das concentrações utilizadas no cálculo da isoterma.	33
Tabela 4. Absorbâncias no comprimento de onda 664 nm para soluções do azul de metileno.	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1	Tratamento de efluentes industriais.....	9
2.1.1	Presença de Corantes em Efluentes e Tecnologias de Tratamento	9
2.1.2	Azul de Metileno	11
2.1.3	Carragena.....	12
2.2	Processos de Adsorção	13
2.2.1	Cinética de adsorção.....	16
2.2.2	Isotermas de Adsorção	19
2.2.3	Isotermas de Langmuir	21
2.2.4	Isotermas de Freundlich	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1	Preparo das Esferas de Carragena	24
3.2	Preparo das soluções do corante azul de metileno – Curva analítica de calibração	24
3.3	Adsorção de azul de metileno nas esferas de carragena.....	25
3.3.1	Cinética de adsorção.....	25
3.3.2	Isotermas de Adsorção	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1	Preparo das esferas de carragena.....	27
4.2	Cinética de adsorção.....	28
4.3	Isotermas de adsorção.....	31
5	CONCLUSÕES	34
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	36
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
	APÊNDICES	42
	Apêndice A – Preparo das soluções do corante azul de metileno – Curva analítica de calibração.....	42

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial pode causar sérios danos ao meio ambiente devido ao lançamento de poluentes tóxicos presentes em seus efluentes, se não forem tratados adequadamente. A remoção de tais compostos tóxicos presentes nos efluentes industriais pode ser feita por diversas tecnologias, entre elas o uso de bioadsorventes, que são compostos simples com alta eficiência, de fácil manuseio, e com grande viabilidade econômica.

Os polissacarídeos derivados de algas marinhas, como as carragenas, podem ser utilizados como adsorventes para tratamento de águas residuárias. Segundo Sharma e colaboradores (2022), as carragenas podem ser modificadas com vários componentes para formar hidrogéis com compósitos magnéticos, com nanopartículas e muitos outros para enriquecer e diversificar suas propriedades.

As indústrias têxteis podem causar diversos impactos ambientais, devido ao lançamento de compostos tóxicos ao meio ambiente. Alguns estudos indicam que, aproximadamente 20-40% dos corantes utilizados em processos industriais são perdidos e lançados como efluentes líquidos (HEMA; ARIVOLI, 2007). Dentre os processos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção apresenta maior interesse por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo do corante, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005).

A característica geral do efluente, como composição química, concentração e etc., influenciam diretamente na escolha do processo a ser empregado no tratamento dos mesmos. Estão entre os processos mais difundidos para o tratamento de efluentes a coagulação, floculação, decantação, adsorção e processos biológicos, sendo que os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ, 2002). Entretanto, conforme dito anteriormente, o uso de bioadsorventes pode representar um avanço tecnológico viável para tratar efluentes líquidos como as águas residuárias contaminadas com corantes das indústrias têxteis.

Assim, baseado neste contexto em que se faz cada vez mais necessária a busca por alternativas para tratamento de efluentes, este tema tornou-se um grande campo de estudo para a engenharia. Os profissionais desta área precisam estar cada vez mais atentos e preocupados com estas questões ambientais, além de reunirem competências necessárias para a busca de soluções para este tipo de problemas. Portanto, este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo tratar um efluente sintético com o corante azul de metileno utilizando como

bioadsorvente as esferas de carragena; e estudar a cinética de adsorção do corante por grama de esfera e a quantidade máxima de adsorção no equilíbrio, bem com a obtenção das isothermas de adsorção que indicam o quão efetiva as esferas de carragena adsorvem o azul de metileno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tratamento de efluentes industriais

A vida na Terra depende da água para existir. A água não é apenas necessária para a nossa existência, mas também possui um papel fundamental em diversas atividades, que vão desde o uso doméstico até o industrial (BHATNAGAR *et al.*, 2015). Mas hoje em dia os recursos hídricos enfrentam alguns desafios sem precedentes. Para superar os problemas de escassez de água, as principais estratégias são a prevenção, o uso sustentado, a gestão da demanda e a revalorização da água. Nesse sentido, as águas efluentes industriais devem ser purificadas para que possam ser recicladas ou reutilizadas (MASHKOOR; NASAR, 2020).

O setor de corantes e os setores que utilizam os corantes (papel, têxtil e curtume) são considerados as indústrias mais poluentes (AL-MAMUN *et al.*, 2019). Aproximadamente, mais de 10.000 corantes e pigmentos diferentes são utilizados industrialmente e cerca de 0,7 milhão de toneladas de corantes são produzidos em todo o mundo a cada ano (GOMATHI *et al.*, 2017; AHMAD *et al.*, 2015). Aproximadamente, 200 L de água são necessários para sintetizar 1 Kg de têxtil e cerca de 1,6 milhões de litros de água são consumidos para uma fábrica têxtil de porte médio por dia (SARMA *et al.*, 2019). Assim, quantidades substanciais de corantes são lançadas no ambiente natural pelos efluentes das indústrias sem qualquer tratamento adequado (QUESADA *et al.*, 2019; CHAUDHRY; MALIK, 2017).

2.1.1 Presença de Corantes em Efluentes e Tecnologias de Tratamento

Segundo Zollinger (1991), os corantes são parte de um grupo de materiais chamados colorantes que são caracterizados por absorverem luz na região do visível. São compostos orgânicos cuja finalidade é conferir cor sob condições pré-estabelecidas (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, sendo a maioria de origem sintética e, no que tange a indústria têxtil, estão registrados no *Colour Index (Catálogo da Society of Dyers and Colourists)*, mais de 8.000 corantes (CALVETE, 2011 *apud* DALARI, 2022). Além da indústria têxtil, os corantes são utilizados nos mais diversos tipos de aplicações, como indústrias de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, gráfica, fotográfica, como aditivos em derivados de petróleo, etc. (ZANONI; YAMANAKA, 2016; KUNZ *et al.*, 2002).

Alguns estudos indicam que, durante os processos de manufatura e processamento, aproximadamente 20-40% desses corantes são perdidos e lançados como efluentes industriais (HEMA; ARIVOLI, 2007).

A escolha do processo a ser empregado no tratamento de efluentes da indústria têxtil depende de fatores como o tipo de corante utilizado, a composição química do efluente, a concentração e destino dos subprodutos formados (KUNZ, 2002).

Nos últimos anos, inúmeras abordagens físicas, químicas e biológicas, têm sido empregadas para o tratamento de efluentes contendo corantes. O método físico inclui sedimentação, coagulação-floculação, osmose reversa, ultrafiltração, microfiltração, adsorção, etc. O método químico inclui troca iônica, precipitação química, Fenton/foto-Fenton/eletro-Fenton, ozonização, fotocatalise, adsorção-fotocatalítica, processo de ultrassom, nanofiltração, etc.; e o método biológico inclui degradação microbiana. Nos métodos biológicos, vários microrganismos são usados para a degradação de corantes em condições aeróbicas e anaeróbicas. Mas esse processo é bastante complexo, pois requer algumas condições ambientais adicionais e o biorreator ocupa um grande espaço e o processo é demorado, o que reduz sua aplicabilidade (SHARMA *et al.*, 2022).

Os processos baseados nos princípios de coagulação-floculação-decantação são aceitáveis na remoção de material particulado e em suspensão. No entanto, com relação à remoção da cor, estes processos apresentam níveis baixos de eficiência. Dessa forma se faz necessário um tratamento complementar, a adsorção (KAMMRADT, 2004).

Entre os processos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção apresenta maior interesse por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (DALLAGO; SMANIOTTO, 2005).

Vários adsorventes foram relatados na literatura para adsorção de corantes. Para evitar a produção de poluição secundária, é importante preparar adsorventes sustentáveis e biocompatíveis que possam ser facilmente degradados e regenerados (SAJID *et al.*, 2018). Neste contexto, os adsorventes de base biológica são de grande interesse devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e sustentabilidade.

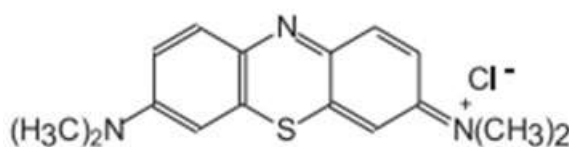
Nos últimos tempos, materiais de origem biológica, como nanocompósitos à base de quitosana, ciclodextrina e seus compósitos, resíduos sólidos da agricultura e compósitos à base de biomassa mostraram um comportamento de adsorção eficiente de diferentes corantes (SHARMA *et al.*, 2022).

Atualmente, em termos de sustentabilidade e biocompatibilidade, os polissacarídeos derivados de algas marinhas têm ganhado muita atenção e estão sendo utilizados para a adsorção de diferentes corantes (SHEN *et al.*, 2019).

