

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

JOSÉ MANOEL COUTO DA FEIRA

**MODIFICAÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO POR SONOQUÍMICA PARA USO
COMO ELETRÓLITO EM REMOÇÃO DE CORANTES**

PORTO ALEGRE

2017

JOSÉ MANOEL COUTO DA FEIRA

**MODIFICAÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO POR SONOQUÍMICA PARA USO
COMO ELETRÓLITO EM REMOÇÃO DE CORANTES**

**Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Rio Grande
do Sul, como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.**

**Área de concentração: Ciência e
Tecnologia dos Materiais**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

PORTO ALEGRE

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Dra. Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dra. Carla Schwengber Ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Dr. Afonso Reguly

da Feira, José Manoel Couto
Modificação de alginato de sódio por sonoquímica
para uso como eletrólito em remoção de corantes /
José Manoel Couto da Feira. -- 2017.
102 f.
Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo
Forte.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Acrilamida. 2. Alginato de sódio. 3. Adsorção.
4. Ultrassom. I. Forte, Profa. Dra. Maria Madalena de
Camargo, orient. II. Título.

JOSÉ MANOEL COUTO DA FEIRA

**MODIFICAÇÃO DE ALGINATO DE SÓDIO POR SONOQUÍMICA PARA USO
COMO ELETRÓLITO EM REMOÇÃO DE CORANTES**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira – UFRGS/IQ - Porto Alegre/RS

Dra. Jalma Maria Klein – UCS/Instituto de Materiais Cerâmicos - Caxias do Sul/RS

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – UFRGS/PPGEM - Porto Alegre/RS

*“Um dia pretendo tentar descobrir porque é mais forte quem sabe mentir
não quero lembrar que eu minto também”.*

Renato Russo

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, pelas oportunidades que me concedeu até hoje, por me dar forças para enfrentar as dificuldades e sempre me guiar para o melhor caminho.

A Jesus, autor da vida, e principal guia deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro agradecimento faço em especial a Deus que nos concede a vida e me deu saúde e força para vencer mais esta etapa, sem jamais me abandonar, me propiciando dentre tantos outros acontecimentos a realização deste trabalho.

A minha mãe Marisa (in memoriam) com todo meu amor e gratidão, por tudo que fizeste por mim ao longo de minha vida. Desejo poder ter sido merecedor do esforço dedicado por você em todos os aspectos, especialmente quanto ao caminho da honestidade, persistência e minha formação.

A todas as pessoas que contribuíram de certa forma, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À prof^a. Dr^a. Maria Madalena de Camargo Forte pela orientação, o meu muito obrigado.

À Dr^a Jalma Klein, pela ajuda e parceria durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, Franciéli, Alessandra, Larissa, Claudia, Mauro, Cristiane, Eliane, Rafael, Betina, Marcelle, André, Marcela, Jeanne, Bianca, Micheli, Elaine, Jalma, Álvaro, Vicente, Maikson e Vanessa, pelo apoio, ajuda, companheirismo e alegre convivência. A Micheli pela realização de análises.

Ao grupo do Laboratório de Dinâmica Molecular e Instrumentação do Instituto de Química da UFRGS, em especial à Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira, José Daniel e Rafaela Marques Rodrigues pela ajuda e apoio nas análises de espectroscopia de espalhamento de luz e Potencial Zeta.

Ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da UFRGS na pessoa do prof. Dr. Jorge Rubio e do Doutorando André Camargo de Azevedo, pelo acesso e permissão de uso do pHmetro.

Ao Laboratório LACOR da Escola de Engenharia da UFRGS em nome da prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira, prof^a. Dr^a. Andréa Moura Bernardes e do Doutorando Alexandre Giacobbo pelo acesso e ajuda no uso do UV-Visible Spectrophotometer.

À CAPES pela bolsa e ao CNPq pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Ao GRÊMIO DE FOOTBALL PORTO ALEGRENSE, umas das grandes paixões da minha vida, pelos momentos de descontração e alegria durante o meu doutorado.

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS E ANAIS DE CONGRESSOS

Artigos em Periódicos:

Da Feira, J. M. C., Klein, J. M., & Forte, M. M. C. Ultrasound-assisted synthesis of polyacrylamide-grafted sodium alginate and its application in dye removal. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 28, n. 2, p. 139-146, 2018.

Artigos em Congressos:

José Manoel Couto da Feira, Jalma Maria Klein, Paula Leal dos Santos, Maria Madalena de Camargo Forte; Reação de esterificação do alginato de sódio através do método iniciado por micro-ondas. 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Joinville, Novembro 2012 (*Trabalho completo*).

José Manoel Couto da Feira, Jalma Maria Klein, Vanessa Silva de Lima, Maria Madalena de Camargo Forte; Avaliação da reação de esterificação do alginato de sódio através do método iniciado por micro-ondas. 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Florianópolis, Setembro 2013 (*Trabalho completo*).

José Manoel Couto da Feira, Jalma Maria Klein, Maria Madalena de Camargo Forte; Chemical modification of sodium alginate with polyacrylamide by ultrasound assisted method. 2nd International Conference on Bio-based Polymers and Composites, Visegrád, Hungary, August 2014 (Resumo expandido).

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo e adequação de uma metodologia para a preparação de polímero polieletrólito a partir de alginato de sódio, visando à obtenção de um floculante para tratamento de efluentes corados por processo de adsorção. Foi estudada uma rota para a produção de compostos baseados em alginato de sódio modificados através da reação de graftização com acrilamida por sonoquímica para a produção de polímero eletrólito. Para a modificação química do alginato de sódio foi feita uma reação de graftização com acrilamida catalisada por persulfato de amônio, via método assistido por ultrassom para obtenção de um copolímero graftizado. As reações de graftização dos compostos modificados foram acompanhadas por espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , e os produtos obtidos foram caracterizados quanto a viscosidade intrínseca, eficiência de descoloração, capacidade de adsorção, eficiência de *grafting*, e por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de ultravioleta visível, potencial zeta e por espalhamento de luz dinâmico. Os resultados mostraram que a melhor razão molar alginato/acrilamida para a graftização do alginato foi 1:23, possibilitando uma maior eficiência de *grafting* (aproximadamente 98%) com rendimento de reação de 99,0%. Observou-se que o pH e a concentração inicial interferem no processo de adsorção do corante azul de metileno estudado. O aumento do pH e da concentração inicial do corante favoreceu um aumento na quantidade adsorvida q (mg/g) e na eficiência de descoloração do corante azul de metileno. Os resultados revelaram uma quantidade máxima adsorvida (q) igual a 69,13 (mg/g) e %ED igual a 99,3 para o corante azul de metileno a 25°C. A eficiência de descoloração nas razões molares (alginato de sódio:poliacrilamida) de 1:6, 1:11 e 1:23 ficou em torno de 100% e a capacidade de adsorção q (mg/g) = 69 (mg de corante adsorvido por gramas de adsorvente).

ABSTRACT

The present work aims to study an appropriate methodology for the preparation of a polyelectrolyte polymer from sodium alginate in order to obtain a flocculant to be used for coloured wastewater treatment by adsorption. A route has been studied for the production of modified sodium alginate compounds by grafting reaction of alginate with acrylamide using sonochemistry for the production of the polymer electrolyte. Sodium alginate was chemically modified using ammonium persulfate-catalyzed grafting reaction with acrylamide, assisted with ultrasound. The compound modifications were monitored by infrared spectroscopy, ¹³-carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy, and the synthesized products were characterized by means of intrinsic viscosity, efficiency of decolorization, adsorption capacity, grafting efficiency, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, visible ultraviolet spectroscopy, zeta potential and dynamic light scattering. The results showed that the best alginate/acrylamide molar ratio for the grafting reaction of alginate was 1:23, enabling a greater efficiency of grafting (approximately 98%) with a reaction yield of 99.0%. It was observed that the pH and the initial concentration interfere in adsorption process of the studied methylene blue dye. The increase of pH and the initial concentration of dye favored an increase in the adsorbed amount q (mg/g) and the efficiency of methylene blue dye decolorization. The results showed a maximum adsorption (q) equals to 69.13 (mg / g) and %DE equals to 99.3 for the methylene blue dye at 25 °C. The efficiencies of decolorization using molar ratios of 1:6, 1:11 and 1:23 (sodium alginate: polyacrylamide) were around 100% and the adsorption capacity q (mg/g) = 69 (mg of dye adsorbed per gram adsorbent).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de corante direto (I corante vermelho congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos [41].	23
Figura 2: Estrutura molecular do corante ácido violeta [42].	23
Figura 3: Estrutura química do azul de metileno [61].	27
Figura 4: Estrutura dos blocos homopoliméricos M- e G- e dos blocos heteropoliméricos MG-, que constituem a molécula de alginato. Em (A) tem-se uma sequencia M—M, em (B) uma sequencia G—G e em (C) uma sequencia M—G—M [78].	31
Figura 5: Processo de adsorção do corante azul de metileno em suspensão de grafeno esfoliada com SDS em função do tempo [155].	40
Figura 6: Esquema figurativo da adsorção de poluentes por hidrogel superadsorvente [180].	45
Figura 7: Efeito do pH da solução na adsorção de azul de metileno em folhas de pinho [35].	46
Figura 8: Efeito da concentração inicial da solução de corante azul de metileno no processo de adsorção do corante [181].	46
Figura 9: Curva de Temperatura x tempo com ajuste polinomial de 6ª ordem para determinação da potência acústica.	50
Figura 10: Ultrassom utilizado na reação de grafting do alginato de sódio.	52
Figura 11: Fluxograma da obtenção de alginato graftizado com acrilamida.	53
Figura 12: Imagem do pó do copolímero de alginato obtido neste trabalho.	53
Figura 13: Esquema do processo de adsorção usado para remover o corante azul de metileno em solução.	59
Figura 14: Curva de calibração das soluções de azul de metileno a 650 nm.	60
Figura 15: Espectros de FTIR do alginato de sódio (SAG), da acrilamida (AC), poli(acrilamida) (PAM) e do copolímero graftizado obtido (SAG-g-PAM ¹¹).	62
Figura 16: Mecanismo da reação de grafting das unidades D-glicopiranosil das moléculas do polímero SAG com acrilamida.	63
Figura 17: Curvas de TGA de perda de massa (a) e da derivada de perda de massa (b) do alginato de sódio (SAG), poli(acrilamida) (PAM) e do copolímero (SAG-g-PAM ¹¹) graftizado.	64

Figura 18: Micrografias de MEV do alginato de sódio (a), acrilamida (b), poliacrilamida (c) e SAG-g-PAM obtido com r.m. SAG/AM 1:11 (d).....	67
Figura 19: Espectro de RMN ¹³ C do SAG (a), AC (b), PAM (c) e SAG-g-PAM ¹¹ (d).	68
Figura 20: Ilustração esquemática da adsorção do corante azul de metileno (AM) pelo copolímero SAG-g-PAM.	76
Figura 21: Percentual de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa a temperatura ambiente em função do pH inicial [AM] = 2,2 X 10 ⁻⁶ mmol L ⁻¹ ; [SAG-g-PAM ¹¹] = 500 mg L ⁻¹	78
Figura 22: Capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo copolímero SAG-g-PAM ¹¹ , em função do pH [AM] = 2,2 X 10 ⁻⁶ mmol L ⁻¹ ; [SAG-g-PAM ¹¹] = 500 mg L ⁻¹	79
Figura 23: Efeito da concentração inicial da solução no processo de remoção de cor.	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Efeito do pH da solução na adsorção de corantes por diferentes adsorventes [159].....	42
Tabela 2: Valores de temperatura e do tempo obtidos através do método calorimétrico assistido por Ultrassom para obtenção da Potência Ultrassônica.	50
Tabela 3: Valores obtidos do polinômio de 6ª ordem (dT/dt) através do método calorimétrico assistido por Ultrassom para obtenção da Potência Ultrassônica.	51
Tabela 4: Dados obtidos de absorbância a 650 nm das 7 concentrações das soluções de azul de metileno mensuradas no espectrofotômetro UV-Visível...	60
Tabela 5: Temperatura de degradação, perda de massa e resíduos do SAG, PAM e copolímero graftizado SAG-g-PAM (TGA).....	65
Tabela 6: Rendimento de reação (%), eficiência de grafting (EG), viscosidade intrínseca e raio hidrodinâmico (R_h) dos copolímeros SAG-g-PAM como função da concentração de acrilamida.	71
Tabela 7: Potencial ζ de amostras do alginato de sódio (SAG) e graftizado (SAG-g-PAM ⁶) em solução aquosa de NaCl 0,1 M.....	74
Tabela 8: Eficiência de descoloração (%ED) e a capacidade de adsorção (q) dos copolímeros SAG-g-PAM em solução de corante azul de metileno (AM) a pH 10.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC	Acrilamida
Abs	Absorbância
AM	Azul de metileno
SAG	Alginato de sódio
SAG/AC	Alginato de sódio/acrilamida
SAG-g-PAM	Copolímero de Alginato de sódio/poliacrilamida
SAG-US-APS	Alginato de sódio sonicado na presença de iniciador químico
SAG-US	Alginato de sódio sonicado na ausência de iniciador químico
APS	Persulfato de amônio
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
UV-Visível	Espectrometria de UV-Visível
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
%EG	Eficiência de grafting
LS	Espalhamento de luz
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
%ED	Eficiência de descoloração
US	Ultrassom
PAM	Poliacrilamida
r.m.	Razão molar
R_h	Raio hidrodinâmico
q(mg/g)	Capacidade de adsorção
^{13}C RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
TGA	Análise termogravimétrica
ζ	Potencial Zeta
SDS	Dodecil sulfato de sódio

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
ÍNDICE DE FIGURAS	11
ÍNDICE DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	14
SUMÁRIO	15
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Corantes.....	20
2.2 Classificação dos corantes.....	22
2.3 Efeito de toxicidade dos corantes.....	25
2.4 Natureza química e física do Alginato de Sódio (SAG)	28
2.4.1 Métodos usados na modificação química do SAG	32
2.5 Aplicações do SAG modificado	35
2.6 Uso do Ultrassom como fonte de energia na modificação de polissacarídeos.....	36
2.7 Adsorventes Polieletrólitos Poliméricos.....	37
2.8 Remoção de corantes através do método de adsorção	38
3. OBJETIVOS	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 Materiais.....	48
4.2 Equipamentos	48
4.3 Modificação química do alginato por método assistido por Ultrassom	49
4.3.1 Método Calorimétrico para determinação da potência do meio	49
4.3.2 Reação de graftização do alginato de sódio com acrilamida.....	51
4.3.3 Método de purificação do copolímero SAG-g-PAM.....	53
4.4 Caracterização	54
4.4.1 Determinação da eficiência de grafting	54
4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho	54
4.4.3 Medidas da Viscosidade Intrínseca	55
4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	55
4.4.5 Análises de RMN de ¹³ C	56

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.4.7 Espalhamento de Luz.....	56
4.4.8 Potencial Zeta	57
4.4.9 Ensaios de adsorção.....	58
4.4.10 Método de análise para determinação da concentração final do corante azul de metileno.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Síntese do SAG-g-PAM assistida por energia de Ultrassom.....	61
5.2 Avaliação do potencial zeta em função da razão molar	74
5.3 Eficiência da remoção de corante azul de metileno	75
5.4 Efeito do pH e da concentração inicial da solução do corante no processo de adsorção.....	78
5.5 Considerações finais	82
6. CONCLUSÕES	84
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1. INTRODUÇÃO

A maior conscientização quanto à necessidade de preservação do meio ambiente e adoção de novas legislações tem levado a uma busca por novos produtos e processos ambientalmente corretos. Sustentabilidade, ecologia industrial e química verde são princípios que estão norteando uma nova geração de produtos e processos. O impacto do uso dos recursos naturais na fabricação de um produto e o destino final (descarte) deste tem sido considerado no seu desenvolvimento. O uso de polímeros naturais, um recurso renovável, e a biodegradabilidade ou reciclabilidade dos produtos tem se tornado um critério importante para os novos desenvolvimentos, gerando oportunidade para o surgimento de produtos de maior valor agregado [1].

Os polissacarídeos são uma classe de carboidratos macromoleculares biodegradáveis que têm sido amplamente utilizados na indústria de alimentos como agente de gelificação e na indústria farmacêutica como matriz no encapsulamento de células vivas e para sistemas de liberação controlada de drogas [2].

Polímeros biodegradáveis, assim como polissacarídeos, têm sido estudados com o objetivo de utilizá-los na substituição de materiais sintéticos tradicionais, que causam grande impacto sobre o meio ambiente. Dentre estes polímeros podemos citar o alginato de sódio que é um polissacarídeo linear obtido a partir de algas marrom ou bactérias e é composto por resíduos dos ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico na forma de sal de sódio, unidos por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4) e distribuídos em diferentes proporções ao longo da cadeia [3]. Características como a ação gelificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade e ausência de toxidez tornam o alginato de sódio um material interessante para inúmeras aplicações [4]. Os polissacarídeos são não iônicos na natureza, no entanto para sustentar o transporte de matéria orgânica e inorgânica em águas, modificações químicas são realizadas nos polímeros naturais, tornando-os iônicos e passíveis de serem utilizados como floculantes [5]. Apesar das vantagens citadas acima, muitos polímeros naturais têm algumas desvantagens inerentes, tais como pobre resistência mecânica e contaminação microbiana. Para superar estes problemas

tem-se feito esforços para desenvolver matrizes quimicamente modificadas pela combinação dos polímeros naturais com os monômeros sintéticos [6].

A modificação de polímeros naturais tem recebido muita atenção para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas. A reação de graftização é uma das técnicas empregadas para modificar as propriedades químicas e físicas dos polímeros naturais e sintéticos. O *grafting* químico é um dos métodos mais eficientes para modificar a estrutura e as propriedades dos biopolímeros, o que os torna importantes recursos para o desenvolvimento de materiais avançados, pois há uma melhora nas propriedades funcionais dos polissacarídeos. Nas últimas décadas, muitos estudos têm sido feitos na síntese e caracterização de copolímeros graftizados sobre polímeros naturais, como amido, quitosana, alginato, celulose e goma de cajueiro [7,8]. Copolímero graftizado através de enxerto de monômeros vinílicos em alginato pode introduzir propriedades desejadas e ampliar o campo do potencial de aplicação deste por meio dos vários tipos de cadeias laterais inseridas na macromolécula do polissacarídeo. O *grafting* de monômeros vinílicos como acrilato de metil [9], acrilamida [10] e acrilonitrila [11] sobre o alginato tem recebido considerável atenção e valor na preparação de novos materiais poliméricos com propriedades especiais, ampliando sua gama de aplicação.