2.1.2 Azul de Metileno

O azul de metileno é um tipo de corante utilizado em diversos campos industriais (tingimento de algodões e lãs, por exemplo). De natureza catiônica, possui baixa toxicidade. Mas ainda assim, a ingestão e a exposição aguda pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento batimentos cardíacos, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano. A remoção deste corante de águas ou efluentes é bastante estudada devido ao fato de apresentar-se como uma molécula modelo, já que as bandas de absorção de suas diferentes espécies (monômeros, dímeros, agregados e espécies protonadas) são bem conhecidas e aparecem em regiões distintas do espectro (NEUMANN *et al.*, 2000; BALDEZ *et al.*, 2008). A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural do azul de metileno.

Figura 1. Fórmula estrutural do azul de metileno.



Fonte: Adaptado de Lima e colaboradores (2006).

Moléculas de corantes catiônicos exibem um comportamento característico em função de sua concentração em solução. Elas podem se unir formando dímeros moleculares, ou mesmo trímeros e agregados maiores. Mesmo em concentrações bem baixas, da ordem de 10^{-4} mol.L⁻¹, muitas soluções de corantes já apresentam a presença de agregados (MICHAELIS; GRANICK, 1945).

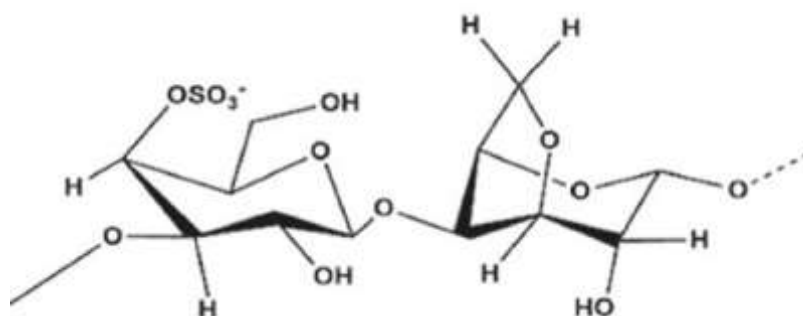
Segundo Altenor e colaboradores (2009), a adsorção do azul de metileno deve-se principalmente às interações eletrostáticas que por sua vez dependem da carga superficial o que é relacionado diretamente com o pH da solução. Os autores afirmam ainda que a adsorção do azul de metileno depende em grande parte da química na superfície do adsorvente, que dá estrutura porosa propriamente dito. Porém para a distribuição do tamanho dos poros assim como

a química da superfície desempenham papéis importantes na adsorção deste corante (HU; SRINIVASAN, 2001).

2.1.3 Carragena

As algas vermelhas de várias espécies produzem enormes quantidades de tipos de polissacarídeos naturais, entre elas podem ser extraídas as carragenas. A carragena é um polissacarídeo sulfatado linear, que é formado por α -1,3 e β -1,4- ligação glicosídica de resíduos de galactose, ou seja, D-galactose e 3,6- anidro-D-galactose (WONG; CRAIGIE, 1978). Existem várias formas de carragenas devido à presença de diferentes números de grupos sulfato em posições díspares em sua estrutura. Kappa (κ), Iota (ι), Lambda (λ), Mu (μ), Nu (ν) e Theta (θ) são os prefixos gregos usados para diferenciar esses isômeros (RUDOLPH, 2000). A principal fonte de κ -carragena é *Kappaphycus alvarezii* (LIU; LI, 2016). Uma unidade de dissacarídeo de κ -carragena contém um grupo sulfato, que está ligado ao quarto carbono da unidade de galactose ligada 1,4 (Figura 2). A capacidade de formação de gel da κ -carragena é bastante alta porque possui uma estrutura helicoidal, que desempenha um papel importante na gelificação (McCANDLESS *et al.*, 1983).

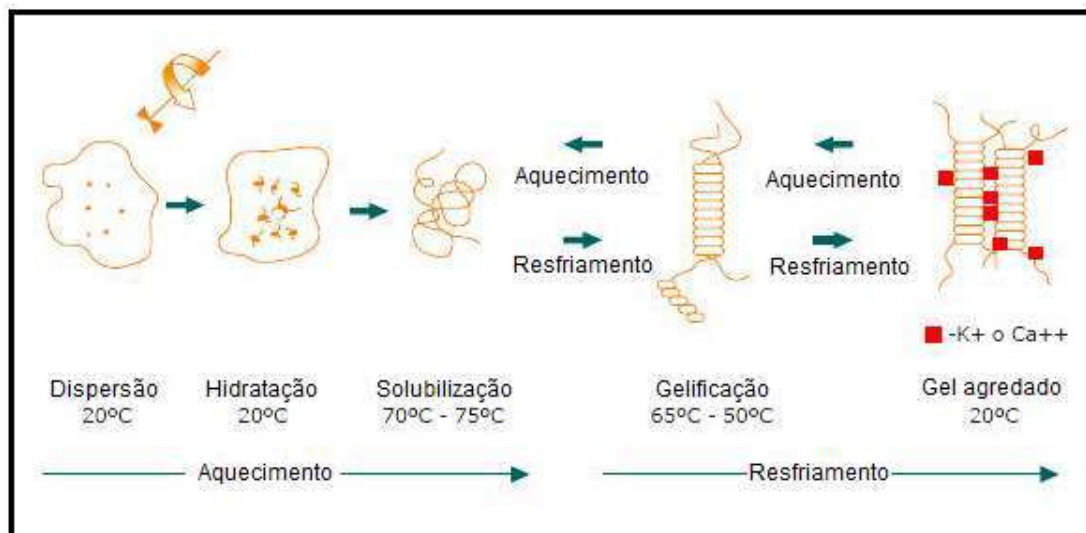
Figura 2. Estrutura química dos dissacarídeos que formam a κ -carragena (SHARMA, 2022).



A Figura 3, apresenta o mecanismo de gelificação da κ -carragena. As soluções quentes de carragena kappa e iota formam géis termo sensíveis depois que ocorre o resfriamento, podendo ser explicado por meio da formação de uma estrutura de dupla hélice pelos polímeros da carragena. Já em temperatura acima da fusão do gel, os polímeros de carragena ficam na solução como espirais aleatórias. No resfriamento, os polímeros tridimensionais são formados por hélices duplas constituindo os pontos de junção das cadeias de polímero e quando ocorre um resfriamento adicional causa a agregação dos pontos de junção para formar a estrutura de

gel tridimensional. Ressalta-se que é importante a presença de alças na cadeia bem como o número, tipo e posição dos grupos de éster sulfato para propriedades de gelificação. Utiliza-se sais de potássio ou cálcio para obtenção do gel em água (GELYMAR, 2015).

Figura 3. Mecanismo de gelificação da carragena (GELYMAR, 2015)



Segundo Stanley (1987 *apud* SHARMA *et al.*, 2022), em pH 4,3, verifica-se que a solução de carragena perde sua viscosidade e força de gel porque, na forma ácida, ocorre auto-hidrólise que resulta na quebra de moléculas em unidades de 3,6-anidrogactose. A alta temperatura e a presença de cátions em pequena extensão aumentam a taxa de autohidrólise. A carragena contém os íons K^+ ligados ao sulfato que impedem a taxa de auto-hidrólise, portanto, para evitar a degradação ácida em produtos alimentícios, a adição da carragena deve ocorrer no último momento. Portanto, de acordo com Imeson (2000), as soluções de carragena são estáveis acima do pH 4,5, para que as condições de processamento não sejam capazes de afetá-las.

2.2 Processos de Adsorção

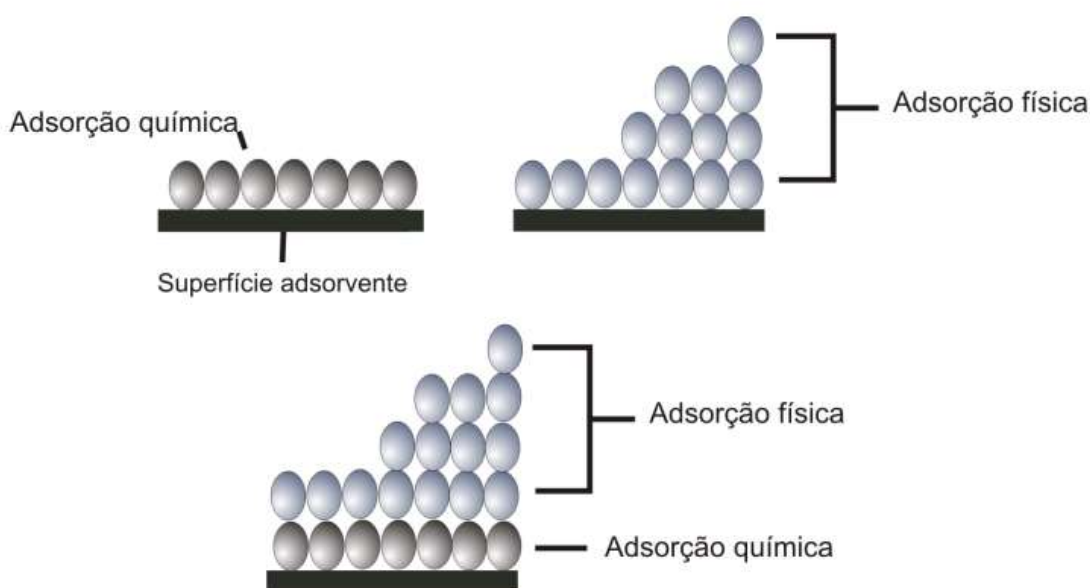
A adsorção é uma espécie de operação de transferência de massa do tipo sólido fluido fundamentada na habilidade de certos sólidos em concentrarem na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987 *apud* BARROS, 2017). Marín (2015) trata a adsorção da seguinte forma: nas superfícies dos líquidos e dos sólidos, as forças de atração estão insaturadas. Assim sendo, tanto os líquidos como os sólidos tendem a saturar estas forças

atraindo partículas nas suas superfícies (equilíbrio). Chama-se então de adsorção, o processo de concentração de uma substância na superfície, onde a substância que retém em sua superfície a outra espécie é chamada de adsorvente e a substância que é atraída até a superfície do adsorvente é chamado de adsorvato.

O processo de adsorção é influenciado por vários fatores, tais como temperatura, área superficial, propriedades do corante e do material utilizado para adsorver as espécies em solução, pH do meio, equilíbrio das espécies, entre outros. A grande vantagem deste processo em relação a outros métodos convencionais é o baixo custo, além da flexibilidade e simplicidade de projeto e facilidade de manuseio (KAMMRADT, 2004). O processo de adsorção é tido como um dos mais eficientes em tratamentos de águas e águas residuárias, ele é amplamente empregado nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

A adsorção pode ser dividida em adsorção química e a física. Na adsorção química as moléculas do adsorvato unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas. Esta por sua vez, é lenta e irreversível, pois a força de ligação do adsorvato na superfície do adsorvente é suficientemente forte, formando uma monocamada do composto adsorvato na superfície do material (MARÍN, 2015). A Figura 4 apresenta modelos esquemáticos das quimissorção e/ou fisissorção.

Figura 4. Representação esquemática para a formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção (Guimarães, 2015).



Segundo Somasundaran (2006), a adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são fracas (Van der Waals e/ou ligações eletrostáticas) podendo ser reversível. Já na adsorção química, ocorre quando há compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície adsorvente. Geralmente em temperaturas acima do ponto de ebulição do meio líquido de adsorção.

Cooney (1999) afirma que o fenômeno de adsorção é fruto de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. As variáveis capazes de influenciar no processo de adsorção são tais como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. Em termos de adsorvente, as variáveis incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade.

Mais um importante ponto de análise para estudos de adsorção é o equilíbrio de adsorção. Um adsorvato em contato com adsorvente faz com que suas moléculas vão se deslocando e se ligando para a superfície do sólido. É dito que foi alcançado o equilíbrio, quando a concentração das moléculas da solução se mantêm constantes. Dessa forma, é possível construir gráficos de capacidade de adsorção *versus* a concentração de equilíbrio, conhecidos como isotermas. Este diagrama é capaz de mostrar a variação da concentração de equilíbrio no sólido com a pressão parcial ou a concentração na fase líquida, em uma dada temperatura. (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Assim, a isoterma de adsorção explica a relação entre a quantidade de corante adsorvido por unidade de adsorvente e também a concentração de corante na fase líquida em equilíbrio, demonstrando o tipo de interações entre a superfície do adsorvato e do adsorvente (FOO; HAMEED, 2010). Inicialmente, a adsorção de corante em compósitos de carragena ocorre em grande parte porque há maior número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente (WIJERATNE *et al.*, 2013). Quando o compósito de carragena é adicionado à solução de corante, os sítios ativos adsorvente são preenchidos, de modo que ocorre uma rápida adsorção. Mas com o tempo, os sítios adsorventes tornam-se parcialmente saturados e, como resultado, a taxa de adsorção atinge o equilíbrio (MELO *et al.*, 2013).

Outro fator importante que influencia a taxa de adsorção é o tempo de contato. O menor tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio denota que mais volume de tratamento pode ser tratado em cada intervalo de tempo, refinando assim a eficiência de remoção e

diminuindo o custo total do sistema de tratamento de água. Considerando a tendência geral, devido à disponibilidade de grandes sítios de ligação ativos no período inicial de contato, a capacidade de adsorção aumenta (SHARMA *et al.*, 2022). Mas como o número de sítios ativos permanece o mesmo para qualquer experimento em particular, a capacidade de adsorção diminui gradualmente após um determinado período de tempo e depois atinge o equilíbrio.

Na adsorção de moléculas de corante por compósitos de carragena, o pH da solução é um fator importante, assim como em qualquer adsorção. O pH inicial da solução afeta não apenas a protonação dos grupos funcionais do adsorvente, mas também o grau de ionização do adsorvato em solução aquosa, influenciando assim as interações entre adsorvente e adsorvato. Segundo Sharma e colaboradores (2022), a maioria dos compósitos de carragena tem sido utilizada para a adsorção de corantes catiônicos. A razão por trás de sua utilização é a natureza aniônica da carragena. Os compósitos de carragena são fortemente afetados pelo pH da solução. Em pH menor que 4,5, apresentam a diminuição da capacidade de adsorção devido à presença de íons H^+ , que se aproximam eletrostaticamente dos íons sulfato presentes no compósito de carragena. Como resultado, ocorre repulsão eletrostática entre as moléculas de corante e os compósitos de carragena. Assim, as moléculas de corante permanecem desocupadas e a taxa de adsorção diminui. No entanto, em pH alto, as interações entre os compósitos de carragena e as moléculas de corante ocorrem de modo que a capacidade de adsorção observada é aumentada (SHARMA *et al.*, 2022).

2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, massa molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (CLAUDINO, 2003).

A avaliação da cinética é um passo importante para o dimensionamento de sistemas utilizados para o tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que a cinética desse processo fornece informações quanto ao seu mecanismo e, além disso, indica a velocidade da adsorção. Essa última informação é que irá determinar o tempo de residência do adsorvato na interface solução-material adsorvente (HO; MCKAY, 1999).

Um procedimento bastante utilizado para avaliar a cinética das reações dividiu o processo de adsorção em sistemas de primeira e segunda ordem. Há diversos modelos cinéticos para avaliar o processo de adsorção, que por meio de equações matemáticas permitem um maior conhecimento do processo. Os modelos mais utilizados são o de Pseudo-Primeira Ordem, de Lagergren, e Pseudo-Segunda Ordem, de Ho e McKay. A aplicabilidade desses modelos é verificada a partir de gráficos e suas respectivas equações. O modelo que apresentar o coeficiente de determinação (R^2) mais próximo da unidade, menor erro de ajuste e a partir da avaliação dos parâmetros e seus significados, representa a cinética de adsorção (DAMASIO, 2015).

- **Modelo de pseudo-primeira ordem**

A Equação 1 representa o modelo de pseudo-primeira ordem na forma linear:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 1}$$

Na qual:

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1});

k_1 : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t : tempo de equilíbrio (min);

Assim, deve-se fazer a integração da Equação 1 e aplicando as seguintes condições de contorno, $t = 0$ para $q_t = 0$ e $t = t$ para $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 2:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp^{-k_1 \cdot t}) \quad \text{Equação 2}$$

Como a Equação 2 é não-linear, para resolvê-la pode-se recorrer a dois métodos para modelar os dados experimentais e encontrar os valores de q_e e de k_1 . O primeiro método seria a linearização da equação, descrita a seguir. O outro método é utilizar softwares apropriados, que conseguem fazer a regressão não-linear diretamente dos pontos experimentais, o que é mais indicado por reduzir os erros, quando comparados com o primeiro método.

A Equação 3 é a forma linearizada da Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Equação 3}$$

Entretanto, neste trabalho será realizada uma regressão não-linear, utilizando o software *Origin* no qual é possível aplicar a Equação 2 diretamente sobre os pontos experimentais, e por meio de interações matemáticas ele consegue obter os melhores valores das constantes.