Atualmente, tem se buscado novas aplicações de polissacarídeos modificados e do alginato em particular em busca do “desenvolvimento sustentável” [3]. *Grafting* de monômeros vinílicos sobre alginato e outros polissacarídeos de fonte natural através de iniciadores para a formação de radicais livres têm atraído o interesse de muitos pesquisadores e cientistas nas últimas décadas [12]. Esta técnica permite o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades desejadas. O alginato de sódio é um composto simples que pela reação de graftização poderá ser útil sob o ponto de vista industrial como superabsorvente e agente de floculação no tratamento de água residual de minas de carvão [6]. Copolímeros de polissacarídeos naturais como o alginato graftizado apresentam boas propriedades de floculação, e o alginato de sódio graftizado com poliácridamida é uma maneira eficiente de se obter este em solução aquosa [3].

Reações químicas ativadas por sonoquímica foram amplamente utilizadas em síntese de polimerização pelo uso de grupos iônicos contendo iniciadores, como por exemplo, o persulfato de potássio (KPS), na presença de polímeros anfífilos ou oligômeros, na copolimerização com monômeros hidrofílicos como acrilamida e seus derivados e copolimerização com monômeros hidrofílicos iônicos tais como o estireno de sódio sulfonado e sais de sódio do 2-sulfo etil metacrilato [13]. O método assistido por ultrassom foi utilizado para produzir polissacarídeos modificados com acrilamida, promovendo uma maior eficiência dos copolímeros graftizados num menor tempo [8].

Neste trabalho serão abordados os tipos de corantes usados na indústria têxtil e a sua problemática ambiental, os métodos usados na modificação do alginato de sódio, aplicações do alginato de sódio modificado e o uso do método de ultrassom como fonte de energia para modificar polímeros. Foi estudada uma rota para a produção de compostos modificados a partir do alginato de sódio graftizado com acrilamida por sonoquímica para a produção de polímero eletrólito usado como polímero adsorvente na remoção do corante azul de metileno por processo de adsorção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo se encontra uma revisão geral sobre os tipos de corantes usados na indústria têxtil, os métodos usados na modificação da estrutura do alginato de sódio para obtenção de novos materiais para aplicações na indústria, bem como o uso do método de ultrassom como fonte de energia para ativação de reações químicas e a aplicação do método de adsorção para a remoção de cor em solução.

2.1 Corantes

Os aditivos utilizados para conferir cor são denominados colorantes e podem ser classificados como pigmentos e corantes. Existe uma indefinição quanto ao uso destes termos, sendo que em muitas situações são considerados sinônimos. A diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e na solubilidade no meio em que é inserido. Os pigmentos possuem no geral, tamanho de partícula maior e são insolúveis em meio aquoso, portanto são usados como dispersões com a adição de agentes dispersantes [14], enquanto que corantes são moléculas solúveis [15].

Os colorantes também podem ser classificados com relação à estrutura química, como orgânicos e inorgânicos [16]. Duas estruturas básicas definem os principais grupos de colorantes orgânicos: os do tipo azo que possuem o grupo ($-N=N-$) em comum e os policíclicos que são constituídos de anéis aromáticos condensados ou heterocíclicos.

Os colorantes inorgânicos representados principalmente por complexos de metais de transição possuem uma aplicação muito extensa na indústria têxtil e frequentemente são usados junto com colorantes orgânicos, tendo como vantagem a alta estabilidade química e o alto poder de tingimento como propriedades comuns, porém apresenta a desvantagem por possuir limitação de tonalidades [16].

Corantes são compostos químicos que podem conectar-se a superfície ou tecidos para conferir cor. A maioria dos corantes são moléculas orgânicas

complexas que requerem boa resistência, como por exemplo, para ação de detergentes. Os corantes atualmente utilizados tem origem sintética e são constituídos de estruturas aromáticas complexas, o que os tornam altamente estáveis e resistentes à biodegradação [17]. Os corantes sintéticos são amplamente utilizados em muitos campos da tecnologia avançada, como por exemplo, em vários tipos de indústrias como a têxtil [18], papel [19], curtimento de couro [20], processamento de alimentos, polímeros, cosméticos, borracha e impressão [21,22]. Os corantes sintéticos também são empregados em rastreamento de águas subterrâneas [23], para a determinação da área de superfície específica de lodo ativado [24], esgoto [25] e tratamento de águas residuais [26], etc. As descargas de corantes na hidrosfera apresentam um risco significativo de poluição à natureza devido à sua resistência à degradação, o que poderá desenvolver cor na água, reduzindo a penetração de luz solar e resistência da vida aquática a ataques fotoquímicos e biológicos [27]. Os efluentes provenientes de diferentes indústrias, como a têxtil, papel e celulose, couro, pintura, cerâmica, olaria, etc, que usam corantes sintéticos para colorir seus produtos, podem levar à poluição da água, se não forem tratados adequadamente antes de sua descarga para o meio ambiente [28]. Anualmente, um milhão de toneladas de corantes são produzidos a nível mundial [29] e 10–15% deles são despejados pela indústria têxtil [30]. As águas residuais destas indústrias são fontes consideráveis de poluição que afetam a atividade fotossintética [31,32] e a maioria destes corantes e seus metabólitos são tóxicos e potencialmente carcinogênicos na natureza, afetando a biota aquática e a saúde humana [31]. Neste contexto, as regulamentações ambientais estão se tornando mais rigorosas no que diz respeito à descarga e remoção de corantes de efluentes aquosos [33].

Diferentes métodos para a remoção de corantes a partir da água e águas residuais têm sido investigados e estes incluem processos biológicos, físicos (filtração com membranas, adsorção, coagulação, floculação, precipitação, osmose reversa, troca iônica, etc.) e químicos (oxidação, ozonização, etc) [32].

Segundo Sen e Colab. [34], mais de 100.000 corantes comerciais são conhecidos, com uma produção anual superior a 7×10^5 toneladas/ano. O consumo total de corante na indústria têxtil no mundo é superior a 10.000 toneladas/ano e aproximadamente 100 toneladas/ano são despejados em corpos hídricos [35].

Basicamente os dados exatos sobre a quantidade de corantes despejados a partir de vários processos no meio ambiente são desconhecidos. Entretanto, o lançamento de pequenas quantidades de corante sintético no meio ambiente gerou desafios aos pesquisadores, e vários métodos como adsorção, coagulação, oxidação avançada e separação por membranas são usados na remoção destes em águas residuais [36].

2.2 Classificação dos corantes

Há diversas maneiras para a classificação dos corantes comerciais. Eles podem ser classificados em termos da estrutura química (antraquinona, azo, índigos, nitroso, nitro e triarilmetano), cor e métodos de aplicação (método pelo qual eles são fixados à fibra têxtil) [37,38].

Os corantes também podem ser classificados de acordo com a sua solubilidade em solúveis, no qual se incluem os corantes ácidos, mordentes, complexos de metal, diretos, reativos e básicos e os insolúveis, em azoicos, enxofre, cuba e dispersos [36].

Entretanto, devido às complexidades da nomenclatura dos corantes a partir do sistema de estrutura química, a classificação baseada na aplicação é muitas vezes favorável [36]. Ao contrário dos acima mencionados, os corantes também podem ser classificados de acordo com a sua carga [39,40] como não iônicos (corantes dispersos), catiônicos (todos os corantes básicos) e aniônicos (corantes diretos, ácidos e reativos).

Os corantes também podem ser classificados de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir.

- **Corantes Diretos** - Este grupo de corantes é denominado como compostos solúveis em água e são utilizados para tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, tríazo e etc.) como mostrado na Figura 1, ou pré-transformados em complexos metálicos.

- **Corantes Ácidos** - Este termo corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos, ilustrados na Figura 2, sendo estes grupos substituintes ionizáveis responsáveis pela solubilidade dos corantes em água, o que tem importância vital no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã e seda) e em fibras de poliamida sintética. São caracterizados por apresentar substâncias com estruturas químicas baseadas em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

Figura 1: Exemplo de corante direto (I corante vermelho congo) contendo grupos diazo como grupos cromóforos [41].

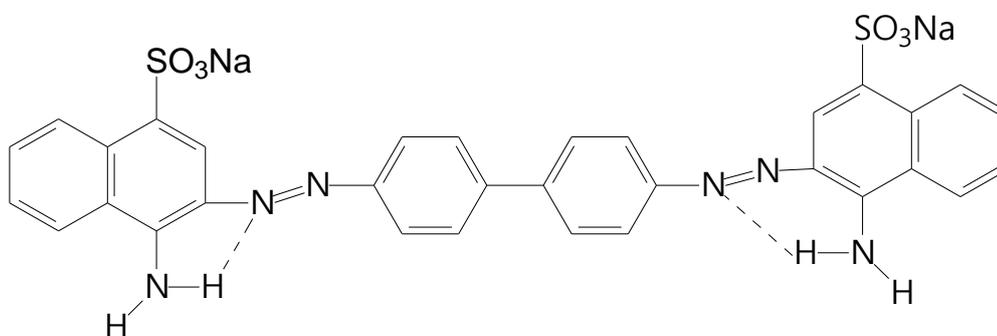
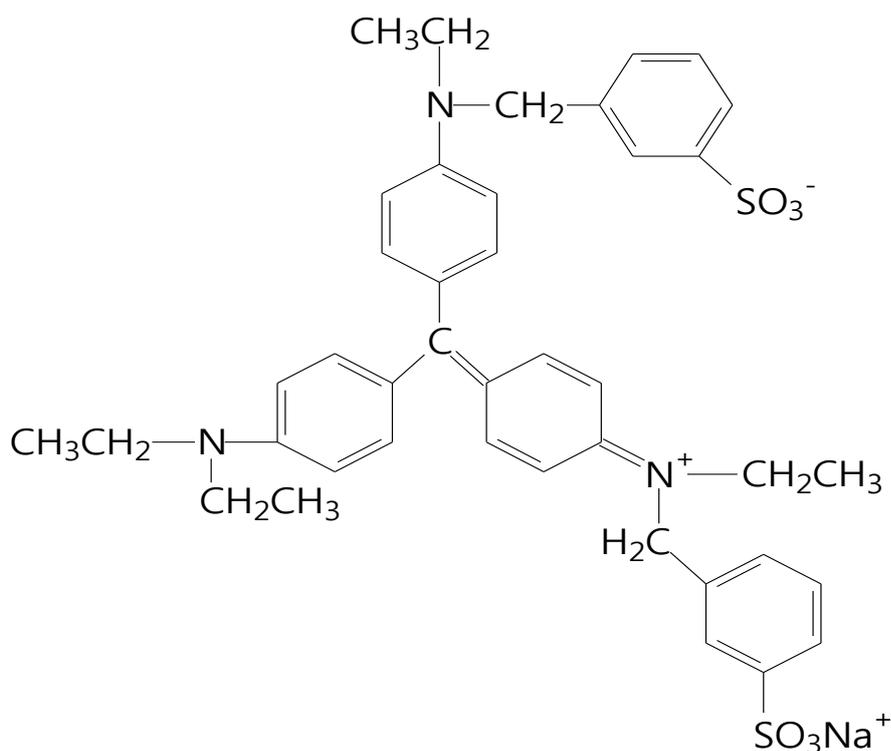


Figura 2: Estrutura molecular do corante ácido violeta [42].



- **Corantes Reativos** - são corantes que contêm um grupo eletrofílico (reativo) para formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Apesar de existir muitos tipos de corantes reativos, os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clortriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

- **Corantes Azóicos** - são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

- **Corantes Dispersivos** – Esta classe é constituída por corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 μm). Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como acetato celulose, náilon, poliéster e poliácilonitrila.

- **Corantes à Cuba** - É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. A maior aplicação deste tipo de corante é a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também sejam utilizados.

- **Corantes de Enxofre** - É uma classe de corantes insolúveis em água que se caracteriza por compostos macromoleculares constituídos por pontes de polissulfetos ($-\text{S}_n^-$). Estes corantes são aplicados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores preta, verde oliva, azul marinho, marrom e apresentando boa fixação. Entretanto, estes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

- **Corantes Pré- Metalizados** – Estes corantes são designados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo e permitem a formação de complexos com íons metálicos. São utilizados principalmente para tingir fibras proteicas e poliamida. Exemplos comuns deste

grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2). O alto conteúdo de metal (cromo) nas águas residuais é uma desvantagem ecológica deste corante.

- **Corantes Branqueadores** - As fibras têxteis no estado bruto, por serem compostas essencialmente de materiais orgânicos, apresentam coloração amarelada devido à absorção de luz, principalmente na faixa de baixo comprimento de onda. Esta tonalidade é reduzida na indústria ou na lavanderia pela oxidação da fibra com alvejantes químicos ou pela utilização de corantes brancos denominados de branqueadores ópticos ou branqueadores fluorescentes. Estes corantes possuem grupos carboxílicos, azometino ($-N=CH-$) ou ($-CH=CH-$) etilênicos aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 nm a 440 nm quando excitados por luz ultravioleta [36,43].

Diversas indústrias, tais como de tintas, têxteis, papel, impressão, tapetes, plástico, alimentos e cosméticos utilizam corantes para desenvolver cor nos seus produtos. Estes corantes são eliminados no lixo industrial e conseqüentemente descarregados geralmente no meio hídrico [44-46].

2.3 Efeito de toxicidade dos corantes

Corantes são poluentes significativos que causam problemas ambientais e de saúde, sendo usados pela maioria das indústrias como corantes e pigmentos para colorir seus produtos [47].

A contaminação de águas residuais com corantes pode levar a uma variedade de problemas ambientais, visto que águas coradas podem afetar a vida aquática. Sendo assim, todo um ecossistema pode ser destruído pela contaminação de vários corantes em água [48].

O despejo descontrolado de efluentes industriais contendo corantes orgânicos no meio ambiente levou à contaminação da terra e dos rios de muitos países em todo o mundo, e cerca de 1-20% da produção mundial de corantes é perdida durante o processo de tingimento, sendo este liberado para o meio ambiente como águas residuais têxtil [49].

Efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil não tratado convenientemente, antes de serem lançados em águas naturais são capazes de atingir reservatórios e estações de tratamento de água, o que causa grande preocupação ecológica. Deste modo, corantes altamente insolúveis que requerem uma baixa solubilidade no processo de aplicação, apresentam menor biodisponibilidade do que outros corantes contendo grupos sulfônicos, os quais aumentam a solubilidade, embora apresentem resíduos tóxicos na água de lavagem devido à menor fixação [43].

Corantes básicos apresentam alta intensidade de cores e são muito visíveis mesmo em concentrações muito baixas [50]. Os corantes complexos são geralmente a base de cromo, que são cancerígenos [51,52]. Os corantes podem afetar a atividade fotossintética na vida aquática devido à diminuição da penetração de luz e também podem ser tóxicos para estes devido à presença de metais e estruturas moleculares aromáticas complexas, etc. [53,54]. Além disso, os corantes também são cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos para várias espécies de peixes. Sendo assim, os corantes também podem causar danos graves para os seres humanos, tais como a disfunção dos rins, sistema reprodutivo, fígado, cérebro e sistema nervoso central [55]. Azocorantes são tóxicos devido à presença de aminas tóxicas no efluente [56]. Similarmente, corantes à base de antraquinona são mais resistentes à degradação e mantêm a cor por um longo tempo nos efluentes [56]. Os corantes reativos são solúveis em água e 5-10% dos corantes vão ao banho de lavagem, levando a um efluente altamente colorido, o que causa problemas graves no meio ambiente [57]. Além disso, os corantes reativos são estáveis quimicamente e pouco biodegradáveis e, provavelmente, passam através de estações de tratamento convencionais sem serem removidos (não tratados), de modo que a sua remoção é de grande importância. Devido ao efeito tóxico, os corantes têm gerado muita preocupação a respeito de sua utilização por causar mutagênese, fraturas cromossômicas, carcinogênese e toxicidade respiratória.

Devido à sua natureza, os corantes são detectáveis a olho nu, e são visíveis mesmo em baixas concentrações, como 1 ppm (1 mg/L). Porém, este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança na coloração dos rios, o que pode ser facilmente detectado pelo público e

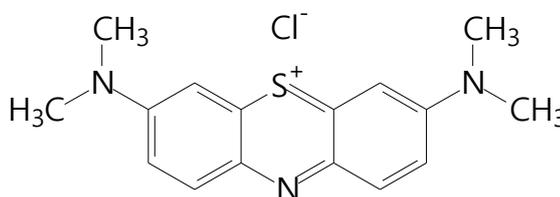
autoridades que controlam os assuntos ambientais. Desta forma, métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos [43].

Sendo assim, devemos focar no desenvolvimento de métodos e tecnologias específicas para remoção de diferentes tipos de corantes de fluxos de águas residuais que são despejados no meio ambiente.

A presença de corantes provenientes de fontes antrópicas no meio aquático representa um grande problema ambiental [43]. Segundo a resolução 357 de 2005 do CONAMA [58], corantes de origem antrópica devem estar virtualmente ausentes. O grau de toxicidade destes compostos está diretamente ligado à sua estrutura, solubilidade e rota metabólica [43].

Um exemplo de corante de origem antrópica é o cloreto de tetrametilitionina, também conhecido como azul básico ou azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), apresentado na Figura 3. Essa substância apresenta efeitos nocivos à saúde humana, causando dificuldades para a respiração. Quando ingerido, nota-se uma sensação de queima na boca, náusea, vômito, diarreia, dores abdominais, no tórax e na cabeça, confusão mental e metemoglobinemia (síndrome do bebê azul) [59] e em contato com a pele causa fotossensibilização [36]. A remoção de azul de metileno a partir do meio ambiente é muito difícil, devido a sua estrutura complexa, constituída de anéis aromáticos conjugados [60].

Figura 3: Estrutura química do azul de metileno [61].



O azul de metileno é um corante catiônico que possui muitas aplicações nos campos de química, biologia, ciência médica, indústrias de tingimento e têxtil [62-64], porém sua exposição a longo tempo pode causar náuseas, vômitos, anemia e hipertensão [65]. Além disso, ocasiona efeitos adversos na saúde humana, tais como queimaduras nos olhos, problemas respiratórios, gastrite e diarreia [66],

também pode causar aumento da frequência cardíaca, choque, cianose, iteúria, formação do corpo Heinz, quadriplegia, necrose do tecido em humanos e muitas outras lesões perigosas [67,68]. O corante azul de metileno foi a primeira droga totalmente sintética desenvolvida para utilização na medicina, porém foi primeiramente desenvolvido como um corante derivado de anilina para utilização pela indústria têxtil [69].

São altamente visíveis e possuem muito brilho e intensidade de cores [70]. O azul de metileno foi selecionado como composto modelo para uso em estudos de adsorção para avaliar a sua remoção a partir de soluções aquosas [71], o mesmo possui amplas aplicações, que incluem colorir papel, corante de cabelo temporário, tingimento de algodões, lãs, seda, madeira, revestimento para estoque de papel, finalidade médica, etc. O azul de metileno é um corante orgânico solúvel em água que produz cátions de coloração azul em solução [72].

As concentrações dos corantes em pesquisas são normalmente inferior a 200 mg L^{-1} , diferentemente da pesquisa laboratorial, o efluente oriundo de tingimento industrial normalmente contém alta concentração. Geralmente as pesquisas são realizadas em um sistema de soluto único, que também difere da aplicação, visto que o efluente de tingimento industrial normalmente contém mais de uma espécie de corante em alta concentração. Mesmo considerando os efluentes de outros processos na indústria de tingimento, as concentrações finais de corantes em um efluente real são superiores a 300 mg L^{-1} [73].

2.4 Natureza química e física do Alginato de Sódio (SAG)

Polissacarídeos são macromoléculas naturais formadas pela condensação de monossacarídeos ou seus derivados, unidos entre si por ligações glicosídicas. Os polissacarídeos são encontrados em quase todos os organismos vivos, onde exercem várias funções, se constituindo de polímeros de alta massa molar que em alguns casos pode ser superior a 10^6 g/mol . Eles podem ter ramificações formadas por vários monossacarídeos, assumindo diferentes configurações, apresentando estrutura de cadeias linear, ramificada e, raramente, cíclica (ex. ciclodextrinas ou dextrinas de Sharding) [74].

Os polissacarídeos são fonte de alimentos naturais e renováveis para a síntese de materiais macromoleculares de alto desempenho, encontrados em abundância na natureza em quase todos os seres vivos do universo. Eles estão presentes em vários tecidos de sementes, caules e folhas de plantas, fluidos corporais de animais, casca de crustáceos e insetos. Eles também são encontrados nas paredes celulares de algas marinhas (celulose, hemicelulose, pectina) de animais (quitina, mucopolissacarídeos), servindo também como reserva metabólica de plantas (amido, dextranas, frutanas) e de animais (glicogênio) e fluidos extracelulares de bactérias, leveduras e fungos [75].

Os polissacarídeos são facilmente disponíveis na natureza e vários hidrogéis funcionais podem ser obtidos através de modificação química e física dos mesmos [76]. O termo “alginato” refere-se a um grupo de polissacarídeos que ocorre naturalmente na parede celular de algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*), existindo como o sal misto de cálcio-sódio-potássio do ácido algínico [77].

As algas marrons (*Phaeophyceae*) que contêm alginato constituem-se em uma família diversificada de plantas e crescem em praias rochosas ou nas áreas do oceano com fundo límpido e rochoso. Entretanto somente algumas espécies destas algas marrons são utilizadas como fonte comercial de alginatos. A produção de alginatos com diferentes proporções de ácido poligulurônico na sua estrutura deve-se às diferentes espécies de algas marrons, o que resulta em diferentes propriedades e funcionalidades deste composto [78]. Existem três tipos de macroalgas, que são classificadas como algas marrons, verdes e vermelhas. As Algas marrons são consideradas as mais promissoras para a produção de biocombustível, porque apresentam maior produtividade de cultivo baseada na área entre os três tipos de macroalgas, sendo este de aproximadamente 40 kg de biomassa úmida/m² de alga. Cerca de 70 milhões de toneladas de macroalgas são cultivadas e colhidas em todo mundo em fazendas costeiras. Esta escala de produção é principalmente para a produção de alimentos. As algas marrons cultivadas são colhidas por métodos manuais e mecânicos. Após, são normalmente tratadas com moagem para reduzir o tamanho da biomassa para serem utilizados no processo de sacarificação ou para extração de alginato. O cultivo em larga escala de algas marrons já é praticado em vários países, incluindo a Coreia, China e Japão [79].

A composição, a sequência e a massa molecular variam com a fonte e as espécies que produzem o copolímero. Devido à abundância de algas em corpos d'água, há uma grande quantidade de alginato presente na natureza. A produção industrial de alginato é de aproximadamente 30.000 toneladas/ano, e estima-se que compreenda menos de 10% de alginato biossintetizado. Portanto, há um significativo potencial adicional para projetar biomateriais sustentáveis baseados em alginatos [80].

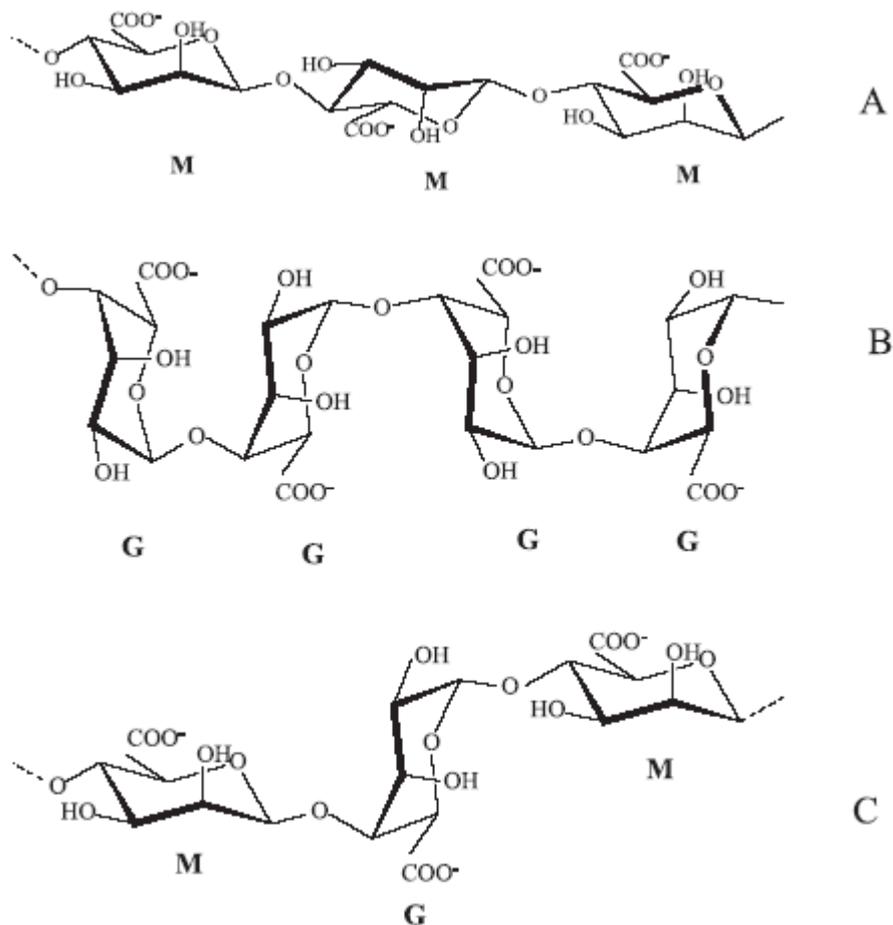
O alginato de sódio é um sal derivado do ácido algínico cuja fórmula química empírica é $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, sendo um importante polissacarídeo solúvel em água [81]. O alginato é um biopolímero polieletrólito, biocompatível, não tóxico, não mutagênico e biodegradável, caracterizado como um copolímero aniônico constituído de um sal misto do ácido algínico [82]. A estrutura do ácido algínico consiste de cadeias lineares e flexíveis de resíduos de ácido β -D-manurônico (M) e de seu epímero, o ácido α -L-gulurônico (G) em várias proporções unidos por ligações tipo (1→4) [81].

Na molécula, a disposição espacial dos monômeros se dá segundo a posição energética mais favorável. Para blocos G–G esta é uma posição em forma de cadeira, C_4 , sendo os monômeros unidos por ligação glicosídica $\alpha(1\rightarrow4)$. Para M—M trata-se da posição C_1 , sendo a ligação glicosídica do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. O grupo carboxílico é responsável por uma ligação glicosídica equatorial/equatorial em M—M, uma ligação glicosídica axial/axial em G–G e uma ligação glicosídica equatorial/axial para M–G [83].

O alginato de sódio em solução aquosa forma hidrogel na presença de cátions divalentes, tais como o cálcio (Ca^{2+}), que atuam como agentes reticulantes entre os grupos funcionais da cadeia macromolecular. Além da formação dos hidrogéis induzidos por cátions divalentes, este pode formar géis ácidos oriundos dos resíduos do ácido algínico [84].

Estes resíduos estão arrançados na forma de blocos de ácidos manurônico (M) ou gulurônico (G), ligados de forma que a sequência destes resíduos na molécula seja alternada. A molécula deste polímero é constituída por blocos homopoliméricos, M- e G-, e por blocos heteropoliméricos MG- conforme mostra a Figura 4.

Figura 4: Estrutura dos blocos homopoliméricos M- e G- e dos blocos heteropoliméricos MG-, que constituem a molécula de alginato. Em (A) tem-se uma sequência M–M, em (B) uma sequência G–G e em (C) uma sequência M–G–M [78].



Alginato em gel, grânulo, filme ou em forma de *pellet* é amplamente utilizado para encapsulação de fármacos, proteínas, células e também como suporte para cartilagem, osso e regeneração de tecido mole [85]. Entretanto, como na maioria dos hidrogéis a base de biopolímeros, os a base de alginato de sódio também possuem baixas propriedades mecânicas [86].

O desenvolvimento destes géis tem sido proposto por serem estabilizados por ligações de hidrogênio, visto que estes possuem grupos carboxilato e carboxila ao longo da cadeia macromolecular, o que confere diferentes densidades de cargas, dependendo do pH. A hidroflicidade e a hidrofobicidade destes grupos ao longo da cadeia molecular podem ser modificados pela protonação e desprotonação dos grupos carboxílicos na cadeia estrutural da molécula [87].

2.4.1 Métodos usados na modificação química do SAG

Atualmente, são utilizados diferentes métodos para a modificação química do alginato de sódio. Dentre estes podemos citar o método convencional [81] e o de micro-ondas [88].

Além disso, o alginato de sódio pode ser facilmente modificado através de métodos químicos ou físicos [89], tais como a utilização da reação de graftização com monômeros vinílicos hidrofílicos para obtenção de copolímeros [7], através da mistura com outro polissacarídeo para obtenção de complexos polieletrólitos com variação do pH [90], de *grafting* seguido de reticulação parcial para obtenção de hidrogel superabsorvente [91] e pelo uso de técnicas como: sulfatação, esterificação e amidação em que seus derivados têm demonstrado um grande potencial de aplicação [83]. Sendo assim, nos últimos anos houve muitos trabalhos reportados sobre a modificação química de alginato de sódio para obtenção de novos materiais poliméricos com propriedades especiais.

YADAV e Colab. [12] citam a modificação de alginato através de *grafting* com Ácido 2-acrilamidoglicólico usando eficientes iniciadores redox como um dos melhores e mais convenientes métodos de síntese destes materiais, empregados para associar estruturas sintéticas a moléculas naturais.

O uso de radiações é muito difundido, sendo as radiações de micro-ondas, gama e ultravioleta as mais usadas. A reação pode ocorrer com o alginato de sódio pré-irradiado ou com o alginato irradiado na presença do polímero a ser graftizado [4].

O *grafting* químico é um dos mais eficientes métodos para modificar a estrutura e propriedades de biopolímeros. A reação de graftização de polissacarídeos naturais está se tornando um importante recurso no desenvolvimento de materiais avançados, uma vez que este melhora as propriedades funcionais dos polissacarídeos [92]. Os polímeros graftizados são geralmente sintetizados pelo método convencional de *grafting* com o uso de iniciadores redox [93], onde este processo de modificação envolve a formação de radicais livres pela ação de compostos oxidantes.

No *grafting* convencional as cadeias poliméricas são graftizadas sobre a estrutura do polissacarídeo na presença de iniciadores químicos [94]. A síntese de polímeros graftizados envolve a formação de radicais livres, o qual é gerado *in situ* pelo radical, na presença de iniciadores redox, tais como o ácido etilenodiamino tetra-acético/nitrato de amônio cérico [95], o sulfato de amônio ferroso/persulfato de potássio [96], o nitrato de amônio cérico/HNO₃ [97], o persulfato de potássio (KPS)/N,N,N,N'-tetrametil etilenodiamino [98] e o K₂S₂O₈/ácido ascórbico [99].

Um grande número de sistemas de iniciação por radicais livres tem sido empregado e podem ser de dois tipos: químicos e físicos. Além do uso de iniciadores químicos [100,101], os radicais livres também podem ser gerados através de raios γ (radiação gama) [102,103], radiação UV [104], feixe de elétrons [105] e radiação microondas [106,107].

A reação de graftização é um dos métodos mais importantes para a modificação de propriedades físicas e químicas dos alginatos. O alginato de sódio possui grupos hidroxilas (C-2 e C-3) e carboxílicos (C-6) [80] livres distribuídos ao longo da estrutura da cadeia macromolecular, como candidatos ideais para a funcionalização química, podendo estes modificar propriedades como solubilidade, hidrofobicidade, características físico-químicas e biológicas [83].

A modificação química do alginato é usada como uma ferramenta para melhorar propriedades como a força iônica do gel através de reações de reticulação, aumentar a hidrofobicidade da estrutura, melhorar a biodegradação, proporcionar propriedades anticoagulantes, fornecer suporte químico e bioquímico para interagir com a superfície das células ou conferir características dependentes da temperatura [80].

Gomez e Colab. [108] realizaram a oxidação dos grupos hidroxilas do alginato de sódio em solução aquosa a temperatura ambiente durante 24 horas, usando periodato de sódio na ausência de luz. Ronghua e Colab. [109] relataram o desenvolvimento de sulfato de alginato preparado a partir do alginato de sódio através da reação com ácido cloro sulfônico (ClSO₃H) em formamida. Sen e Colab. [3] reportaram a síntese de copolímeros graftizados baseado em acrilamida e alginato de sódio por energia de micro-ondas.

A síntese de copolímeros pelo método de micro-ondas é classificada em dois tipos: síntese iniciada por micro-ondas (usa somente irradiação de micro-ondas para iniciar o *grafting*) e síntese assistida por micro-ondas (usa a sinergia da radiação do microondas e do iniciador químico para a formação dos radicais livres para iniciar o *grafting*) [110].

O uso de irradiação de micro-ondas tem sido explorado nas duas últimas décadas para minimizar limitações na síntese de uma variedade de materiais polissacarídeos modificadas por *grafting*. Na verdade, o crescente aumento por química ambientalmente correta, limpa e verde tem motivado o uso de radiação de micro-ondas na modificação de polissacarídeos por *grafting* para muitas aplicações.

A irradiação de micro-ondas reduz significativamente o uso de solventes tóxicos, bem como o tempo de reação para todas as reações de *grafting*, assegurando altos rendimentos, seletividade e formação de produto limpo. Além disso, em muitos casos, polissacarídeos sintetizados por micro-ondas apresentam copolímeros com melhores propriedades para exploração comercial do que aqueles desenvolvidos por método convencional [111].

A modificação dos polissacarídeos naturais que são biodegradáveis e bastante estáveis ao cisalhamento tem sido explorada como uma forma de combinar os seus melhores atributos com as dos polímeros sintéticos, em contraste com as poli(acrilamidas) de cadeias longas [112].

Pal e Colab. [113] descrevem a síntese de copolímeros de poli(acrilamida) grafitizados sobre o alginato de sódio (SAG-*g*-PAM) usando três métodos diferentes (método convencional, método iniciado por micro-ondas e o método assistido por micro-ondas) para aplicação como floculante no tratamento de águas residuais. Os autores observaram que os copolímeros obtidos na síntese pelo método iniciado e assistido por micro-ondas proporcionaram maior % *grafting* em comparação com os obtidos pelo método convencional, sendo estes de 37, 54 e 31%, respectivamente.

Yadav e Rhee [114] relatam o desenvolvimento de um superabsorvente nanocompósito, através de reação de *grafting* de monômeros vinílicos ao longo das cadeias do alginato de sódio por método convencional usando persulfato de amônio (APS) como iniciador radicalar.

Wang e Wang [115] sintetizaram hidrogel superabsorvente através da reação de graftização radicalar com monômeros vinílicos na estrutura macromolecular do alginato de sódio na presença de persulfato de amônio (APS) como iniciador químico.

Sen e Colab. [3] sintetizaram copolímeros graftizados de SAG-*g*-PAM através do método iniciado por micro-ondas para ser aplicado como floculantes polimérico em suspensão de carvão.

2.5 Aplicações do SAG modificado

O alginato de sódio é uma macromolécula natural aniônica que pode ser extraída de algas marinhas ou produzido por bactérias. Sendo assim, é abundante, renovável, não tóxico, solúvel em água, biodegradável e biocompatível [7]. Em virtude destas vantagens, o alginato de sódio tem recebido considerável atenção nas áreas industriais, como a farmacêutica [116], de alimentos [117], têxteis [118], cosméticos [119], engenharia ambiental [120], imobilização de células [121] e da saúde [122].

O alginato de sódio é muito utilizado pela indústria de alimentos para aumentar a viscosidade e como emulsificante, em comprimidos para indigestão, em preparação de moldes dentários e na impressão de corante reativo na indústria têxtil [3]. Polissacarídeos na sua forma natural são usados como coagulantes e floculantes, por exemplo: amido, alginato de sódio, amilopectina, goma guar, goma xantana, quitosana e mucilagem de quiabo [123], enquanto que na forma modificada eles são usados como superabsorventes de água, como por exemplo: goma guar-*g*-poli (acrilato de sódio) [124]. Nos últimos anos, o uso de polissacarídeos para preparar hidrogéis através de reações de reticulação para aplicações biomédicas têm atraído a atenção de muitos pesquisadores [125,126]. Recentemente, a obtenção de copolímeros graftizados biodegradáveis sobre polissacarídeo natural tem atraído cada vez mais o interesse, devido estes serem ecologicamente corretos e possuírem amplas aplicações, como em matrizes para liberação controlada de fármacos [127], floculantes [128], e gomas com propriedades melhoradas [129]. Copolímeros graftizados de alginato de sódio são eficientes agentes floculantes

[130]. O alginato de sódio é um polissacarídeo solúvel em água, com carga negativa, que apresenta propriedade hidrocolóide, alta viscosidade, gelificação e capacidade de formação de filme. Tem aplicações como hidrogéis, engenharia de tecidos e impressão [131] e como agente bactericida [132]. O alginato de sódio é um polieletrólito linear aniônico com características química e biológica própria, boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e é atóxico. Por estas razões, tem sido amplamente utilizados como excipiente em formas de dosagem farmacêutica e pode ser utilizados para desenvolver sistemas de liberação controlada de fármacos em matriz revestidas com películas, grânulos e capsulas [133].