- **Modelo de Pseudo-segunda ordem**

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 4}$$

Na qual:

q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1});

k_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

t : tempo de equilíbrio (min);

Integrando a Equação 4, similarmente à Equação 1, obtém-se a Equação 5.

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{(1 + (k_2 \cdot q_e \cdot t))} \quad \text{Equação 5}$$

Linearizando a Equação 5, obtém-se a Equação 6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 6}$$

Este modelo também descreve a capacidade de adsorção na fase sólida além do comportamento do processo na faixa de tempo de contato. Conforme dito anteriormente, para o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, neste trabalho será realizada uma regressão não-linear também para o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, aplicando a Equação 5 diretamente nos pontos experimentais, utilizando o software *Origin*, para obter os valores das constantes k_2 e q_e .

Realizadas as regressões dos dois modelos matemáticos, será possível determinar, pelo valor do R^2 o modelo que mais se aproxima dos dados experimentais, determinado as constantes de velocidade (k_1 ou k_2) e a quantidade adsorvida de azul de metileno por grama de esferas de carragena no equilíbrio.

2.2.2 Isotermas de Adsorção

A obtenção das isotermas de adsorção é um processo simples que tem por objetivo indicar quão efetivo o adsorvente adsorverá o adsorbato (CUNHA, 2014). As isotermas de adsorção são representadas por equações matemáticas que expressam uma relação de equilíbrio entre a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e), dado em mg.g^{-1} , e a concentração de adsorbato que permanece na solução após ter sido atingido o equilíbrio (C_e), dado em mg.L^{-1} , a uma certa temperatura (DAMASIO, 2015).

Segundo Nascimento e colaboradores (2014), para criar as isotermas uma determinada massa de adsorvente é adicionada a um determinado volume de solução, cujas concentrações são conhecidas e diferentes (C_0). Quando o equilíbrio é atingido, obtém-se a concentração final de soluto na solução (C_e) e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do adsorvente (q). A partir do valor dessas variáveis é possível obter um gráfico q versus C_e . Para obter os valores de C_e é necessário separar-se o adsorvente da solução após o equilíbrio ser atingido, através de papel filtro, centrifugação, filtro de membrana ou outra técnica de separação. Em seguida, analisa-se essa solução para determinar a concentração residual determinada por técnicas analíticas.

O cálculo da capacidade adsorptiva, q , obtém-se os valores a partir de um balanço de massa, dado pela Equação 7:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Na qual:

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio;

C_0 : concentração inicial do adsorbato;

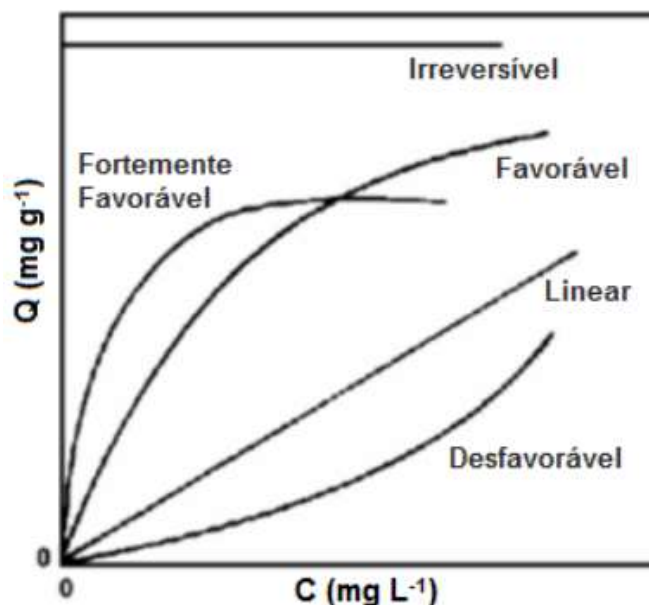
C_e : concentração do adsorbato na solução no equilíbrio;

V : volume da solução;

M : massa do adsorvente.

As curvas de adsorção podem adquirir várias formas, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5. Possíveis formas de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCabe e colaboradores (2004).

Analisando as possíveis isotermas, a forma linear considera que a quantidade de massa do adsorbato adsorvido é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. As isotermas favoráveis, formas convexas, indicam que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio. A forma irreversível revela que a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente é elevada e por isso há um aumento inicial rápido. Por fim, as isotermas de forma côncava são desfavoráveis por necessitarem de altas concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase líquida para baixas concentrações de adsorbato no sólido (CUNHA, 2014).

Muitos modelos foram propostos para ajustar e descrever o comportamento dos dados experimentais, dentre os mais utilizados destaca-se o de Langmuir e Freundlich, que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Quando é assumido que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma reação química, e que a sorção se resume em uma única camada de moléculas da substância sobre a superfície das partículas sólidas, aplica-se então, o modelo de isoterma de Langmuir. O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (RODRIGUES *et al.*, 2009).

2.2.3 Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir sugere que a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente, sendo esses homogêneos e que cada sítio é responsável pela adsorção de uma única molécula de adsorbato (DEBRASSI, 2011). A Equação 8 corresponde ao modelo matemático de adsorção segundo Langmuir, e a Equação 9 a forma linearizada.

$$Q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 8}$$

Na forma linearizada, tem-se a equação 9:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max} C_e} \quad \text{Equação 9}$$

Na qual:

Q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

Q_{max} : capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1});

K_L : constante de equilíbrio, que representa uma medida da afinidade adsorvente-adsorbato e está relacionada com a energia livre de adsorção (L.mg^{-1});

C_e : concentração do adsorbato na solução em equilíbrio (mg.L^{-1}).

Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de Q_{max} e K_L . Segundo Nascimento e colaboradores (2014), um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir,

correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de R_L (fator de separação ou fator de equilíbrio), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de $Q_{\max}$ e K_L . O valor de R_L é obtido pela Equação 10.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad \text{Equação 10}$$

Na qual, C_0 é a concentração inicial da solução, em mg.L^{-1} .

Na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN *et al.*, 2005).

2.2.4 Isotermas de Freundlich

O modelo de Freundlich é comumente aplicada para descrever sistemas heterogêneos, onde as adsorções ocorrem em múltiplas camadas (DOTTO, 2011). A isoterma de Freundlich é representada pela Equação 11, e sua forma linearizada a Equação 12.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Equação 11}$$

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 12}$$

Na qual:

Q_e : quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

K_f : constante relacionada a capacidade de adsorção (L.mg^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L^{-1});

$1/n$: constante adimensional relacionada à heterogeneidade da superfície;

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. 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 (DELLE-SITE, 2001).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados nos Laboratório 01/02 e 03/04 do prédio do Mestrado em Engenharia Química do Campus Alto Paraopeba da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ).

3.1 Preparo das Esferas de Carragena

Para a formação de esferas de carragena foi utilizado o procedimento descrito por Sankalia (2006), no qual foram preparadas duas soluções:

- a) **Solução com 10 g.L^{-1} de carragena:** 1 g de k-carragena (Cereais Bramil Ltda) foi pesada e solubilizada em 100 mL água destilada aquecida à 75°C , sob agitação magnética, por 10 min. Posteriormente, a solução foi resfriada e mantida em torno de 55°C para iniciar o gotejamento na solução de KCl.
- b) **Solução de $0,848 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de potássio:** 2,53 de KCl (Dinâmica Ltda) foi pesado e solubilizado em 40 mL de água destilada à temperatura ambiente. A solução foi resfriada no refrigerador até a temperatura em torno de 5°C .

O gotejamento da solução de carragena na solução de KCl foi feita com o auxílio de uma pipeta de Pasteur descartável. Após o gotejamento, as esferas de carragena formadas ficaram descansando na solução de KCl por mais 30 min. Posteriormente, as esferas foram filtradas com o auxílio de uma peneira. As esferas foram lavadas por 5 vezes com 50 mL de água destilada, para retirar resíduos da solução de KCl.

3.2 Preparo das soluções do corante azul de metileno – Curva analítica de calibração

Para a elaboração da curva analítica de calibração, utilizou-se uma solução estoque de $1000 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de azul de metileno hidratado (Neon Comercial Ltda). A partir da solução estoque, realizaram-se as diluições em balões volumétricos, alíquotas das soluções foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-visível, utilizando-se um comprimento de onda de 664 nm, para o azul de metileno. As análises das amostras foram

realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS SHIMADZU modelo UV-1280. A curva de calibração do azul de metileno é apresentada no Apêndice A.

3.3 Adsorção de azul de metileno nas esferas de carragena

3.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi estudada para verificar o processo de adsorção em função do tempo de contato do adsorbato (azul de metileno) com o material adsorvente (esferas de carragena).