2.6 Uso do Ultrassom como fonte de energia na modificação de polissacarídeos

A irradiação de ultrassom é amplamente utilizada em síntese orgânica. Quando uma onda ultrassônica passa através de um meio líquido, um grande número de microbolhas é formado, cresce e entra em colapso num tempo muito curto, de aproximadamente alguns microssegundos. Este processo é denominado de cavitação ultrassônica [134]. Cálculos teóricos e os respectivos experimentos através do método de sonoquímica sugerem que a cavitação ultrassônica pode gerar temperaturas locais tão altas quanto 5000 K e pressões locais tão altas quanto 500 atm, com taxas de aquecimento e resfriamento maiores do que 10^9 K/s, o que resulta num ambiente muito vigoroso, o qual poderia induzir algumas reações químicas que não ocorreriam em condições normais [135].

A aplicação do uso de energia do ultrassom para modificar biopolímeros é cada vez mais estudada para acelerar os processos de transporte de massa em mistura, secagem e extração, na desgaseificação de alimentos líquidos, para a indução de reações de oxidação/redução, para a extração de enzimas e proteínas, para a inativação microbiana e enzimática, para a indução de nucleação, para a cristalização, sendo também um dos poucos métodos que permitem a preparação de emulsões submicrométricas [136]. O método de ultrassom tem enorme potencial de aplicações em tecnologia de alimentos, incluindo emulsificação, tenderização,

modificação de funcionalidade, inativação microbiana, extração, antiespumante, descongelamento, congelamento, cristalização, desgaseificação e secagem [137].

O ultrassom é capaz de produzir efeitos físicos, mecânicos e químicos através da cavitação acústica, na qual ocorre a formação, crescimento e posterior colapso violento das microbolhas devido às flutuações de pressão causada por uma onda sonora [138]. Este colapso produz pontos quentes de curta vida útil (10^{-6} s) com intenso aquecimento local e pressões de até 1200 bar. Consequentemente, sob estas extremas condições, moléculas suficientemente voláteis são vaporizadas para a fase gasosa e termolizadas a radicais livres, seguida de um resfriamento muito rápido [139].

Uma das aplicações mais importantes do método de ultrassom é a sua eficácia na degradação de polímeros. O processo de despolimerização ocorre através dos efeitos de cavitação e pode envolver duas possibilidades de mecanismo: degradação mecânica do polímero a partir da cavitação de bolhas colapsadas e degradação química como resultado da reação química entre o polímero e moléculas de elevada energia, tais como os radicais hidroxila que são produzidos a partir da cavitação de alta energia [140]. Ying e Colab. [141] estudaram a obtenção de polissacarídeos de folhas de amoreira através do método de extração assistido por ultrassom e Camino e Colab. [136] avaliaram o efeito do ultrassom de alta intensidade no tamanho de partículas de hidroxipropilmetilcelulose com diferentes pesos moleculares.

2.7 Adsorventes Polieletrólitos Poliméricos

Os flocculantes de origem orgânica natural, conhecidos universalmente como polieletrólitos, são representados por compostos constituídos de grandes cadeias moleculares, dotados de sítios com cargas positivas ou negativas. Os polímeros podem variar sua massa molar, estrutura (linear ou ramificada), quantidade de carga, tipo de carga e composição, mas em geral os polímeros sintéticos são classificados em catiônicos, iônicos, anfóteros e não iônicos. A rigor, polímeros iônicos são denominados de polieletrólitos [142].

A coagulação – floculação é um método de tratamento convencional de água potável e efluente industrial, onde sais inorgânicos de metais catiônicos são geralmente utilizados como coagulantes e polímeros de cadeias longas não iônicos e iônicos são aplicados como floculantes [143].

Existe uma variedade significativa de compostos orgânicos sintéticos e naturais que apresentam cadeias moleculares longas com grupamentos funcionais, ou sítios ionizáveis ao longo das mesmas, capazes de atuar como floculantes ou coadjuvantes de coagulação. Os polímeros polieletrólitos, de acordo com o tipo de grupo funcional ou carga ionizável, podem ser classificados como [144].

- a. Catiônico – polímeros com sítios ionizáveis positivos;
- b. Aniônico – polímeros com sítios ionizáveis negativos;
- c. Não iônico – polímeros que não apresentam sítios ionizáveis;
- d. Anfóterico – polímeros com sítios ionizáveis negativos e positivos.

2.8 Remoção de corantes através do método de adsorção

A resistência à degradação e estabilidade dos corantes orgânicos através de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas que ocorrem na fase de águas residuais pode produzir metabólitos tóxicos [145].

Uma quantidade muito pequena de corante em água é altamente visível e indesejável, visto que pode afetar a vida aquática e cadeias alimentares devido aos efeitos cancerígenos e mutagênicos dos corantes sintéticos. Portanto, é de fundamental importância a remoção de corantes a partir de efluentes residuais, antes do despejo deste nos recursos hídricos. Para contornar este problema recentemente tem sido dada muita atenção para utilização de vários materiais bioadsorventes como biomassa de fungos ou bactérias e biopolímeros que podem ser obtidos em grande escala e que são inócuos para a natureza [146]. Técnicas como coagulação, precipitação química, filtração por membrana, extração por solvente, osmose reversa e adsorção têm sido usados no tratamento de águas. Entre os métodos citados, a adsorção é reconhecida como uma técnica promissora devido à sua facilidade de operação, fácil disponibilidade, simplicidade de design,

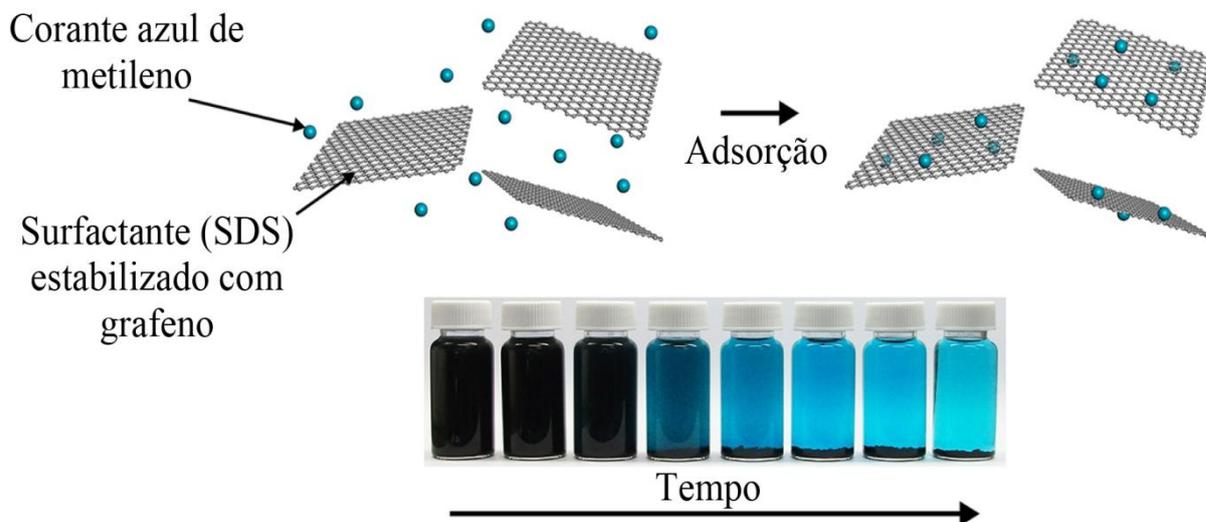
alta eficiência, baixo custo de aplicação em processos de descoloração e capacidade para tratar corantes em formas mais concentradas [147,148]. Tais produtos conferem efeitos adversos à saúde humana e animal [149] que necessita de um tratamento adequado de águas residuais para evitar contaminação do meio ambiente. Entretanto, a reutilização e a reciclagem de águas residuais são consideradas críticas. Além disso, a quantidade de água doce é menor do que 0,5% de toda a água sobre a terra [150]. O consumo global de água está dobrando a cada 20 anos, mais do que o dobro da taxa de crescimento da população humana. Para ajudar a garantir que o abastecimento de água não vai diminuir, a água poluída, incluindo águas residuais provenientes do lodo, devem ser recuperadas.

Nos últimos anos o processo de adsorção tem sido amplamente utilizado para a remoção de cor. O processo de adsorção é uma das técnicas mais utilizadas na remoção de cor e no tratamento de águas residuais [151]. A adsorção ocorre em uma superfície sólida a partir de um meio líquido ou gasoso que o material é concentrado. No passado, a adsorção de carbono foi utilizada para a purificação de água potável [152]. Neste contexto, vários tipos de biomateriais naturais e sintéticos como carbono comercial ativado, carvão, carbono agrícola ativado e materiais residuais ou produtos de atividades industriais e agrícolas tem sido utilizado como adsorventes para remover corantes de águas residuais [153].

O termo adsorção refere-se à acumulação de uma substância na interface entre duas fases (líquido-sólido ou gás-sólido). O conceito de adsorção está baseado na transferência de um ou mais analitos de um meio para uma dada superfície. Sendo assim, é considerado um processo de separação. Entretanto, a adsorção pode ser definida como a concentração de uma substância na superfície de separação entre fases. A substância que se acumula na interface é denominada de adsorvato e o sólido no qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente. Sendo assim, denomina-se adsorvato, a espécie que está sendo transferida à superfície, e adsorvente, a superfície que adsorve o adsorvato [154]. Neste contexto, os processos de tratamento envolvendo adsorção podem ser encarados como uma técnica eficiente para a remoção de corantes presentes em águas residuais.

A Figura 5 ilustra as etapas do processo de adsorção para remoção do corante azul de metileno [155].

Figura 5. Processo de adsorção do corante azul de metileno em suspensão de grafeno esfoliado com SDS em função do tempo [155].



A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e física. A adsorção química ou quimissorção é constituída pela formação de fortes ligações químicas entre moléculas ou íons de adsorvato na superfície do adsorvente, o qual é devido geralmente à troca de elétrons [156]. Porém, o processo de adsorção química é geralmente irreversível. A adsorção física ou fisissorção é caracterizada por ligações fracas de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, sendo este processo reversível na maioria dos casos [156].

No processo de adsorção, o soluto presente na fase líquida é atraído para a superfície do adsorvente, devido à existência de forças atrativas não compensadas. A transferência de massa entre a fase fluida e a superfície sólida é fortemente influenciada pela estrutura do meio poroso e pela estrutura do soluto. A adsorção na maior parte dos adsorventes incluindo subprodutos agrícolas é controlada por forças físicas com alguma exceção de quimissorção. As principais forças físicas que controlam o processo de adsorção são Van der Waals, ligações de hidrogênio, polaridade e interações dipolo-dipolo [157]. Este processo proporciona uma alternativa atraente para o tratamento de águas poluídas, principalmente se o adsorvente é de baixo custo e não requer uma etapa de pré-tratamento adicional antes da sua aplicação [154]. Para fins de recuperação ambiental, a técnica de adsorção é amplamente utilizada para remover determinadas classes de contaminantes químicos das águas, principalmente aqueles provenientes de águas residuais que não são removidos por tratamentos convencional e biológico

[154,156]. A técnica de adsorção é considerada superior em comparação com outros métodos, em termos de flexibilidade e simplicidade de design, custo inicial, insensibilidade aos poluentes tóxicos e facilidade de operação. Adsorção também não produz substâncias nocivas [44]. Os fatores que influenciam a eficiência de adsorção incluem a interação adsorvato-adsorvente, área da superfície do adsorvente, razão adsorvente adsorvato, tamanho da partícula do adsorvente, temperatura, pH e tempo de contato [44,156].

Muitos fatores são relatados por afetar a adsorção, entre estes se incluem a concentração inicial do adsorvente (polímero), a concentração inicial do adsorvato (corante), o tempo de contato, a temperatura, o pH, e a força iônica. Dentre todos os fatores citados, o pH e a força iônica são considerados os mais importantes parâmetros que afetam o processo de adsorção [158]. Sendo assim, é primordial otimizar e controlar estes parâmetros, o que vai ajudar muito no desenvolvimento do processo de tratamento de remoção de corante em escala industrial [159]. Um dos fatores mais importantes que afetam a capacidade do adsorvente no tratamento de águas residuais é o pH da solução. A eficiência de adsorção é dependente do pH da solução, uma vez que a variação no pH leva a variação no grau de ionização da molécula adsorvida e nas propriedades da superfície do adsorvente [160].

Chowdhury e Colab. [161] desenvolveram um adsorvente em pó a partir de folhas de abacaxi para remover o corante catiônico verde básico 4 em solução aquosa através do processo de adsorção. O efeito do pH da solução na adsorção de corante verde básico 4 foi estudado, e observou-se que numa faixa de pH 2-10, a taxa de remoção de corante foi máxima a pH 9 com tempo de contato de 150 min, dosagem do adsorvente de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e concentração inicial do corante = 50 mg L^{-1} . Dawood e Sen [162] estudaram o efeito do pH da solução na adsorção do corante aniônico vermelho congo por pinho na forma nativa (bruta) e em pó como adsorvente, sendo observado que a adsorção máxima foi em pH 3,55. Yagub e Colab. [35] relataram que a adsorção do corante catiônico azul de metileno em biomassa de pinho aumentou com o aumento do pH da solução de 2 para 11.

A Tabela 1 mostra comparativamente diferentes adsorventes usados na adsorção de corantes em diferentes faixas de pH [159]. A capacidade de adsorção da superfície e o tipo de centros ativos da superfície são indicados por um fator

importante que é o ponto de carga zero (pH_{pzc}) [163], no qual a carga da superfície é zero, sendo normalmente usada para quantificar ou definir as propriedades eletrocinéticas da superfície.

Tabela 1: Efeito do pH da solução na adsorção de corantes por diferentes adsorventes [159].

Adsorventes	Corantes	pH	% Faixa de remoção
Alumina modificada	Violeta de cristal	2,6-10,8	20-80
Argila ativada	Azul de metileno	2-9	60-95
Carbano ativado	Azul de metileno	2-11	Aumenta
Caulim	Cristal de violeta	2-7	65-95
Casca de arroz ativada	Amarelo ácido 36	2-9	80-45
Bentonita	Azul ácido 193	1,5-11	Decresce
Cinzas volantes	Azul de metileno	2-8	36-45
Folhas de pinho	Azul de metileno	2-11	20-80
Fe_2O_3	Vermelho ácido 27	1,5-10,5	98-27
Pinha	Vermelho congo	3,55-10,95	60,5-5,75
Pinha	Azul de metileno	3,47-7,28	63,83-94,82
Cinzas do caule de tabaco	Azul de metileno	2,08-7,93	60-81
Serragem modificada	Azul de metileno	2-11	Aumenta

O valor do pH é usado para descrever pzc somente para sistemas no qual os íons H^+/OH^- são potenciais determinantes no processo de adsorção. Sendo assim, muitos pesquisadores estudaram o ponto de carga zero (pH_{pzc}) de vários adsorventes preparados a partir de resíduos sólidos agrícolas, para entender o mecanismo de adsorção. Devido a presença de grupos funcionais como os grupos OH^- , a adsorção de corantes catiônicos é favorecida a pH alcalino, enquanto que a adsorção de corantes aniônicos é favorecida a pH ácido deixando a superfície carregada positivamente [163]. A quantidade de remoção de corante por adsorção é extremamente dependente da concentração inicial de corante. O efeito da concentração inicial de corante depende da relação imediata entre a concentração do corante e os sítios disponíveis sobre a superfície do adsorvente. Em geral, a porcentagem de remoção de corante diminui com o aumento da concentração inicial do corante, o que pode ser devido à saturação dos sítios de adsorção na superfície do adsorvente. Por outro lado, o aumento da concentração inicial de corante

promove um aumento na capacidade do adsorvente e isto se deve provavelmente a uma maior capacidade de transferência de massa a uma alta concentração inicial de corante [164].

Park e Colab. [165] e Knorr [166] encontraram previamente correlações significativas entre a concentração inicial de corante e a capacidade do corante se ligar na superfície da quitosana. A quantidade de corante adsorvido sobre a quitosana aumentou com o aumento na concentração inicial da solução de corante, mantendo a quantidade de adsorvente constante. Isto é devido a grande capacidade de transferência de massa a uma alta concentração inicial de corante [167].

O efeito da temperatura é outro importante parâmetro de processo físico químico, visto que a temperatura poderá mudar a capacidade de adsorção do adsorvente [168]. Quando ocorre aumento da quantidade de adsorção com o aumento da temperatura a adsorção é um processo endotérmico e Isto se deve provavelmente ao aumento da mobilidade das moléculas do corante e do número de sítios ativos para a adsorção. Entretanto, a diminuição da capacidade de adsorção com aumento da temperatura indica que a adsorção é um processo exotérmico. Isto pode ser devido ao aumento da temperatura, quando decrescem as forças de adsorção entre as espécies de corantes e os sítios ativos na superfície adsorvente. Como resultado, se tem uma redução na quantidade de corante adsorvido [72].

A concentração do adsorvente é um importante parâmetro de processo para determinar a capacidade de adsorção de um adsorvente para uma dada quantidade deste em condições de operação. Em geral, a percentagem de remoção de corante aumenta com o aumento da concentração de adsorvente, onde a quantidade de sítios de sorção na superfície do adsorvente aumentará pelo aumento da quantidade de adsorvente. O estudo do efeito da dosagem de um adsorvente dá uma idéia da eficácia de um adsorvente e da capacidade de um corante ser adsorvido com uma dosagem mínima, de modo a identificar a capacidade de adsorção de um corante do ponto de vista econômico [169].

Tal como discutido em muitas publicações, a remoção de corantes é baseada em vários fatores, incluindo interações adsorvato-adsorvente, tamanho do adsorvato, grupos funcionais sobre ambos adsorvato e adsorvente e assim por diante. Geralmente o mecanismo de remoção de corantes sobre adsorventes em processos

de remoção de cor envolve três etapas, sendo (i) a difusão das moléculas do corante da solução para a superfície do adsorvente; (ii) a adsorção de moléculas de corantes sobre a superfície de materiais através de interações moleculares; e (iii) a difusão das moléculas de corantes a partir da superfície para o interior dos materiais adsorventes.

A concentração do corante e a agitação podem afetar a primeira etapa do processo de adsorção. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do corante, tais como estruturas aniônicas ou catiônicas. A terceira etapa é usualmente considerada como a taxa de estágio determinante em processos de tingimento, o qual afeta a adsorção de corantes sobre a superfície do substrato [170]. Os corantes também são adsorvidos através das interações hidrofóbicas e eletrostáticas, ligações de hidrogênio e pelas interações entre os grupos funcionais da superfície do adsorvente e do corante (adsorvato) [158]. O carbono ativado é o adsorvente mais popular para a remoção de poluentes de águas residuais dentre todos os materiais adsorventes propostos [171]. A eficácia de adsorção em carvão ativado para remoção de uma grande variedade de corantes a partir de águas residuais tornou-se uma alternativa ideal para outras opções de tratamento dispendioso [172].

Quitosana modificada a partir de reação de *grafting* tem aplicação como material adsorvente na remoção de corantes e metais pesados. Devido à sua biocompatibilidade, alta biodegradabilidade, a baixa toxicidade e propriedades de adsorção, a quitosana (poly- β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose) foi aprovada como um promissor material adsorvente ambientalmente correto. Sendo assim, este polissacarídeo possui aplicações como material adsorvente na remoção de poluentes ambientais tais como corantes [173], metais pesados [174,175] e drogas [176] de acordo com o extenso relato bibliográfico para os resultados da quitosana como adsorvente [177].

Kyzas e Colab. [178] desenvolveram um novo material com modificação da quitosana por reação de *grafting* dos grupos carboxílicos do anidrido succínico sobre a estrutura da quitosana para aplicação como adsorvente na remoção de corante catiônico e metais pesados por processo de adsorção. Gad e Colab. [4], desenvolveram um hidrogel pela reação de reticulação do alginato de sódio com a

acrilamida por meio de irradiação gama. Neste estudo foram investigados a concentração e o comportamento do hidrogel obtido, bem como as propriedades térmicas e morfológicas. A estabilidade térmica do alginato de sódio mudou significativamente quando misturado com acrilamida. A adsorção do corante catiônico pelo hidrogel foi estudada em diferentes condições experimentais, sendo o processo de adsorção do corante dependente do pH e a quantidade máxima de corante absorvida pelo hidrogel foi de 78,10 mg/g a pH 9,0.

O uso de adsorventes do tipo hidrogel introduziu uma nova alternativa para os sistemas de tratamento de águas, bem como trouxe mais oportunidades no desenvolvimento de gestão para o tratamento de águas. Na Figura 6 é ilustrado o um esquema figurativo em 3D [179] do mecanismo de adsorção de um material hidrogel para diferentes tipos de poluentes. Durante a adsorção ocorre inchamento da rede polimérica e subsequente adsorção por interação eletrostática ou complexação. A rede polimérica inchada e grupos funcionais abundantes ligados sobre as cadeias do polímero são responsáveis pela cinética rápida e alta capacidade de adsorção. Comparado aos materiais adsorventes tradicionais, este tipo de hidrogel adsorvente é chamado de “superadsorvente”.

Figura 6: Esquema figurativo da adsorção de poluentes por hidrogel superadsorvente [180].



Mahmoud e Colab. [179] avaliaram a adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente fibra de carvão tratada com ácido, sendo observado que o aumento da concentração inicial do corante de 50 para 200 mg/L, aumentou a capacidade de adsorção (q mg/g) do corante azul de metileno de 10,6 para 17,8 mg/g.

Yagub e Colab. [35] relataram que a adsorção do corante catiônico azul de metileno sobre o pó de folhas de pinho é maior com o aumento do pH da solução, conforme pode ser visto na relação do percentual de adsorção versus o pH inicial da solução mostrado na Figura 7. Yao e Colab. [181] na remoção de corantes catiônicos por processo de adsorção sobre microesferas porosas de poliacrilamida (PAM) magnética, observaram que a capacidade de adsorção (q) é maior com o aumento da concentração inicial da solução de corante de 5 para 300 mg/L (Figura 8). Foi sugerido que a adsorção é favorável em concentrações mais elevadas do corante azul de metileno, dificilmente observado por outros adsorventes.

Figura 7: Efeito do pH da solução na adsorção de azul de metileno em folhas de pinho [35].

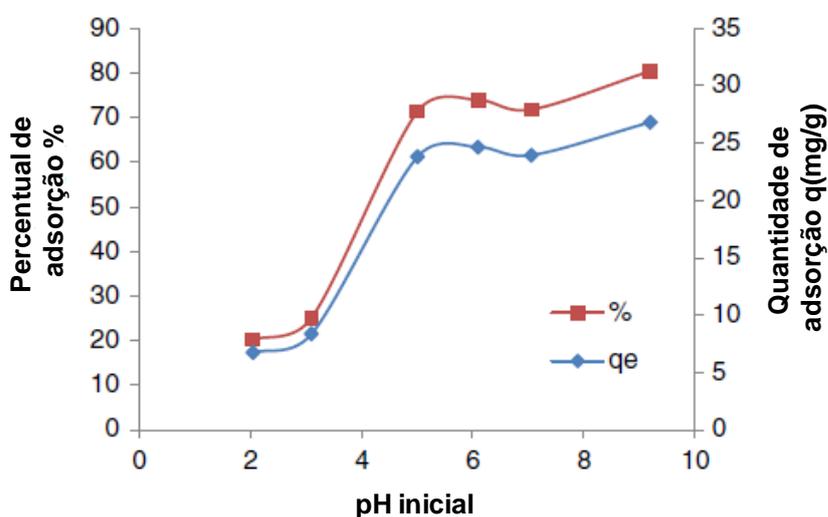
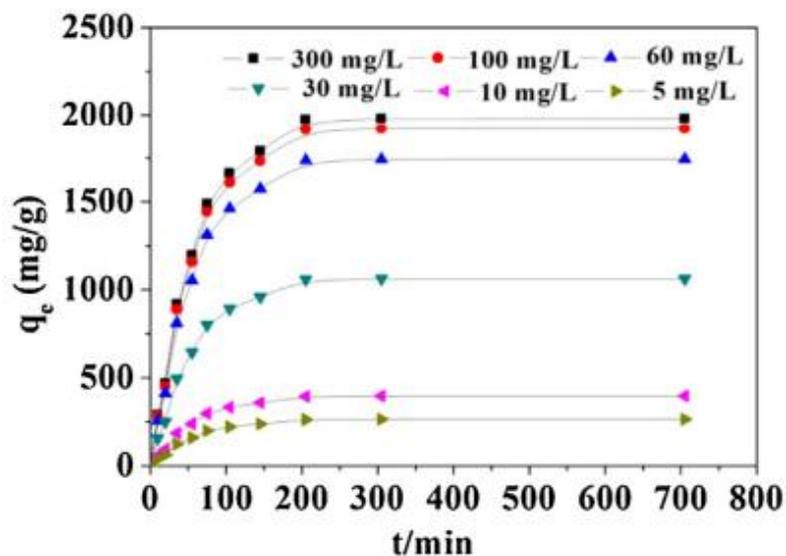


Figura 8: Efeito da concentração inicial da solução de corante azul de metileno no processo de adsorção do corante [181].



3. OBJETIVOS

Esta Tese teve como objetivo a obtenção de polímero polieletrólito a partir de alginato de sódio, visando à obtenção de um floculante para remoção de corantes por processo de adsorção. Para tal, a graftização de alginato de sódio foi realizada por método de sonoquímica.

Os objetivos específicos do trabalho foram avaliar o uso da energia de ultrassom na ativação da reação de modificação do alginato de sódio com acrilamida com obtenção de copolímeros graftizados (SAG-g-PAM), testar os adsorventes a base de alginato na remoção de corantes em solução aquosa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém uma lista dos reagentes, solventes e materiais utilizados, bem como uma lista dos equipamentos. Descreve o experimento realizado para a reação de *grafting* do alginato de sódio com acrilamida por sonoquímica para a produção de polímero eletrólito. Igualmente descreve os tipos de análises realizadas para a caracterização dos compostos obtidos.

4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados alginato de sódio, viscosidade (15-20 cP) adquirido da Sigma Aldrich Brasil Ltda.; azul de metileno hidratado P.A, adquirido da NEON; acrilamida, Grau de pureza $\geq 99\%$, adquirido da Sigma-Aldrich; ácido Acético Glacial P.A – 99,7%, adquirido da ACS; acetona P.A – 99,5%, adquirido da Anidrol; água Deuterada (D₂O) – 99,96% D, adquirido da Sigma-Aldrich Brasil Ltda; formamida P.A – 99,5%, adquirido da VETEC; e persulfato de amônio P.A – 98,6%, adquirido da NEON.

4.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados neste trabalho:

- Agitador Mecânico, (Gehaka) modelo AM - 20;
- Balança Analítica (Precisa), modelo XT 220 A;
- Balança Termogravimétrica, (TA Instruments) modelo TGA 2050;
- Moinho, Analytical Mill, modelo 4301-00;
- Centrífuga – Herolab, modelo Uniceh;
- Chapa de aquecimento com agitação, (Fisatom), modelo 752 A;
- Equipamento de Espalhamento de Luz, (Brookneaven Instruments) – modelo 127 da Spectra-physics;

- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de 500 MHz (11,7 T) Agilent Technologies;
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, (PERKIN ELMER) modelo FTIR SPECTRUM 1000.
- Estufa a Vácuo (Nova Ética) modelo 440/2D;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, (Philips) modelo XL 20;
- pHmetro portátil (pH100) Ecosense, modelo YSI;
- Spectrometer PG Instruments Ltda. modelo T 80 + UV/VIS;
- Ultrassom Sonics Vibra Cell, modelo VCX 750;
- Viscosímetro Ubbelodhe constante 0,004925 mm²/s, modelo OB certificado de calibração ISSO 17025 : 2005;
- Zeta PALS – Zeta Potential Analyser, Brookhaven.

4.3 Modificação química do alginato por método assistido por Ultrassom

4.3.1 Método Calorimétrico para determinação da potência do meio

Na modificação química do alginato de sódio com energia de ultrassom, previamente foi determinada a potência acústica absorvida por um volume de líquido (água destilada) por meio do método calorimétrico conforme o procedimento descrito por Margulis e Margulis [182].

A potência acústica absorvida pela água foi determinada através do uso do aparelho Sonics Vibra Cell (modelo VCX 750), equipado com uma probe de aço inoxidável de 13 mm, que opera a uma frequência de 20 kHz e com amplitude de 30%. Neste procedimento, 55 mL de água destilada foi submetida à energia de ultrassom, sendo mensurada a temperatura do meio a cada 5 min com registro até o término do ensaio de 60 min. As curvas da temperatura em função do tempo foram plotadas e os polinômios da 6ª ordem foram ajustados, conforme mostra a Figura 9 e Tabela 2.

Figura 9: Curva de Temperatura x tempo com ajuste polinomial de 6ª ordem para determinação da potência acústica.

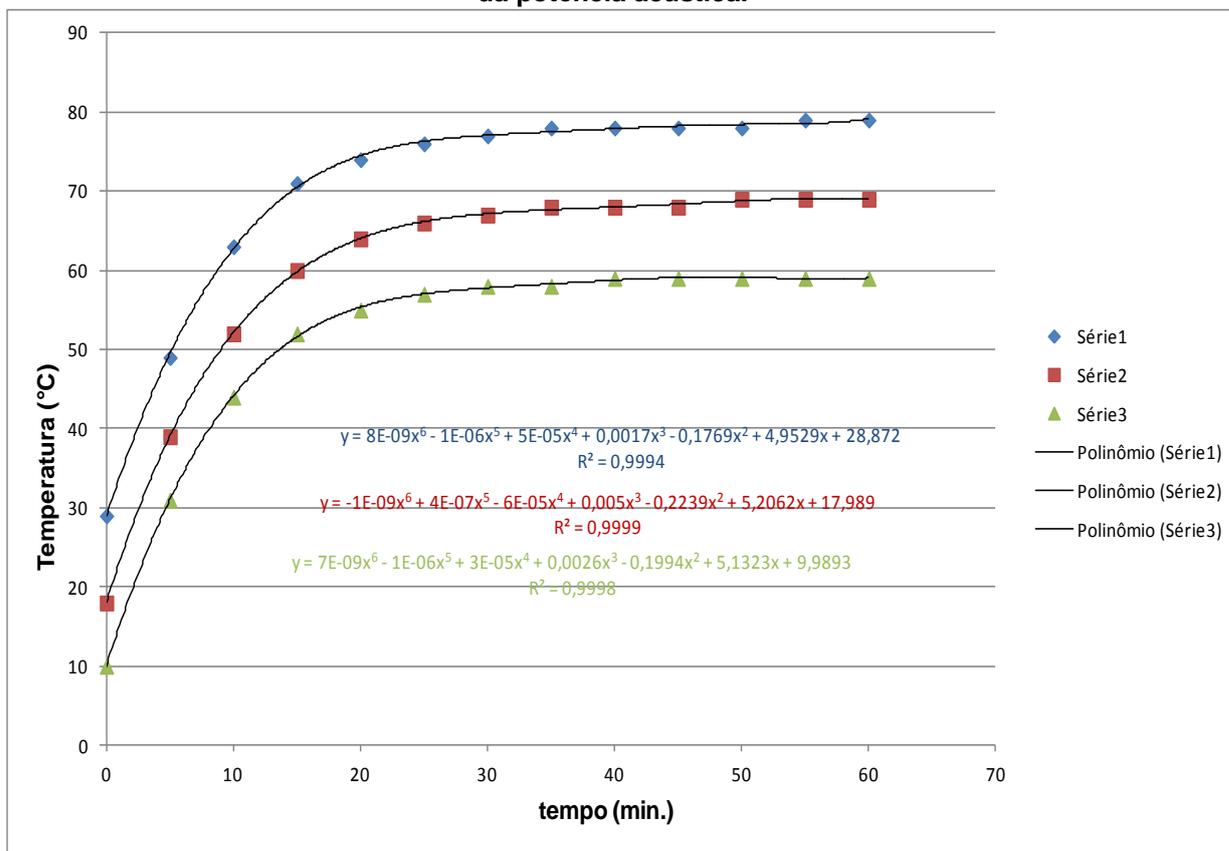


Tabela 2: Valores de temperatura e do tempo obtidos através do método calorimétrico assistido por Ultrassom para obtenção da Potência Ultrassônica.

Tempo (min)	Temperatura (°C)		
	Teste 1	Teste 2	Teste 3
0	29	28	30
5	49	49	51
10	63	62	64
15	71	70	72
20	74	74	75
25	76	76	77
30	77	77	78
35	78	78	78
40	78	78	79
45	78	78	79
50	78	79	79
55	79	79	79
60	79	79	79

A análise foi realizada em triplicata, e a potência acústica (W) absorvida pela água foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$W = M_s C_{p,s} \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

Onde, M_s é a massa de água (solvente) utilizada em Kg (0,055), $C_{p,s}$ é o calor específico da água em j/Kg.K (4186) e $\frac{dT}{dt}$ a inclinação da curva da $T \times t$, no $t = 0$ (K/s). A potência absorvida por 55 mL de água destilada na amplitude de 30% foi 19,56 W conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores obtidos do polinômio de 6ª ordem (dT/dt) através do método calorimétrico assistido por Ultrassom para obtenção da Potência Ultrassônica.

Testes	dT/dt	Potência (W)	Potência Média (W)
Teste 1	0,08255	19,0051	
Teste 2	0,08677	19,9771	19,5586
Teste 3	0,08554	19,6935	

4.3.2 Reação de graftização do alginato de sódio com acrilamida

Os copolímeros obtidos através da reação de graftização do alginato de sódio e acrilamida foram sintetizados após o trabalho anterior, sobre a modificação de polissacarídeo, realizado em nosso laboratório usando o ultrassom [8].

A reação de *grafting* do alginato de sódio foi realizada em balão de vidro de fundo redondo de 100 mL, adaptado no *probe* do ultrassom conforme mostrado na imagem fotográfica do sistema na Figura 10. Foram utilizadas proporções molares de alginato de sódio/ acrilamida iguais a 1:6; 1:11 e 1:23 em 50 mL de água destilada, com adição de 0,4 g de persulfato de amônio (APS) como iniciador radicalar em meio aquoso (5 mL). Os reagentes foram homogeneizados, transferidos para o balão de vidro e desaerados pela passagem de fluxo de N_2 durante 20 min, para remoção de oxigênio no meio reacional. Em seguida as soluções das amostras foram sonicadas sob atmosfera de N_2 usando uma *probe* de aço inoxidável de 13 mm mediante o uso do aparelho Sonics Vibra Cell (modelo VCX 750), que opera a uma frequência de 20 kHz. O tempo de reação variou conforme aumento da

concentração de monômero (acrilamida), sendo esta visualizada pelo aumento da viscosidade do meio (polimerização). O produto obtido foi deixado em banho de gelo até atingir a temperatura ambiente, após foi precipitado e lavado com excesso de acetona (≈ 200 mL), sendo em seguida filtrado, seco em estufa a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h e armazenado em dessecador. Após as amostras serem secas estas foram moídas num moinho e purificadas [183,3].

Figura 10: Ultrassom utilizado na reação de *grafting* do alginato de sódio.



A Figura 11 apresenta de forma simplificada o fluxograma da preparação do alginato de sódio graftizado ativada por energia de ultrassom, sendo que a reação de graftização foi realizada pelo método de síntese assistido por radiação de ultrassom. A homopolimerização da acrilamida ativada por ultrassom foi realizada para comprovação da efetividade do método, sendo utilizada como branco. A imagem fotográfica do produto obtido na forma de pó através de reação de *grafting* pode ser visto na Figura 12.

Figura 11: Fluxograma da obtenção de alginato graftizado com acrilamida.

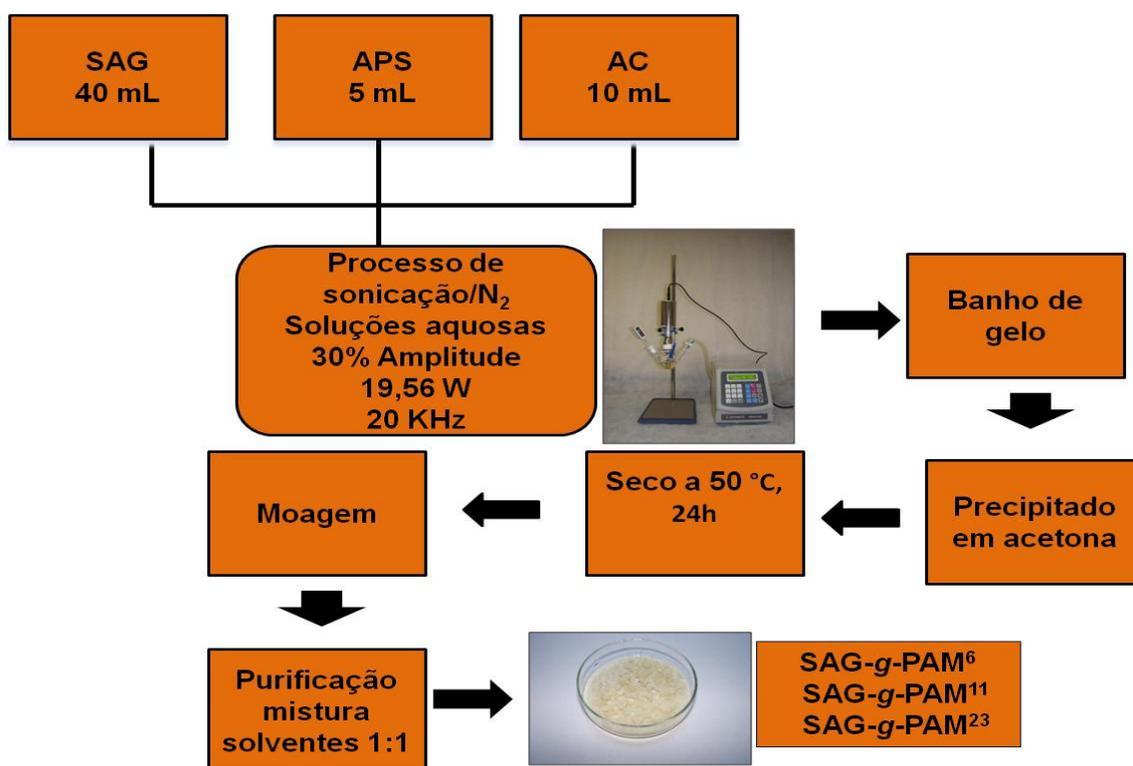


Figura 12: Imagem do pó do copolímero de alginato obtido neste trabalho.