Foram adicionadas 10 g de esferas de carragena em 100 mL da solução de 0,01M de azul de metileno. O teste de cinética foi realizado em duplicata. O pH foi de 6,8, o mesmo obtido pela dissolução do corante na água destilada. A solução não foi agitada, permanecendo estática durante todo o processo de adsorção. A temperatura da solução foi de 23 °C (temperatura ambiente).

O tempo de amostragem foi de 5 em 5 min até 2:00 h, após foram amostrados nos tempos de 3:00 h e de 20:30 h. Devido à alta concentração da solução do azul de metileno (0,01M, ou seja, $10.000 \mu\text{mol.L}^{-1}$), houve a necessidade de fazer a diluição das amostras para analisar no espectrofotômetro, para que a concentração ficasse dentro das concentrações da curva de calibração (abaixo de $60 \mu\text{mol.L}^{-1}$). Assim, para cada ponto foi retirada uma alíquota de 10 ou 20 μL da solução e diluído em 3 mL de água, resultado em uma diluição de 301 ou 151 vezes. As diluições foram realizadas diretamente na cubeta de quartzo do espectrofotômetro.

A quantidade de azul de metileno adsorvida pelas esferas de carragena foi calculada para cada tempo e os modelos de Pseudo-Primeira Ordem e pelo modelo de Pseudo-Segunda Ordem foram ajustados pelos pontos experimentais. A regressão não-linear foi realizada no software Origin.

3.3.2 Isotermas de Adsorção

Para obter a isoterma de adsorção do azul de metileno sobre as esferas de carragena foram preparadas 8 soluções com diferentes volumes da solução de 0,01 M do azul de metileno. Foram adicionados 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125, 0,0625 mL da solução 0,01 M do azul de

metileno, o que levou às seguintes concentrações das soluções: 300, 150, 75, 38, 19, 9, 5 e 2 mg.L⁻¹, respectivamente; em diferentes Erlenmeyers e completado o volume com água destilada até 100 mL. Em cada Erlenmeyer foi adicionado 5 g de esferas de carragena. Assim, a concentração foi 50g/L.

Assim como no teste cinético, as amostras ficaram com o pH de 6,8 e à temperatura ambiente de 23 °C. A solução não foi agitada, permanecendo estática durante todo o processo de adsorção, por 48 h.

A quantidade de azul de metileno adsorvida pelas esferas de carragena foi calculada e os pontos experimentais foram ajustados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich. A regressão não-linear foi realizada no software Origin.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Preparo das esferas de carragena

As esferas de carragena preparadas pelo método do Sankalia (2006) foram formadas com eficiência, apesar de serem observadas algumas dificuldades no método, que foram sanadas pela persistência e a pela repetição da prática experimental.

Uma dificuldade observada foi que o gel se solidifica no béquer, ou mesmo na pipeta, se a temperatura da solução ficar abaixo de 50 °C, portanto, a solução deve ficar em torno de 55°C para se realizar o gotejamento na solução de KCl.

Outra causa de problemas, é o aumento da temperatura da solução de KCl, pois, à medida que se avança o gotejamento da solução de carragena, as esferas não se formam adequadamente. O gel formado fica em formato plano. Assim o gotejamento deve ser pausado, para resfriar a solução e recomeçar o processo. Além disso, o formato mais esférico só é alcançado quando há a menor distância possível entre a ponta da pipeta e superfície da solução de KCl, em distâncias maiores o formato obtido é de gota. A Figura 6 apresenta uma foto das esferas de carragena sintetizadas.

Figura 6. Foto das esferas de carragena sintetizadas.



Sobre o rendimento das esferas era esperado que ao final da síntese fosse obtida uma massa em torno de 100 g, pois havia sido feita a solução com 1 g de carragena para 100 mL de

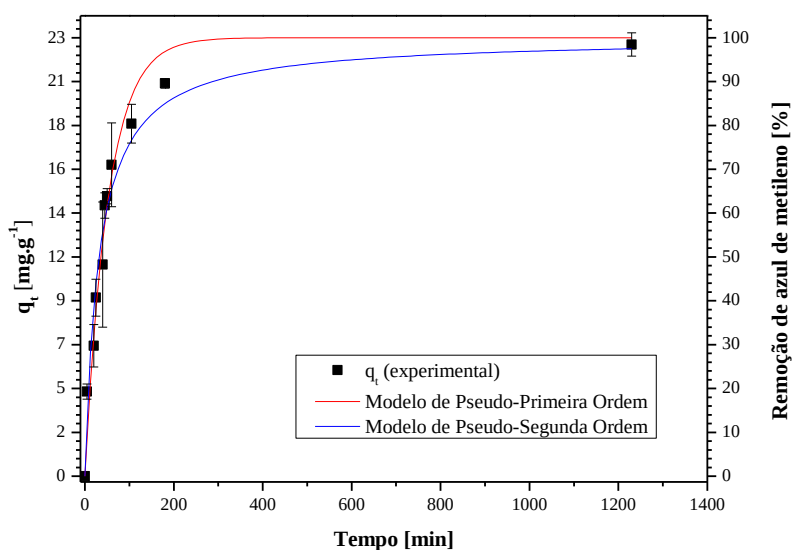
água. Entretanto, a massa obtida foi de 57,5 g. O que pode ter ocorrido é ao gotejar a solução de água e carragena na solução de KCl, a esfera formada perde água por osmose para a solução super concentrada de sal ($0,848 \text{ mol.L}^{-1}$), o que é evidenciado pela diminuição do seu volume. Além disso, a Figura 1 mostra que quando é formado o gel agregado, os íons de K^+ são incorporados ao polímero formado, compensando a carga dos grupos ésteres sulfatos (OSO_3^-) da estrutura da carragena.

Assim, foi possível calcular o rendimento da síntese das esfera em 56,9% (57,5 g de esferas/101 g de solução); e também calcular a massa de 0,017 g carragena por g de esfera. Ou seja, esfera de carragena é composta de 1,7% de carragena e 98,3% de água.

4.2 Cinética de adsorção

Para estudar a cinética de adsorção do corante azul de metileno nas esferas de carragena, foi realizado um experimento para analisar a taxa de adsorção ao longo do tempo e obter o modelo cinético mais adequado ao processo. A Figura 7 apresenta os pontos experimentais da capacidade de adsorção no tempo t (q_t), que relaciona as quantidades do azul de metileno (em mg) adsorvidas por grama de esferas de carragena ao longo do tempo, com seus respectivos desvios padrões; e também a porcentagem de remoção do azul de metileno. A Figura 7 também apresenta os modelos de regressão de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.

Figura 7. Cinética de adsorção do azul de metileno na esfera de carragena, à 23°C e pH de 6,8; e os modelos de regressão de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.



Os ajustes dos modelos não-lineares de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem foram feitos de acordo com as Equações 2 e 5, respectivamente. Os resultados das constantes de regressão dos modelos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem da cinética da adsorção do azul de metileno na esfera de carragena a 23°C em pH de 6,8.

Amostra	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem			
	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	$q_{e(Real)}$ (mg.g ⁻¹)
Esferas de carragena	23	0,0191	0,97162	23	0,00136	0,97183	23

Conforme verificado pela Tabela 1, ambos modelos apresentaram valores próximos de R^2 , porém o modelo de Pseudo-Segunda Ordem apresentou o R^2 ligeiramente maior. Os valores de q_e (capacidade de adsorção no equilíbrio) em ambos modelos foram o mesmo do valor do q_e experimental, de 23 mg.g⁻¹.