4.3.3 Método de purificação do copolímero SAG-g-PAM

O produto obtido por reação de *grafting* por meio do método assistido por ultrassom, os compostos de SAG-g-PAM nas proporções molares de 1:6, 1:11 e

1:23 foram purificados numa mistura de formamida e ácido acético glacial (1:1) para remoção do homopolímero formado em detrimento à polimerização dos copolímeros graftizados [183,3]. As amostras do produto obtido foram colocadas em becker de 200 mL com aproximadamente 100 mL da mistura de solventes (1:1), e mantidas na temperatura ambiente sob agitação constante durante 24 h. Após, foi colocado no frasco um excesso de acetona (≈ 150 mL) para precipitação do copolímero. O produto obtido foi filtrado e lavado vários vezes com acetona para remoção de traços de ácido acético glacial e formamida, sendo em seguida, seco em estufa a 50 °C por 24 h e armazenado em dessecador.

4.4 Caracterização

4.4.1 Determinação da eficiência de *grafting*

A eficiência de *grafting* foi calculada de acordo com BAJPAI e Colab. [184].

O percentual da Eficiência de *grafting* do alginato de sódio graftizado (% E) foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$\%E = \frac{W_1 - W_0}{W_2} \times 100 \quad (2)$$

Onde, W_1 é a massa do alginato graftizado com acrilamida; W_0 é a massa do alginato de sódio; e W_2 é a massa do monômero (acrilamida)

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho

Espectros de Infravermelho das amostras do alginato de sódio, acrilamida, poli(acrilamida) e dos compostos modificados quimicamente por reação de graftização foram obtidas em um espectrômetro com transformada de Fourier, Perkim Elmer, modelo Spectrum 1000, por transmitância, utilizando o método de pastilha com KBr. As análises foram realizadas com 32 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Nessa frequência, a radiação infravermelha quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular, sendo possível a identificação de

grupos funcionais presentes na estrutura do material e o acompanhamento das modificações nas estruturas químicas dos polímeros.

4.4.3 Medidas da Viscosidade Intrínseca

A determinação da viscosidade das soluções dos polímeros puro e modificados foi realizada num viscosímetro Ubbelodhe (Constant: 0.004925) a 25 °C. As medidas foram feitas em solução aquosa de cloreto de sódio 0,1 M. O tempo de fluxo das soluções foi determinado para quatro diferentes concentrações (0.1, 0.05, 0.025 e 0.0125 g/dL). A partir do tempo de fluxo das soluções do polímero (t) e do solvente (t_0 , para a solução aquosa de cloreto de sódio) foi obtida a viscosidade relativa ($\eta_{rel} = t/t_0$). A viscosidade específica ($\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$), a viscosidade reduzida ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$) e a viscosidade inerente ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$) foram calculadas, no qual C representa a concentração do polímero em g/dL. A viscosidade reduzida (η_{red}) e a viscosidade inerente (η_{inh}) foram simultaneamente plotadas em função da concentração. A viscosidade intrínseca foi obtida a partir do ponto de interseção após extrapolação dos dois plotados (isto é, $\eta_{red} \times C$ e $\eta_{inh} \times C$) para concentração zero [185].

4.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa que ocorre em uma amostra devido à elevação da temperatura ou com o tempo de análise. Variações na massa ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição ou vaporização. A análise termogravimétrica do alginato de sódio e dos compostos modificados quimicamente por reação de *grafting* foram realizadas em um aparelho da TA Instruments modelo 2050, sob atmosfera de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 20 mg e a calibração do aparelho foi feita com oxalato de cálcio e alumínio.

4.4.5 Análises de RMN de ^{13}C

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono treze (RMN de ^{13}C) foram obtidos à temperatura de 50 °C em um espectrômetro da Agilent 500-MHz, modelo DD2, utilizando uma sonda de 5 mm e frequência de 125 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras dos polímeros puro e modificados SAG, AC, PAM e SAG-*g*-PAM¹¹ foram solubilizadas em água deuterada (D_2O) na proporção de 40 mg.mL⁻¹.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da morfologia das amostras de AC, PAM, SAG, na forma de pó, antes e após modificações químicas e sua variação com a composição foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Philips modelo XL 20, com as seguintes condições de análise: 10,0 kV e aumento de 700 vezes. As amostras recobertas com ouro foram analisadas a temperatura ambiente.

4.4.7 Espalhamento de Luz

A espectroscopia de espalhamento de luz é um método não destrutivo para o estudo de fluidos complexos, incluindo soluções de polímeros e biopolímeros, suspensões coloidais, sistemas micelares e nano partículas de uma forma em geral. As técnicas que compreendem esta espectroscopia são utilizadas há décadas no estudo de macromoléculas, principalmente por físicos e físico-químicos. Entretanto, as suas aplicações analíticas vêm assumindo cada vez mais importância no âmbito das nanociências e nanotecnologias. Esta potencialidade deve-se aos comprimentos de correlação, ou, mais propriamente, às dimensões, que a espectroscopia de espalhamento de luz é capaz de determinar. Por tratar-se de uma metodologia que utiliza luz visível como fonte de energia, e ângulos de observação, facilmente observados, para detecção da luz espalhada, pode-se dimensionar partículas em solução ou suspensão com tamanhos entre 2 nm e 500 nm. A técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) é eficaz para se detectar flutuações temporais

na intensidade de luz espalhada, devido a flutuações de concentração e densidade na amostra (causas do movimento Browniano). O número de fótons que entra no detector é gravado e analisado por meio de um correlador digital. O sinal da radiação é, assim, adquirido na forma de uma função de correlação temporal [186].

As medidas de espalhamento de luz (DLS) foram realizadas no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM – UFRGS) em um equipamento da Brookhaven Instruments, modelo 127 da Spectra-physics, com emissão de luz no comprimento de onda de 632,8 nm, a 35 mW de potência. Os valores de R_h (raio hidrodinâmico) foram obtidos para o SAG, PAM e copolímeros na proporção molar 1:6; 1:11 e 1:23. As soluções aquosas foram preparadas após solubilização de 8 mg.mL⁻¹ em NaCl 100 mM a 50 °C com agitação constante durante 24 h, sendo em seguida centrifugadas a 6000 rpm por 60 min e transferidas para as cubetas ópticas. As medidas efetuadas no ângulo de espalhamento de 90 °C forneceram os R_h aparentes, todas as medidas foram realizadas a temperatura de 21 °C.

4.4.8 Potencial Zeta

O potencial Zeta do SAG e do copolímero SAG-*g*-PAM⁶ foi determinado em um analisador Zeta Pals da Brookhaven no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM – UFRGS) em um equipamento Zeta Pals da Brookhaven. As soluções aquosas de SAG e do SAG-*g*-PAM⁶ foram preparadas na proporção de 0,1 g de amostra/100 mL de NaCl 0,1 M. As amostras foram primeiramente solubilizadas na solução de NaCl 0,1 M a temperatura ambiente com agitação constante. Após foram aquecidas a 70 °C por 30 min e deixadas em repouso até atingir a temperatura ambiente, para em seguida ser ajustado o pH das soluções com NaOH e HCl 0,1 M para 2.5; 3.5; 4.5; 5.5; 7.0; 8.0 e 10.0. Após, foi retirada uma alíquota de solução para a realização da análise em um analisador Zeta Pals da Brookhaven, que mensura o potencial zeta.

4.4.9 Ensaios de adsorção

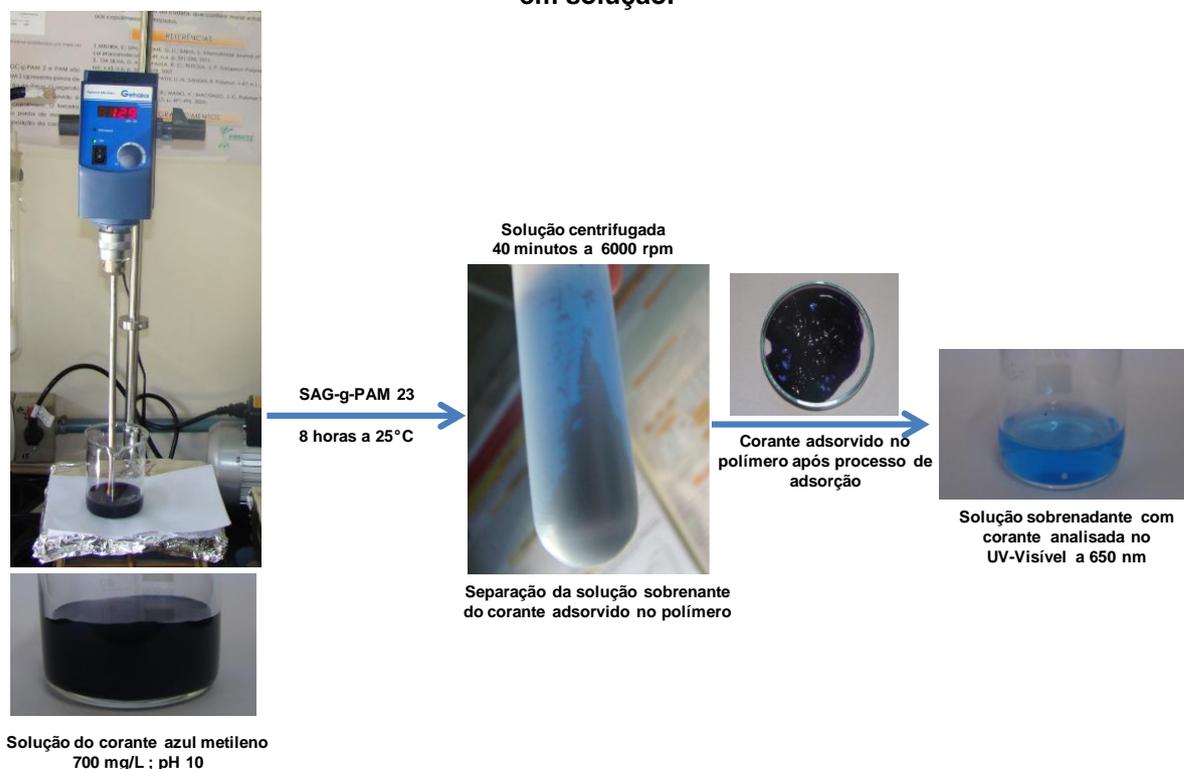
Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, em um becker de 250 mL contendo 500 mg do adsorvente polimérico em 0,05 L de solução de corante azul de metileno na concentração de $2,2 \times 10^{-6} \text{ mmol L}^{-1}$ a pH=10. Também foram feitos estudos do efeito da concentração inicial do corante e do pH no processo de adsorção. O teste sobre a influência da concentração inicial do corante e do pH foi realizado pela adição de 500 mg do polímero adsorvente em 0,05 L a diferentes concentrações iniciais do corante azul de metileno ($7,82 \times 10^{-8}$, $1,56 \times 10^{-7}$, $1,10 \times 10^{-6}$, $1,60 \times 10^{-6}$, $2,03 \times 10^{-6}$ e $2,2 \times 10^{-6} \text{ mmol L}^{-1}$) com variação do pH do meio de 4,0, 5,0, 7,0, 8,0, 9,0, e 10,0. O pH foi ajustado pela adição de soluções aquosas de NaOH e HCl (1 M). O processo de adsorção também foi realizado a partir de uma menor concentração inicial de corante ($1,6 \times 10^{-8} \text{ mmol L}^{-1}$) para avaliar a efetividade do método na remoção de cor do corante azul de metileno (AM). Todos os experimentos foram realizados em duplicata sob temperatura ambiente e agitação constante através da utilização de um agitador mecânico a 130 rpm. As soluções com corante azul de metileno ficaram em suspensão com 500 mg do polímero adsorvente em temperatura ambiente e agitação constante durante 8 horas de adsorção. Após este tempo, as amostras foram centrifugadas durante 40 min a 6000 rpm e o sobrenadante das soluções com corante azul de metileno foram submetidas à leitura no espectrofotômetro na região do UV-visível no comprimento de onda de 650 nm, conforme mostrado na Figura 13. As quantidades adsorvidas foram determinadas de acordo com a Equação 3.

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (3)$$

Onde, C_i e C_f correspondem respectivamente a concentração inicial e final da solução aquosa do corante azul de metileno em mg L^{-1} , m corresponde à massa do adsorvente em miligramas, V ao volume do corante em litro e a capacidade de adsorção q é a quantidade adsorvida do adsorvato em mg g^{-1} do adsorvente. A concentração do corante em equilíbrio foi calculada através da curva de calibração, onde a absorbância máxima foi a 650 nm e uma relação linear entre a absorbância X a concentração do corante azul de metileno foi determinada neste comprimento de

onda. Água deionizada foi usada como padrão e a eficiência de descoloração (ED%) foi calculada através da Equação 4.

Figura 13: Esquema do processo de adsorção usado para remover o corante azul de metileno em solução.



$$\%ED = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde, C e C_0 são as concentrações do corante na fase aquosa (sobrenadante) após e antes da adição do polímero adsorvente, respectivamente.

As determinações das concentrações finais das soluções do corante azul de metileno após o processo de adsorção foram feitas por espectrofotometria na região do UV-Visível, tendo como referência a curva analítica previamente construída.

4.4.10 Método de análise para determinação da concentração final do corante azul de metileno

Para avaliar a capacidade de remoção do corante azul de metileno pelo polímero adsorvente durante o processo de adsorção, determinou-se a concentração do sobrenadante da solução de azul de metileno por medida da absorbância a 650 nm em um espectrofotômetro na região do UV-Visível, com

cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A absorvância mensurada a 650 nm foi convertida em concentração do corante azul de metileno por meio do uso da curva de calibração mostrada na Figura 14 e Tabela 4, construída mediante medida da absorvância das soluções do corante azul de metileno nas concentrações de 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 6,3 mg/L que foram preparadas a partir de uma solução estoque de 10 mg/L. Para as soluções de corante de azul de metileno que apresentaram absorvância maior do que 1 mg/L (valor máximo obtido da curva linear padrão da absorvância X concentração) efetuou-se uma diluição de forma a obter uma solução de concentração compreendida entre 0 e 1 mg/L. A equação da reta $Y = 0,1602X + 0,006$ foi obtida por regressão linear da absorvância X concentração, onde Y= absorvância e X= concentração em mg/L.

Figura 14: Curva de calibração das soluções de azul de metileno a 650 nm.

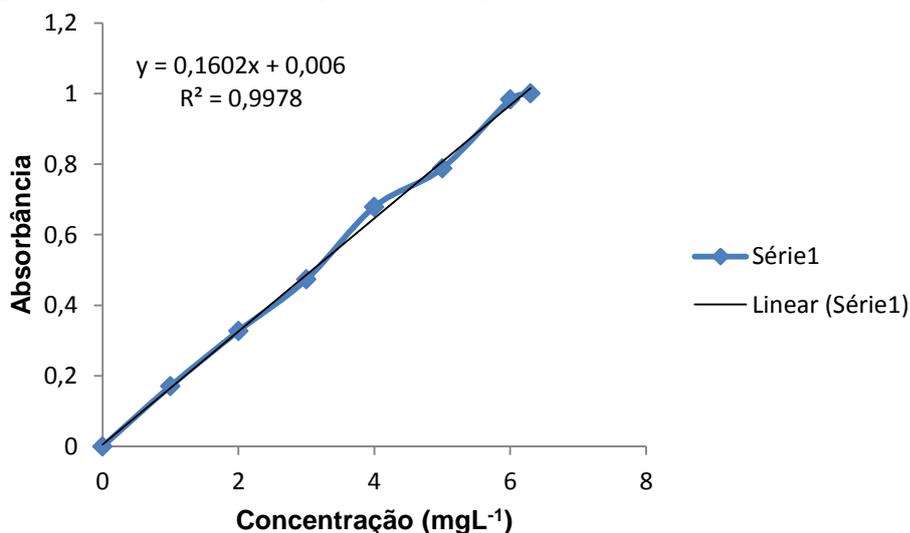


Tabela 4: Dados obtidos de absorvância a 650 nm das 7 concentrações das soluções de azul de metileno mensuradas no espectrofotômetro UV-Visível.

Absorvância	Concentração (mg/L)
0	0
0,171	1
0,327	2
0,473	3
0,679	4
0,788	5
0,983	6
1	6,3

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de *grafting* do alginato de sódio com acrilamida através do uso de energia ultrassom, denominado método de *grafting* assistido por ultrassom, foi feita por via radicalar, cuja energia gera um aquecimento instantâneo pelo processo de cavitação. O polieletrólito obtido apresenta cadeia macromolecular de alginato de sódio biodegradável, e *grafting* ou cadeias laterais curtas de poli(acrilamida), sendo esta sintética igualmente solúvel, e passível de degradação no caso de uma oxidação a *posteriori*. Tal copolímero graftizado tem *graftings* com sítios ionizáveis com caráter aniônico, apresentando, portanto potencial para uso como polímero adsorvente. A modificação química do alginato de sódio foi acompanhada por FTIR, TGA, MEV e RMN, e a avaliação da eficiência deste na remoção de azul de metileno, em comparação com o polímero puro (SAG), com acrilamida (AC) e poli(acrilamida) (PAM), foi feita somente com o copolímero SAG-g-PAM¹¹ obtido com concentração média de acrilamida.

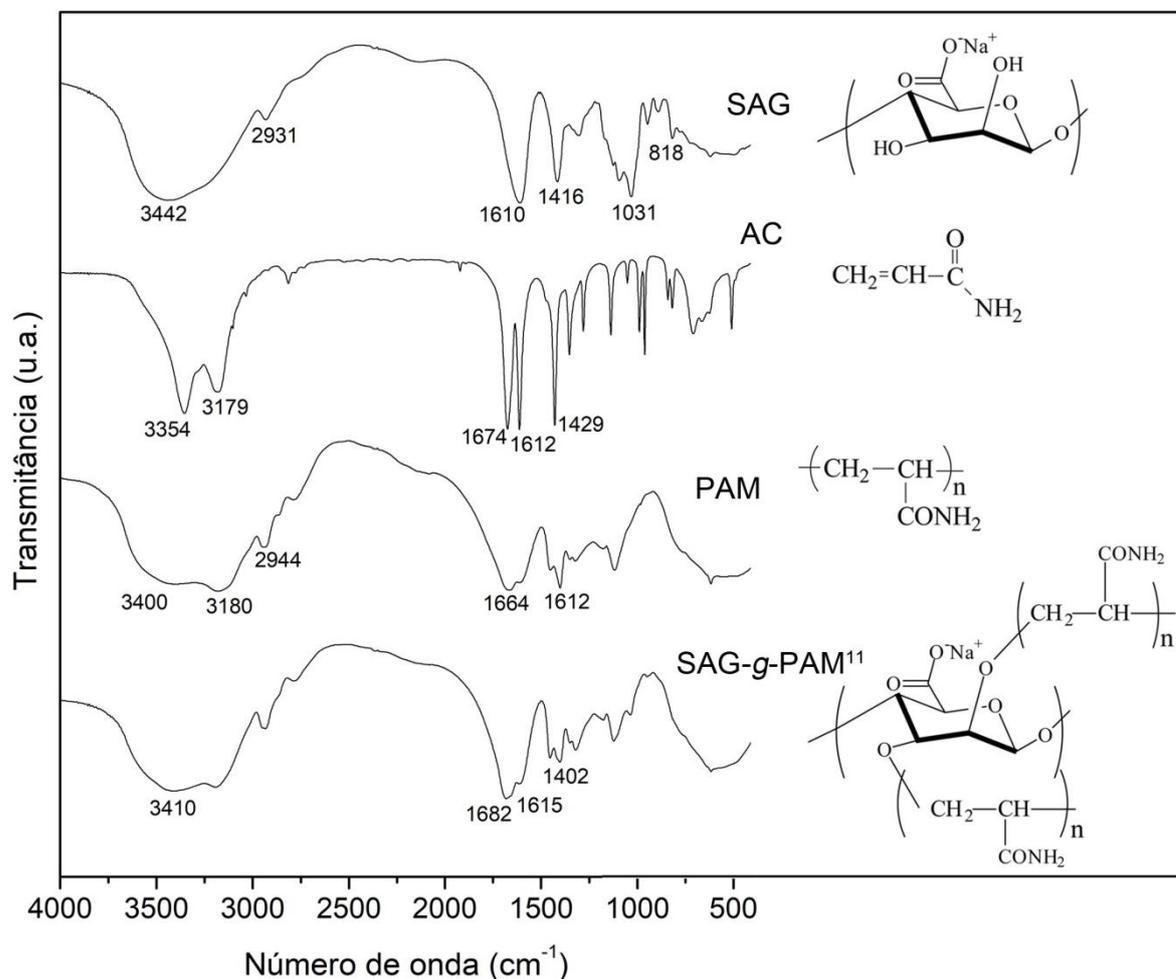
5.1 Síntese do SAG-g-PAM assistida por energia de Ultrassom

Na Figura 15 é mostrado comparativamente os espectros de FTIR do alginato de sódio puro (SAG), da acrilamida (AC), poli(acrilamida) (PAM) e do produto obtido na reação de *grafting* com r.m. SAG/AM igual a 1:11 (SAG-g-PAM¹¹).

O (SAG) apresenta banda intensa de absorção dos grupos hidroxilas livres, inter e intramolecular na região de 3442 cm^{-1} , e bandas de absorção em 2931 , 1610 , 1416 e 1031 cm^{-1} , indicando respectivamente a vibração do estiramento alifático da ligação C–H, COO^- assimétrico, COO^- simétrico e C–O, o que são características destes polissacarídeos [187]. O alginato de sódio apresenta uma banda característica de absorção na região de 818 cm^{-1} referente à ligação Na–O [188], sendo este ausente no composto modificado através de reação de *grafting* r.m SAG/AC 1:11. No caso do monômero de acrilamida (AC), a banda de absorção larga em 3354 cm^{-1} é atribuída à frequência de estiramento das ligações N–H do grupo NH_2 . Duas bandas fortes em torno de 1674 cm^{-1} e 1612 cm^{-1} são devidos ao estiramento (CO) da amida I e deflexão (NH) da amida II. As bandas em torno de

1429 cm^{-1} e 2813 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de estiramento do C–N e C–H, respectivamente.

Figura 15: Espectros de FTIR do alginato de sódio (SAG), da acrilamida (AC), poli(acrilamida) (PAM) e do copolímero graftizado obtido (SAG-g-PAM¹¹).

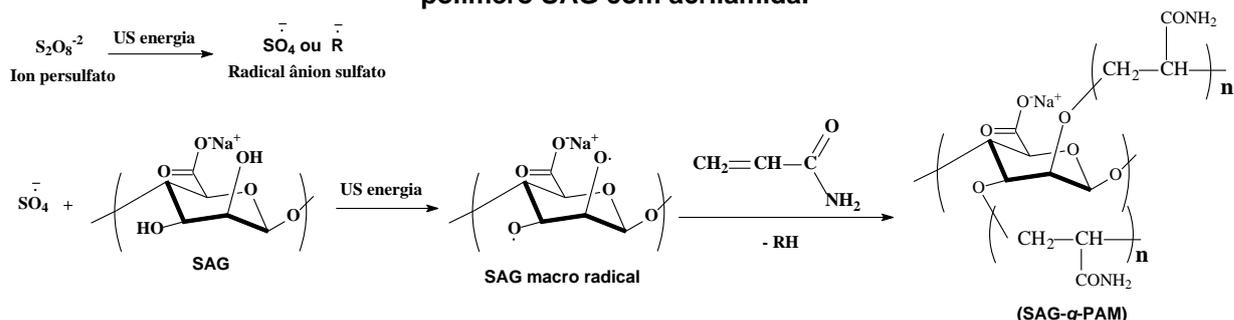


A (PAM) apresenta bandas na região de 3400 e 3180 cm^{-1} devido às vibrações de estiramento do grupo N–H e 2944 cm^{-1} para a vibração de estiramento do C–H, 1664 cm^{-1} para o estiramento do grupo C=O e 1612 cm^{-1} flexões do N–H. O espectro do SAG-g-PAM¹¹ mostrou algumas diferenças em relação ao alginato de sódio puro. A banda de estiramento do grupo hidroxila (OH^-) do SAG e a banda de estiramento N–H do grupo amida da PAM se sobrepõem e uma nova banda larga em 3410 cm^{-1} foi detectada. O aparecimento de dois picos intensos a 1682 e 1615 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento dos grupos C=O e N–H respectivamente. A presença desta banda de absorção adicional em 3410 cm^{-1} no alginato modificado em relação ao alginato puro confirma a reação de *grafting* de PAM sobre a estrutura

do SAG. Além disso, há mais uma banda adicional presente no composto modificado a 1402 cm^{-1} , o qual é atribuído à banda de estiramento C-N, o que confirmou o *grafting* do monômero, estando este resultado de acordo com os relatados na literatura [3].

A Figura 16 contém um esquema proposto para a reação de *grafting* total dos grupos hidroxilas do SAG com PAM. A quantidade molar de AC máxima utilizada foi 23 vezes aquela do alginato de sódio. De acordo com a literatura, o alginato de sódio apresenta dois grupamentos hidroxilas ($-\text{OH}$) potencialmente reativos por mero. Se encontra na literatura descrição sobre a obtenção de derivados de alginato com substituição dos dois radicais hidroxílicos, ligados aos carbonos C-2, C-3 da unidade de glicose da macromolécula do alginato [114-115].

Figura 16: Mecanismo da reação de *grafting* das unidades D-glicopiranosil das moléculas do polímero SAG com acrilamida.

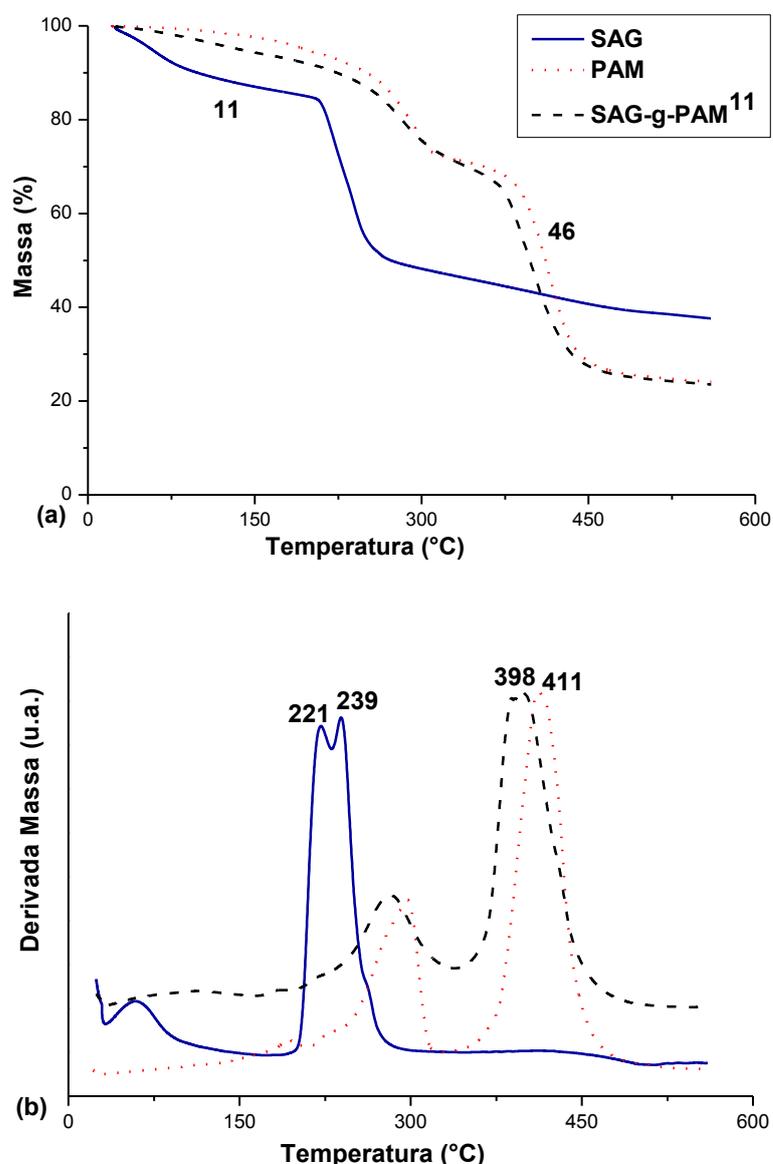


A modificação química do alginato de sódio por reação de *grafting* com acrilamida ocorre nos grupos hidroxila das unidades de D-glicopiranosil (vide Fig. 15). A reação foi realizada por energia de ultrassom que gera aquecimento por processo de cavitação. Os copolímeros (SAG-g-PAM) foram sintetizados mantendo a concentração do iniciador constante (persulfato de amônio, APS) e variando a concentração do monômero acrilamida. O APS gera radicais livres no meio reacional que atacam os grupos hidroxila das unidades repetidas D- glicopiranosil das moléculas do SAG gerando macroradicaís ($\text{SAG}-\text{O}^*$) que atacam o monômero acrilamida para formar *grafting* de PAM na estrutura do SAG [115]. A terminação da cadeia ocorreu como em uma reação típica de polimerização radicalar. O processo de cavitação de ultrassom também promove a reação de *grafting* gerando energia extra e calor ao meio. Provavelmente, a energia de ultrassom favorece instantaneamente a formação de ambos os radicais, uma vez que a incorporação de

monômeros ocorre em sua totalidade em um período muito curto em comparação com o tempo de reação do processo convencional. Na ausência de iniciador no meio reacional o ponto de gel não é alcançado, portanto nenhum produto é formado.

A estabilidade térmica do alginato de sódio e dos derivados com acrilamida pode ser avaliada comparativamente pelas curvas de perda de massa e derivada de perda de massa de TGA apresentados na Figura 17 (a e b, respectivamente).

Figura 17: Curvas de TGA de perda de massa (a) e da derivada de perda de massa (b) do alginato de sódio (SAG), poliacrilamida (PAM) e do copolímero (SAG-g-PAM¹¹) graftizado.



Segundo já descrito por ISIKLAN [187], o alginato de sódio puro (SAG) apresenta perda de massa em torno de 100 °C, devido à evaporação de água, já

que este tem caráter hidrofílico e hidrata com facilidade, e uma perda de massa acima de 200°C devido a vários processos, incluindo desidratação das cadeias sacarídicas, despolimerização com formação de água, dióxido de carbono, metano e degradação do sal do ácido algínico. Para o alginato SAG analisado se observou três estágios distintos de perda de massa. Uma perda de massa inicial de 11% em torno de 100 °C (25–125 °C) devido a umidade. Perda de massa de 40% a 239°C (125-310 °C) no segundo estágio devido à degradação dos grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$), e consequente perda de CO_2 (descarboxilação) da estrutura do carboidrato. O terceiro estágio de perda de massa (310-600 °C) pode ser atribuído à degradação da estrutura do SAG, provavelmente degradação das ligações C-O-C, e resíduo de 37% a 900 °C. Este resultado está consistente e similar com os obtidos por Rani e Colab. [189]. A Tabela 5 mostra comparativamente as principais temperaturas nas quais a perda de massa é máxima e o resíduo correspondente dos polímeros SAG, SAG-g-PAM e da PAM.

Tabela 5: Temperatura de degradação, perda de massa e resíduos do SAG, PAM e copolímero graftizado SAG-g-PAM (TGA).

Polímeros	T _{MAX} (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo a 900 °C (%)
SAG	239	40	37
PAM	411	48	24
SAG-g-PAM ¹¹	398	46	23

A PAM apresenta basicamente dois eventos de perda de massa pela análise termogravimétrica. O primeiro estágio de degradação ocorre ao redor de 192 °C com perda de massa de aproximadamente 6%. Este estágio representa a sublimação da água de ligação e a degradação de substâncias de baixa massa molar. O segundo estágio ocorre aproximadamente entre 411–575 °C com perda de massa de 48% e deve-se a degradação da PAM, com resíduo de 24% a 575 °C. A taxa de degradação máxima ocorre ao redor de 411 °C. O termograma do copolímero SAG-g-PAM¹¹ apresenta três estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorre em torno de 100 °C, com perda de massa de aproximadamente 6% e deve-se provavelmente a perda de água ligada. O segundo estágio ocorre aproximadamente entre 281–398 °C e corresponde ao início da degradação do SAG. O terceiro estágio de perda de massa representa a degradação da PAM com taxa máxima de

degradação observada a 398 °C, com resíduo de 23% a 575 °C. Segundo Zou e Colab. [190], as cadeias de alginato de sódio, aumenta o grau de carbonização do copolímero SAG-g-PAM e destrói a regularidade da cadeia molecular de poliacrilamida. A adição de SAG aumenta o teor de água da mistura PAM/SAG, devido à introdução de grupos hidrofílicos, especialmente carboxila. Sendo assim, a temperatura de degradação inicial do copolímero graftizado é reduzida de 411 °C para 398 °C, o qual é menor do que a da PAM. No caso do SAG-g-PAM¹¹ foi observado um aumento na estabilidade térmica do SAG pelo *grafting* de cadeias de PAM sobre a macro estrutura do polissacarídeo. De acordo com Pourjavadi [191], os hidrogéis obtidos por reação de *grafting* com acrilamida apresentaram maior estabilidade térmica em comparação com aqueles modificados com ácido acrílico.

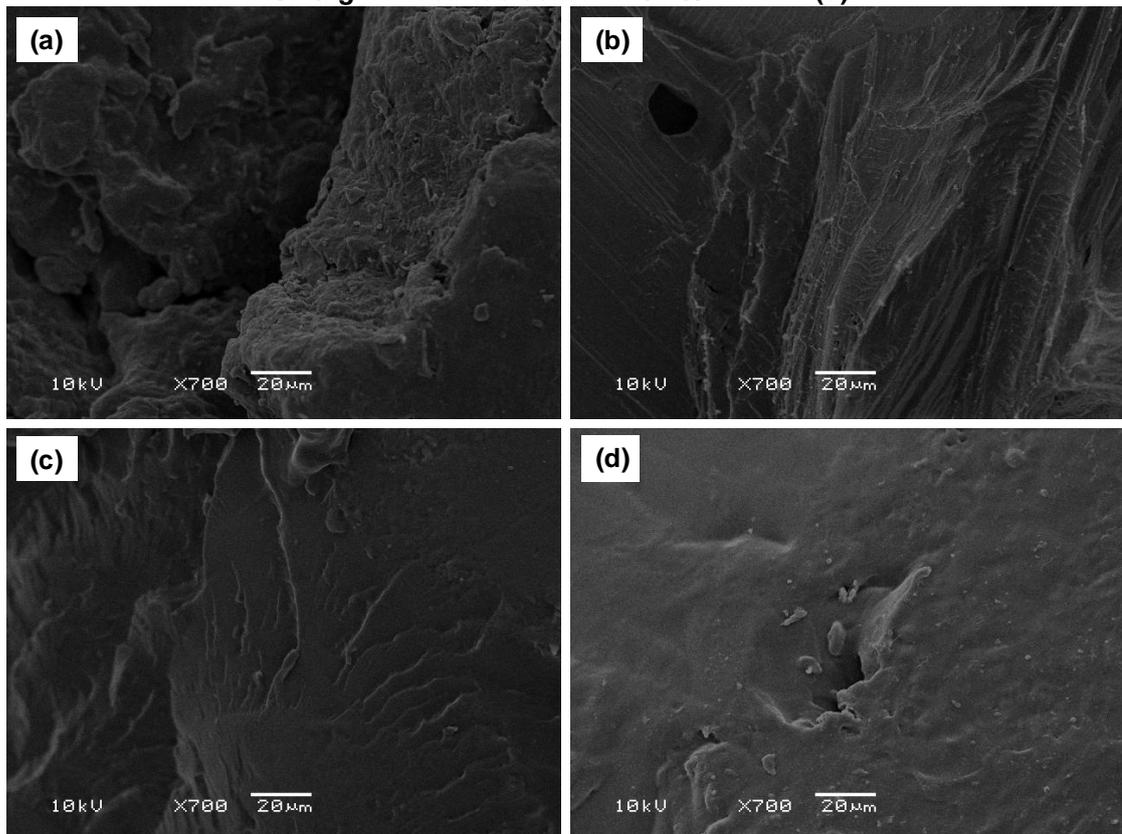
A temperatura de degradação máxima do alginato modificado passa a ser superior a 239 °C, ficando este na temperatura de 398 °C, podendo-se concluir que o aumento da estabilidade térmica do SAG modificado é devido à inserção das cadeias de poliacrilamida na estrutura molecular do alginato durante a reação de *grafting*, conforme resultados encontrados por Phang e Colab. [192], que estudaram a estabilidade térmica de um polímero superabsorvente a base de alginato – graftizado – poli [acrilamida – co – (ácido itacônico) – g –(ácido acrílico)] com acrilamida que apresentou um aumento da temperatura de degradação para 408 °C, sendo esta superior à observada para o alginato de sódio puro (244 °C), devido à incorporação de PAM, poli – ácido acrílico e poli – ácido itacônico sobre o SAG, o que aumentou a estabilidade térmica do composto obtido por *grafting*, diminuindo assim a degradabilidade deste pelo aumento das frações sintéticas.