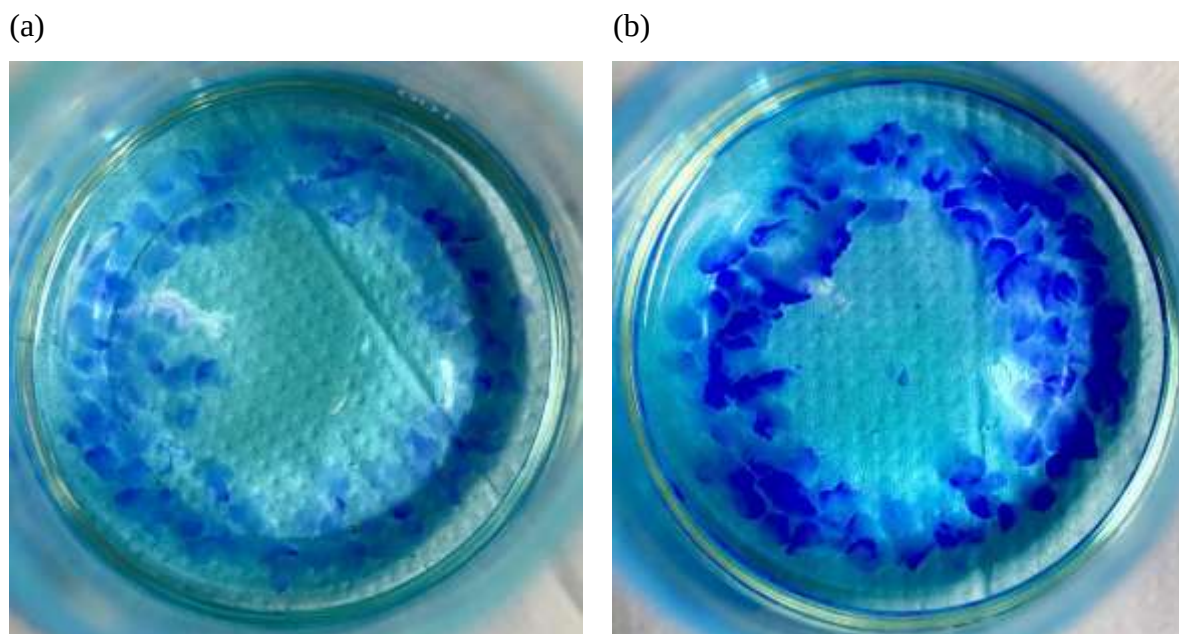
Outro fator importante que influencia a taxa de adsorção é o tempo de contato. A Figura 7 mostra que no tempo de contato de 3 h, foi possível remover 91% da quantidade máxima de corante presente na solução. No equilíbrio é atingida a saturação dos sítios disponíveis para a adsorção, após várias horas, segundo o modelo de Pseudo-Segunda Ordem.

Uma observação experimental que pode explicar esse longo tempo para se atingir o equilíbrio é que a adsorção ocorre inicialmente na superfície da esfera de carragena, consequentemente, para que mais corante consiga encontrar novos sítios de adsorção é necessário que ocorra uma difusão da solução do corante entre o gel agregado que forma a esfera de carragena. A Figura 8 apresenta as fotos de um ensaio no qual é possível verificar que uma maior concentração de corante está presente na superfície da esfera em pontos específicos, ou seja, a adsorção é superficial e mais localizada nos defeitos das esfera, provavelmente nos locais onde se encontram expostos mais grupos sulfato.

Considerando que o Modelo de Pseudo-Primeira Ordem também consegue descrever o comportamento dos dados experimentais obtidos, é possível observar, pelo Figura 7 este modelo prevê que o equilíbrio é atingindo em bem menores tempos, comparados com o Modelo de Pseudo-Segunda Ordem. Para o Modelo de Pseudo-Primeira Ordem 99% do corante é

adsorvido no tempo de 4 h. Segundo Oliveira (2016), a equação do Modelo de Pseudo-Primeira Ordem, possui as mesmas considerações da mostrada ao Modelo de Pseudo-Segunda Ordem, porém a relação entre a velocidade e o número de sítios é de primeira ordem.

Figura 8. Fotos das esferas de carragena durante o processo de adsorção com soluções diluídas de azul de metileno com (a) $8 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e com (b) $16 \mu\text{mol.L}^{-1}$, após 48 h.



Observações semelhantes foram feitas por Wijeratne e colaboradores (2013), no qual eles explicaram que a adsorção de corante em compostos de carragena ocorre em grande parte na superfície do material, porque há maior número de sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, e sítios de adsorvato ativos, no interior do material, ainda se encontram vagos. Quando os compostos de carragena são adicionados à solução de corante, os locais ativos do adsorvato são deslocados para locais ativos do adsorvente, de modo que ocorre uma rápida adsorção. Mas com o tempo, os sítios adsorventes tornam-se parcialmente saturados e, como resultado, a taxa de adsorção atinge o equilíbrio (MELO *et al.*, 2013).

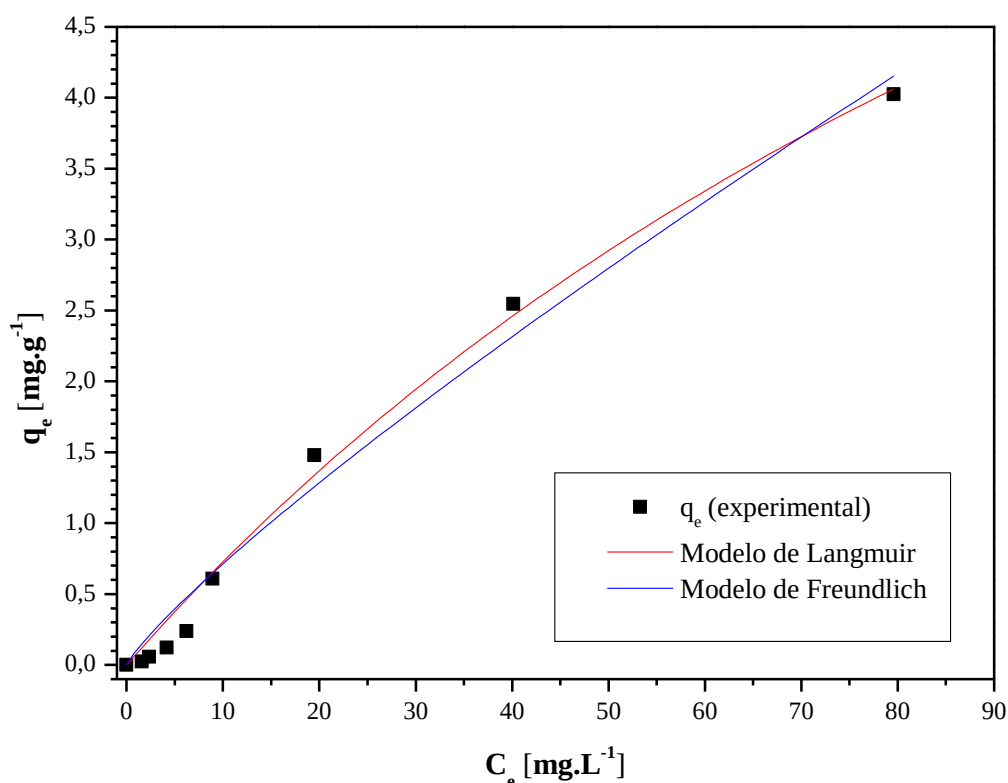
Segundo Sharma e colaboradores (2022), ao considerar a influência da concentração inicial do poluente na capacidade de adsorção, pode-se observar que a capacidade de adsorção aumenta rapidamente com o aumento da concentração inicial do poluente devido à alta força motriz de transferência de massa e uma grande quantidade de sítios de ligação ativos vagos. Em seguida, atinge gradualmente um platô devido à saturação dos locais de adsorção na superfície do adsorvente.

Um menor tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio denota que maiores volumes de efluentes contaminados podem ser tratado em cada intervalo de tempo, refinando assim a eficiência de remoção e diminuindo o custo total do sistema de tratamento de água. Considerando a tendência geral, devido à disponibilidade de numerosos sítios de ligação ativos no período inicial de contato, a capacidade de adsorção aumenta, mas como o número de sítios ativos permanece o mesmo para qualquer experimento em particular, a capacidade de adsorção diminui gradualmente após um determinado período de tempo e depois atinge o equilíbrio (SHARMA *et al.*, 2022).

4.3 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção do azul de metileno nas esferas de carragena foi realizada experimentalmente com o objetivo de verificar a efetividade do processo de adsorção. A Figura 9 apresenta os pontos experimentais obtidos e também os dois modelos de regressão utilizados, o Modelo de Langmuir e o Modelo de Freundlich.

Figura 9. Isoterma de adsorção do azul de metileno nas esferas de carragena, à 23°C e pH de 6,8; e os modelos de regressão de Langmuir e de Freundlich.



Pela análise do perfil dos pontos experimentais, é possível verificar que a adsorção possui um perfil favorável, já que a isoterma apresenta uma forma ligeiramente convexa, o que indica que a massa do adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio.

Os ajustes dos modelos não-lineares de Langmuir e de Freundlich foram feitos de acordo com as Equações 8 e 11, respectivamente. Os resultados das constantes de regressão dos modelos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir do ajuste de modelos de isotermas aos dados experimentais

Modelo	Langmuir	Freundlich
Parâmetros	$Q_{\max} = 11,93 \text{ mg.g}^{-1}$	$n = 1,17758$
	$K_L = 6,49 \times 10^{-3} \text{ L.mg}^{-1}$	$K_f = 0,101 \text{ mg}^{1-(1/n)}.\text{g}^{-1}.\text{L}^{1/n}$
R²	0,98994	0,98147

Conforme observado pela Tabela 2, o Modelo de Langmuir levou um melhor ajuste dos dados experimentais com um R^2 de 0,98994. Conforme dito anteriormente esse modelo sugere que adsorção ocorre em sítios específicos e que cada sítio é responsável de adsorção de uma única molécula de adsorvato.

A capacidade máxima de adsorção, prevista pelo modelo de Langmuir, foi de $11,93 \text{ mg.g}^{-1}$, quando se utilizou soluções diluídas, com concentrações menores que 300 mg.L^{-1} . Entretanto, foi verificado pelo teste de cinética, que quando é utilizada uma solução mais concentrada de corante, no caso de $0,01\text{M}$ ($10.000 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$ ou 3.200 mg.L^{-1}) a capacidade máxima de adsorção sobe para 23 mg.g^{-1} . Isso ocorre, provavelmente devido à maior difusão corante na matriz polimérica do carragena.

Além, disso foi realizado o cálculo do fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L), que mede o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, dado pela Equação 10. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) em função das concentrações utilizadas no cálculo da isoterma.

Concentração inicial real	R_L
[mg.L⁻¹]	[-]
2,8	0,982
5,3	0,967
10,3	0,938
18,2	0,894
39,3	0,797
93,4	0,623
167,4	0,479
280,8	0,354

Conforme pode ser observado pela Tabela 3, os valores de R_L ficam menores que 1 para todas as soluções utilizadas, neste caso, é possível afirmar que o adsorvato prefere a fase sólida (a esfera de carragena) à líquida, portanto, a adsorção é favorável, conforme foi analisado também pelo perfil dos pontos experimentais, que apresentaram uma forma convexa.

5 CONCLUSÕES

O método de síntese utilizado para formação das esferas de carragena foi eficiente, entretanto, algumas modificações na forma de preparo tiveram que ser adaptadas, para se chegar à um formato mais esférico desejado. O rendimento das esferas foi de 56,9%, pois as esferas são desidratadas devido à osmose causada pela alta concentração de KCl da solução de descanso. Portanto, foi possível calcular a composição da esfera, elas são compostas de 1,7% de carragena e 98,3% de água.

A cinética de adsorção mostra que valores próximos ao equilíbrio ocorreram entre 3 e 4 h com uma capacidade de adsorção máxima de 23 mg.g^{-1} , quando se utiliza uma solução muito concentrada. Nesse experimento foi utilizada uma solução de 0,01M (3.200 mg.L^{-1}). Foram realizadas regressões não-linear para ajustar os modelos Pseudo-Primeira Ordem e de Pseudo-Segunda Ordem. Ambos modelos se mostram capazes de descrever o comportamento dos pontos experimentais. O modelo de Pseudo-Primeira Ordem, provavelmente descreve melhor o comportamento da adsorção da superfície da esfera, pois nesse modelo, 99% do corante é adsorvido no tempo de 4 h, e após a saturação dos sítios de adsorção a adsorção ocorre lentamente, devido à dificuldade da difusão do corante para sítios mais internos da rede polimérica da esfera. O modelo de Pseudo-Segunda Ordem faz a modelagem prevendo uma menor velocidade de adsorção, pois em 3 h o adsorvente consegue atingir apenas 91% da quantidade máxima de adsorção do corante. Apesar da menor velocidade de adsorção, o modelo chega à uma capacidade de adsorção de 23 mg.g^{-1} , assim como o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, valor também evidenciado experimentalmente.

A isoterma de adsorção do azul de metileno nas esferas de carragena foi realizada utilizando soluções mais diluídas que no teste cinético. Neste teste foram utilizadas soluções concentrações menores que 300 mg.L^{-1} . O perfil convexo da isoterma de adsorção, quanto os valores calculados para o fator de separação (R_L), indicam que a adsorção do azul de metileno é favorável na esfera de carragena, ou seja, que massa do azul de metileno retida por unidade de massa da esfera de carragena é alta para uma baixa concentração da solução de equilíbrio.

Assim, considerando os valores alcançados, neste testes preliminares, para a adsorção do azul de metileno sobre as esferas de carragena, é possível considerar esse biopolímero é adequado para tratamento dos efluentes contaminados com o corantes de azul de metileno, nas condições empregadas nos experimentos. Entretanto, novos ensaios devem ser executados

para validar tais expectativas, o que leva à abertura de uma nova linha de pesquisa por parte do docente de Engenharia Química e futuro bacharel em Engenharia de Bioprocessos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros são apontados os seguintes experimentos:

- A construção uma nova isoterma de adsorção, utilizando soluções com maiores concentrações de corante;
- Realizar caracterizações da esfera, como o PCZ e, após a adsorção, levar o material para a análise de FTIR, para verificar as ligações do corante com os sítios de ligação do adsorvente.
- Estudo da isoterma de adsorção com soluções mais diluídas;
- Fazer os testes de adsorção em um sistema contínuo;
- Utilizar efluentes reais contaminados com corantes;
- Variar o pH das soluções.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A., MOHD-SETAPAR, S.H., CHUONG, C.S., KHATOON, A., WANI, W.A., KUMAR, R., RAFATULLAH, M., **Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater**. RSC Adv. V. 5, p. 30801–30818, 2015.
- AL-MAMUN, M., KADER, S., ISLAM, M., KHAN, M., **Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: a review**. J. Environ. Chem. Eng. 7, 103248. 2019.
- ALTENOR, S; CARENE, B; EMMANUEL, E; LAMBERT, J; EHRHARDT, J; GASPARD, S. **Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation**. Journal of Hazardous Materials. Ed.165 p.1029–1039. 2009.
- BALDEZ, E. E.; ROBAINA, N. F.; CASSELA, R. J., **Remoção de rodamina B de Efluentes Industriais Empregando Espumas de Poliuretano**. Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2008.
- BARROS, A. C. R., **Avaliação e caracterização dos adsorventes carvão ativado e argila bentonita na remoção do inibidor fermentativo furfural**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Engenharia Química. Universidade Federal da Paraíba-UEPB. João Pessoa – PB, 2017.
- BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M., WITEK-KROWIAK, A., **Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification—A review**. Chem. Eng. J. V. 270, p. 244–271, 2015.
- CHAUDHRY, F., MALIK, M., **Factors affecting water pollution: a review**. J. Ecosyst. Ecography. V. 7, 2017.
- CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na remoção de poluentes**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

- CUNHA, B. S., **Utilização de biossorventes alternativos na remoção de corantes têxteis**. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Ambiental) - Diretoria de Graduação e Educação Profissional, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 63p., 2014.
- DALARI, B. L. S. K., **Aplicação de líquido iônico à base de fosfônio para remoção de corantes reativos**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, 2016.
- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A., **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso**. Química Nova, v. 28, p. 433-437, 2005.
- DAMASIO, F. Q., **Remoção de diclofenaco do meio aquoso utilizando sementes de Moringa oleífera**. 104f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.
- DELLE-SITE, A. **Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants**. A review. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 30, p. 187-439, 2001.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. **Remoção do corante azul brilhante, amarelo crepúsculo, e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudo de equilíbrio e termodinâmica**. Quim. Nova, v. 34, No. 7, p.1193-1199, 2011.
- ERDOGAN, S. Y.; ONAL, C.; BASAR, C.S.; ERDEMOGLU, S.B.; OZDEMIR, Ç.S.; KOSEOGLU, E.G.; IÇDUYGU, G. **Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation**. Applied Surface Science, v. 252, p. 1324-1331, 2005.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 2-10, 2010.
- GELYMAR, **Carrageenan Properties**. Disponível em: <www.gelymar.com>. Acesso em: 20 nov 2020.
- GOMATHI, E., RATHIKA, G., SANTHINI, E., **Physico-chemical parameters of textile dyeing effluent and its impacts with case study**. Int. J. 2017.

- GUIMARÃES, V. G.; **Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não-idênticas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Estadual de Maringá. 2016
- HEMA, M.; ARIVOLI, S., **Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low-cost carbon**. International Journal of Physical Sciences V. 2 (1), p. 010-017, 2007.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HU, Z.; SRINIVASAN, M.P., **Mesoporous high-surface-area activated carbon**. Microporous and Mesoporous Materials. V. 43 (3), p. 267–275, 2001.
- IMESON, A., **Carrageenan**. In: Handbook of Hydrocolloids, p. 87–102, 2000.
- KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2004
- KRISHNAN, K. Anoop; ANIRUDHAN, T. S., **Uptake of Heavy Metals in Batch Systems by Sulfurized Steam Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse Pith**. Industrial & Engineering Chemistry Research, [s.l.], v. 41, n. 20, p.5085-5093, American Chemical Society (ACS), 2002.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N., **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25(1), 2002.
- LI, Y., WANG, S., SHEN, Z., LI, X., ZHOU, Q., SUN, Y., WANG, T., LIU, Y., GAO, Q., **Gradient adsorption of methylene blue and crystal violet onto compound microporous silica from aqueous medium**. ACS Omega 5, p. 28382–28392, 2020.
- LIMA, I.S; RIBEIRO, E. S.; AIROLD, C. **O Emprego de Quitosana Quimicamente Modificada com Anidrido Succínico Na Adsorção de Azul de Metileno**. Artigo. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- LIU, S., LI, L., **Recoverable and self-healing double network hydrogel based on κ -carrageenan**. ACS Appl. Mater. Interfaces V. 8, p.29749–29758. 2016.

- MARÍN, S. L. A.; ROCHA, R. D. C.; LIMA, V. A, **Caracterização físico-química de bagaço de maçã para sua posterior utilização como adsorvente**. Synergismus scyentifica UTFPR, v. 10, n. 01, 2015.
- MASHKOOR, F., NASAR, A., **Carbon nanotube-based adsorbents for the removal of dyes from waters: a review**. Environ. Chem. Lett. V. 1-25, 2020.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International. 6^{ed}, 1168p., 2004.
- McCANDLESS, E.L., WEST, J.A., GUIRY, M.D., **Carrageenan patterns in the Gigartinaceae**. Biochem. Systemat. Ecol. V. 11, p. 175–182, 1983.
- MELO, D.Q., NETO, V.O., OLIVEIRA, J.T., BARROS, A.L., GOMES, E.C., RAULINO, G.S., LONGUINOTTI, E., NASCIMENTO, R.F., **Adsorption equilibria of Cu²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica spheres**. J. Chem. Eng. Data. v. 58, p. 798–806. 2013.
- 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; LIMA, A. C. A; VIDAL, C. B; MELO, D. Q; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária. Estudos da Pós- Graduação. 256p. Fortaleza, 2014.
- NEUMANN, M. G; GESSNER, F; CIONE A. P. P; SARTORI A. R; CAVALHEIRO, S. C. C. (2000), **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**. Química Nova, 23, 818-824.
- OLIVEIRA, M. F., **Avaliação da utilização de cinzas de bagaço de cana na remoção dos corantes turquesa reativo qg 125% e amarelo reativo bf-3r 200% em soluções aquosas**. Dissertação de Mestrado. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO. 2016.
- QUESADA, H.B., BAPTISTA, A.T.A., CUSIOLI, L.F., SEIBERT, D., DE OLIVEIRA BEZERRA, C., BERGAMASCO, R., **Surface water pollution by pharmaceuticals and**

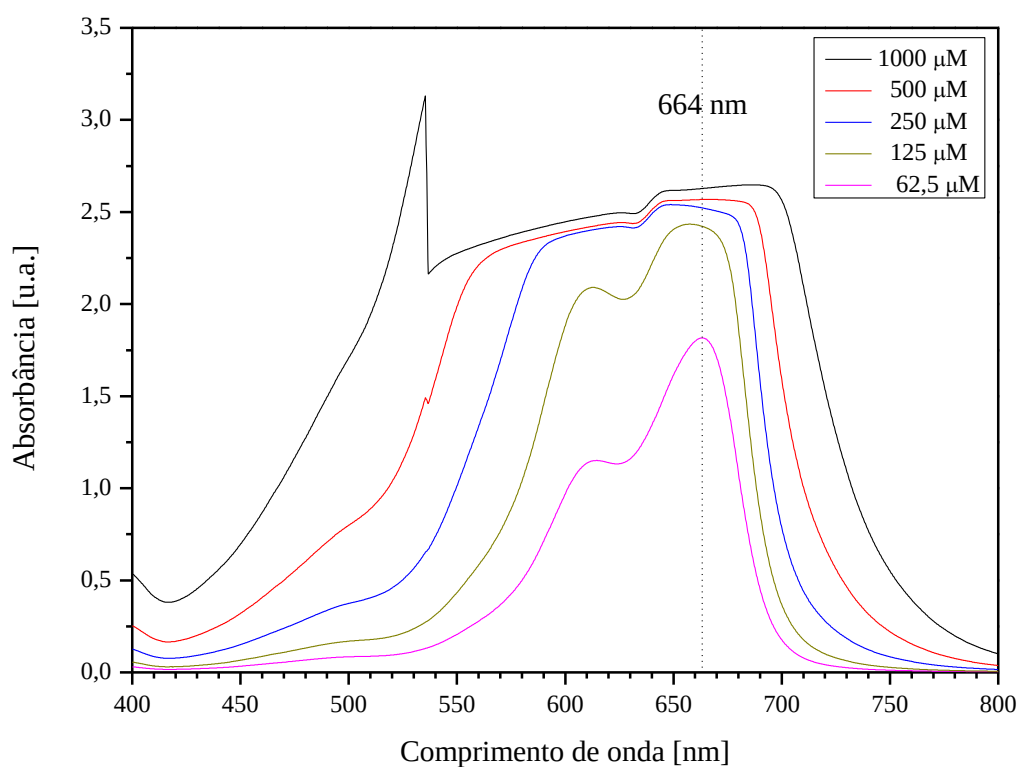
- an alternative of removal by low-cost adsorbents: a review.** Chemosphere 222, 766–780. 2019.
- RUDOLPH, B., **Seaweed Products: Red Algae of Economic Significance**, Marine and Freshwater Products Handbook, pp. 515–529. 2000.
- SAJID, M., NAZAL, M.K., BAIG, N., OSMAN, A.M., **Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers-based adsorbents: a critical review.** Separ. Purif. Technol. V.191, p.400–423. 2018.
- SANKALIA, M. G.; MASHRU, R. C.; SANKALIA, J. M.; SUTARIYA, V. B., **Stability improvement of alpha-amylase entrapped in kappa-carrageenan beads: physicochemical characterization and optimization using composite index.** International. Journal of Pharmaceutical Sciences. V. 312, p.1–14, 2006.
- SARMA, G., GUPTA, S.S., BHATTACHARYYA, K., **Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study.** SN Appl. Sci. v. 1, p.211, 2019.
- SHARMA, G.; KHOSLA, A.; KUMAR, A.; KAUSHAL, N.; SHARMA, S.; NAUSHAD, M.; VO, D. N.; IQBAL, J.; STADLER, F. J., **A comprehensive review on the removal of noxious pollutants using carrageenan based advanced adsorbents.** Chemosphere, v. 289, 2022.
- SHEN, X., HUANG, P., LI, F., WANG, X., YUAN, T., SUN, R., **Compressive alginate sponge derived from seaweed biomass resources for methylene blue removal from wastewater.** Polymers. V. 11, p. 961, 2019.
- SOMASUNDARAN, P., **Encyclopedia of surface and colloid science.** Taylor and Francis Group, LLC, 2006.
- WIJERATNE, S., BRUENING, M. L., BAKER, G. L., **Layer-by-layer assembly of thick, Cu²⁺ - chelating films.** Langmuir. V. 29, p. 12720–12729, 2013.
- WONG, K. F., CRAIGIE, J. S., **Sulfohydrolase activity and carrageenan biosynthesis in Chondrus crispus (Rhodophyceae).** Plant Physiol. V. 61, p. 663–666, 1978.
- ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H., **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** Ed. Cultura Acadêmica, São Paulo-SP, 2016.
- ZOLLINGER, H., **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments.** 2^a ed. Nova York: VCH, 1991.

APÊNDICES

Apêndice A – Preparo das soluções do corante azul de metileno – Curva analítica de calibração

A Figura 10 apresenta as varreduras das soluções de azul de metileno de diversas concentrações no espectrofotômetro UV-Vis para determinar o pico de maior absorbância.

Figura 10. Varreduras das soluções de azul de metileno de diversas concentrações no espectrofotômetro UV-Vis.



Foi observado pela Figura 10 que o pico de maior absorvância para o azul de metileno encontra-se no comprimento de onda de 664 nm. Este foi o comprimento de ondas foi fixado para a realização de todas análises posteriores.

A Tabela 4 apresenta as absorvâncias no comprimento de onda 664 nm para soluções com maiores diluições do azul de metileno, as qual seguem a linearidade entre as concentrações e a absorvância. A Figura 11 apresenta a curva de calibração do azul de metileno e a regressão linear da média dos pontos experimentais, que foram realizados em duplicata.

Tabela 4. Absorbâncias no comprimento de onda 664 nm para soluções do azul de metileno.

Concentração da solução de azul de metileno [μM]	Absorbância no comprimento de onda de 664 nm [u.a.]		
	Amostra 1	Amostra 2	Média
62,500	1,814	1,774	1,794
31,250	1,024	0,962	0,993
15,625	0,530	0,461	0,4955
7,813	0,265	0,194	0,230
3,906	0,132	0,097	0,114
0	0	0	0

Figura 11. Curva de calibração do azul de metileno a 664 nm e a sua regressão linear.