Mudanças na morfologia da superfície do SAG modificado pelo *grafting* de acrilamida na estrutura do polissacarídeo foram avaliadas através de micrografias de MEV, mostradas na Figura 18, do copolímero SAG-g-PAM na r.m. SAG/AC 1:11, do SAG (a), AC (b), PAM (c) e SAG-g-PAM (d). Como pode ser observado, os grânulos de alginato de sódio não modificado (Fig. 18a), apresentaram morfologia de partículas na forma oval com formação de aglomerados e superfície rugosa. A micrografia da acrilamida AC (Fig. 18b) revela superfície rugosa com presença de poros, enquanto que a da PAM (Fig. 18c) exibiu superfície rugosa sem poros. Entretanto, a micrografia do copolímero com *grafting* (Fig. 18d) revelou uma morfologia superficial diferente em comparação com a obtida para o SAG, sendo

esta formada por aglomerados devido à ausência de partículas isoladas com formação de macroporos na sua superfície.

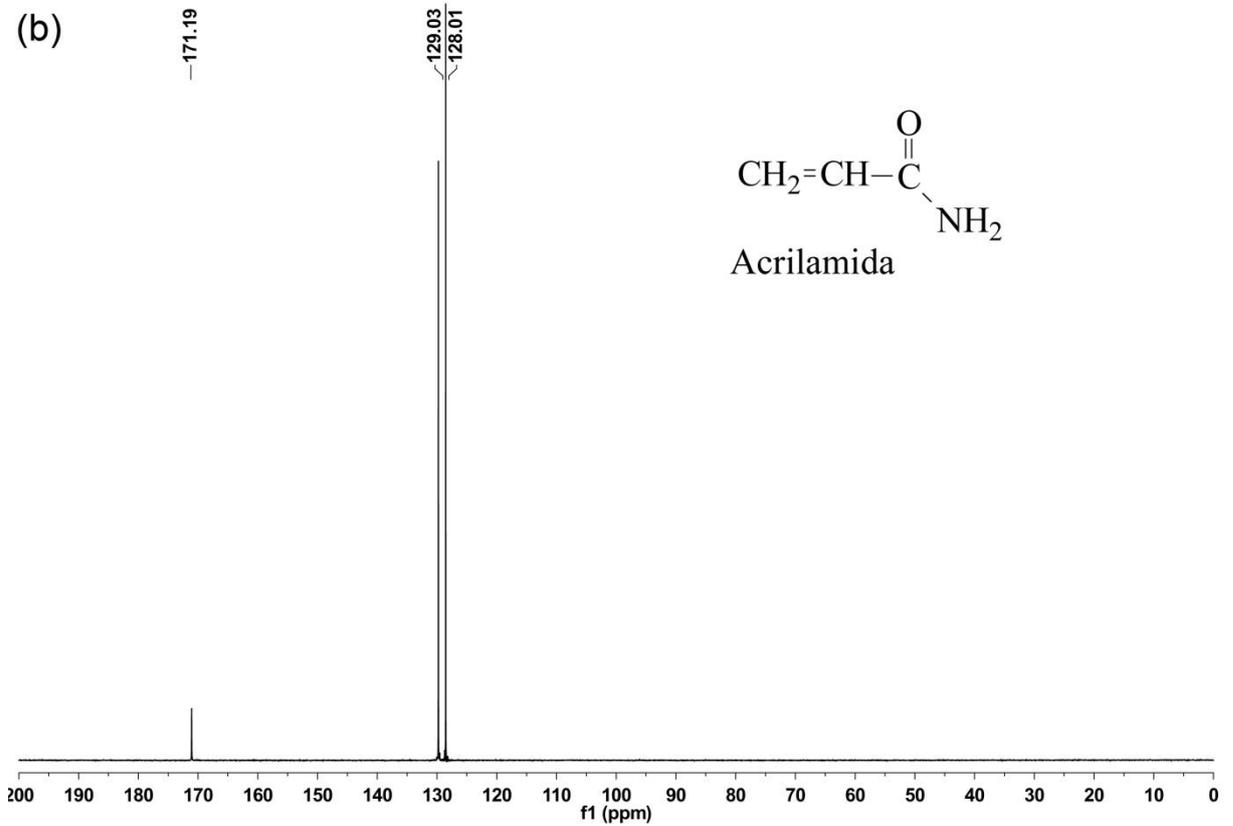
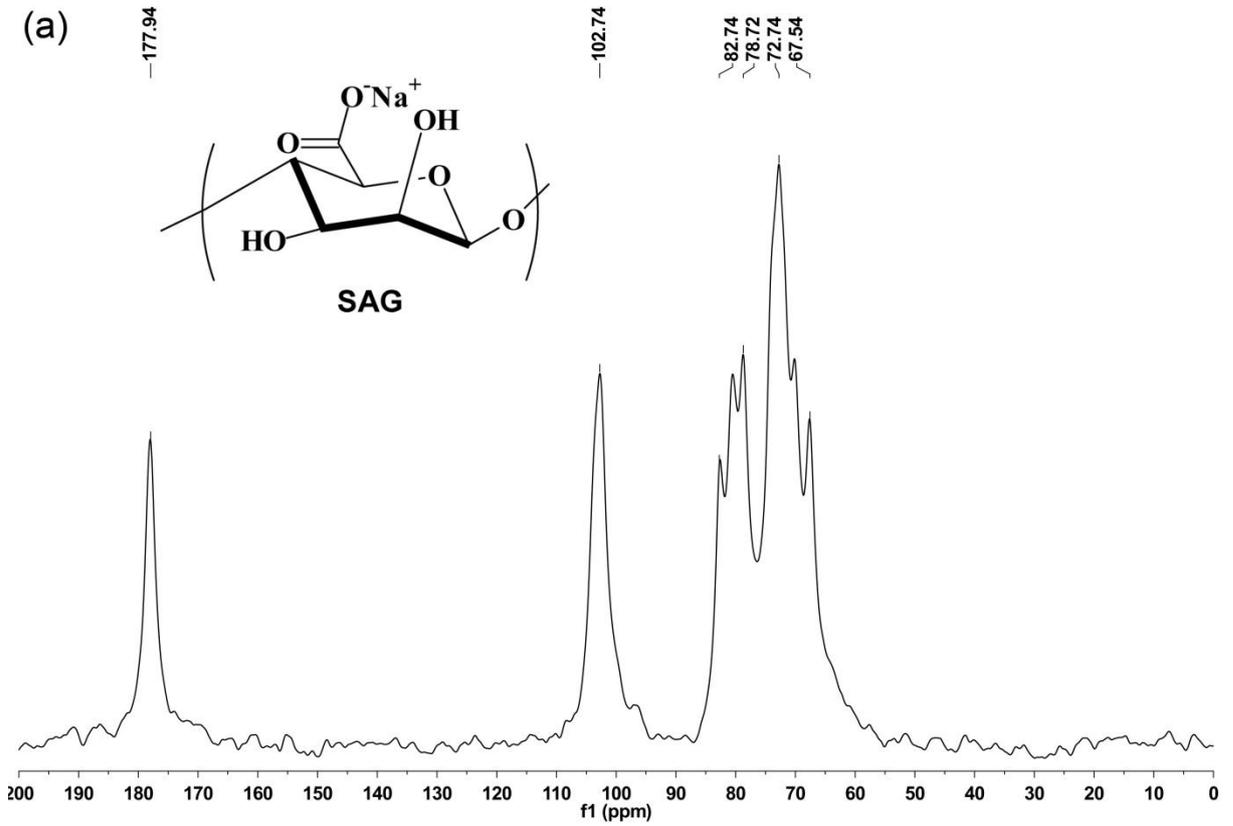
A formação de poros na superfície do SAG modificado deve-se provavelmente a energia de ultrassom que gerou aquecimento pelo processo de cavitação para obtenção do copolímero de alginato de sódio, visto que esta pode gerar temperaturas e pressões superiores em comparação com as obtidas por métodos convencionais. Está bastante claro a partir da micrografia de MEV do SAG em comparação com o produto modificado SAG-*g*-PAM que ocorreu mudanças na morfologia devido ao *grafting* de cadeias de PAM sobre a estrutura do SAG. O mesmo comportamento também foi observado por Sen e Colab. [3], que constataram que a morfologia do alginato de sódio puro mudou, após reação de *grafting* com poliacrilamida.

Figura 18: Micrografias de MEV do alginato de sódio (a), acrilamida (b), poliacrilamida (c) e SAG-*g*-PAM obtido com r.m. SAG/AM 1:11 (d).

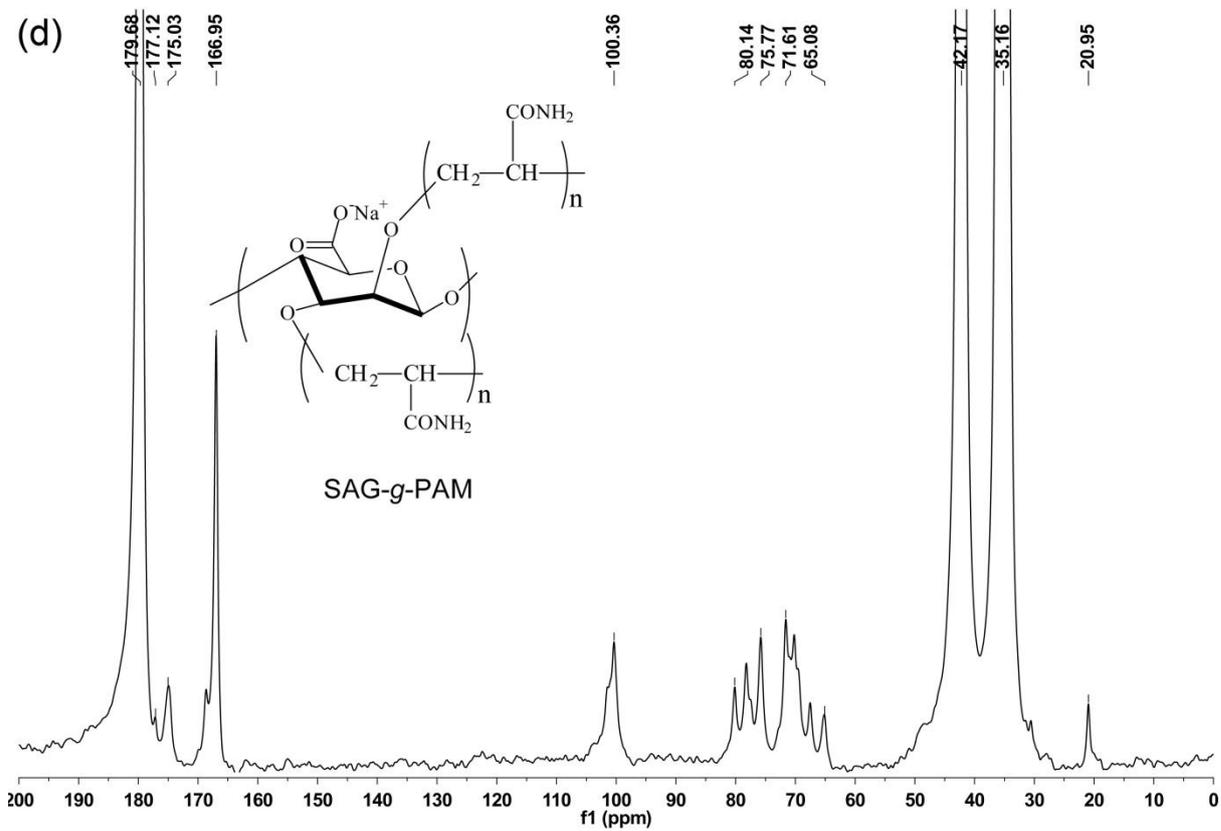
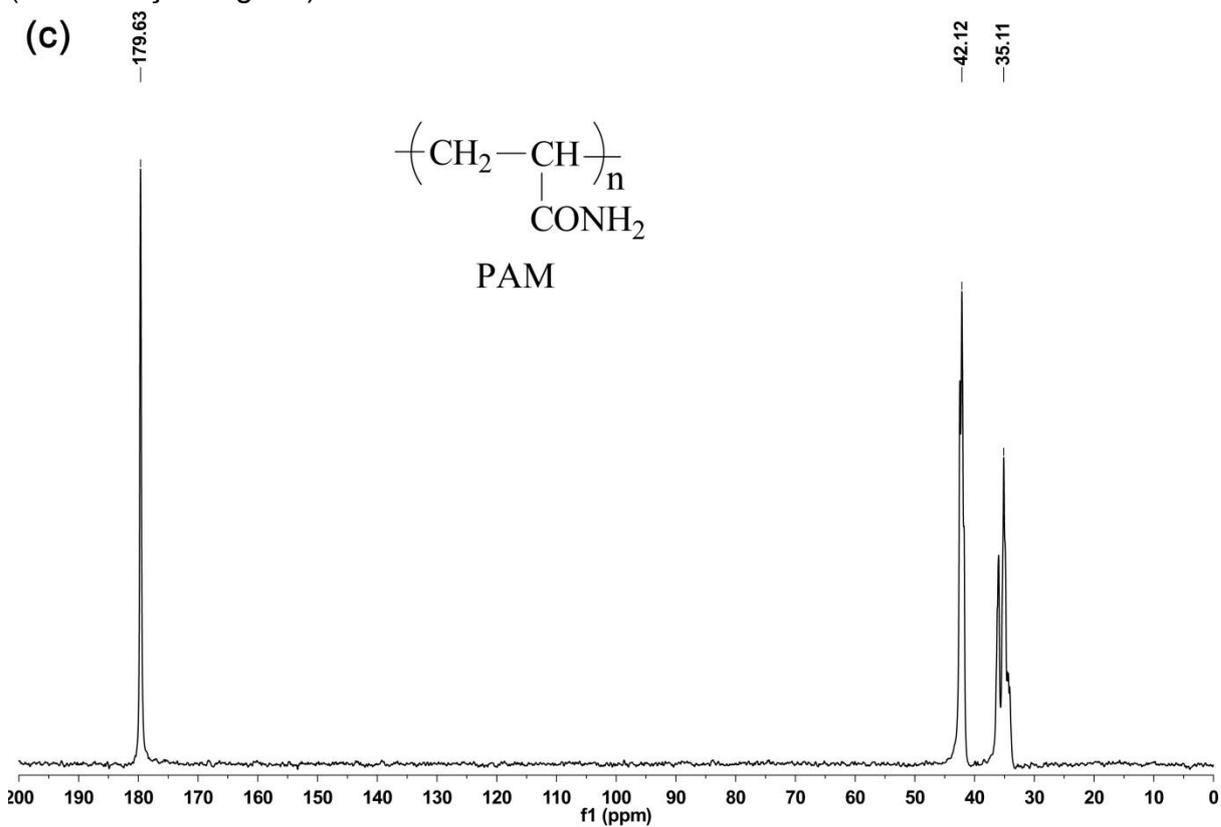


Os espectros de ^{13}C RMN do alginato SAG, acrilamida AC, poliacrilamida PAM e do copolímero graftizado SAG-*g*-PAM¹¹ são mostrados na Figura 19.

Figura 19: Espectro de RMN ¹³C do SAG (a), AC (b), PAM (c) e SAG-g-PAM¹¹ (d).



(Continuação Fig. 19)



O espectro do SAG (Fig. 19a) mostra três picos distintos na região de deslocamento químico 67,5 – 177,9 ppm. O deslocamento químico do C-1 e do C-6 foram observados em 102 e 177 ppm respectivamente, para o C-2 e C-5 ficaram entre 67 e 82 ppm. O pico de absorção com $\delta = 177$ ppm é atribuído para os átomos de carbono carboxil do grupo carboxilato ($-\text{COO}^- \text{Na}^+$) e o pico a $\delta = 102$ ppm é atribuído ao carbono α ligado ao átomo de oxigênio. O pico de absorção a $\delta = 78$ ppm é para os átomos de carbono conectados aos grupos ^-OH (isto é, os átomos de carbono no anel de seis membros exceto para os átomos de carbono anomérico). O espectro da AC (Fig. 19b) possui três picos principais de absorção. O pico a $\delta = 171$ ppm é atribuído para o carbono da carbonila da amida, enquanto que os picos a $\delta = 129$ ppm e a $\delta = 128$ ppm são para os átomos de carbono com hibridização sp^2 isto é $[(\text{CH}_2=\text{CH})_n-]$. O espectro da PAM (Fig. 19c) mostra três picos intensos. O pico a $\delta = 179$ ppm é devido a presença de carbono da carbonila da amida, porém os picos a $\delta = 42$ ppm e a $\delta = 35$ ppm são para os dois átomos de carbono com hibridização sp^3 . O espectro do SAG-g-PAM¹¹ (Fig. 19d) mostra três picos adicionais comparativamente ao SAG puro. O pico mais intenso a $\delta = 179$ ppm é devido aos grupos carbonila da amida, entretanto a presença de dois picos adicionais a $\delta = 42$ ppm e a $\delta = 35$ ppm são atribuídos a presença de grupos metileno (carbono alquílico).

A presença do pico a $\delta = 42$ ppm deve-se a formação do grupo metileno CH_2 $[-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-]$ durante a reação de polimerização da AC, uma vez que o monômero apresentou dois picos com deslocamento químico a $\delta = 128$ e a 129 ppm para os dois átomos de carbono com hibridização sp^2 , que estão ausentes no copolímero graftizado. Portanto, a presença destes dois picos adicionais no SAG modificado com deslocamento químico a $\delta = 35$ ppm e a 42 ppm, o qual é atribuído para os átomos de carbono com hibridização sp^3 isto é, unidades $[-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-]$ no copolímero graftizado confirma o *grafting* de cadeias de PAM sobre a estrutura do SAG. Os deslocamentos químicos observados foram similares aos reportados na literatura (SEM e Colab. [3]). Como se pode observar nos espectros do SAG (Fig. 19a) e da AC (Fig. 19b) nenhum destes apresenta deslocamentos químicos a $\delta = 35$ ppm e 42 ppm. Portanto, a ausência dos picos com deslocamento químico a $\delta = 128$ e 129 ppm e a presença dos picos a $\delta = 35$ ppm e a 42 ppm é uma evidência

da reação de *grafting* de cadeias de PAM sobre a estrutura do SAG. Os picos a 175 ppm, 166 ppm e 20 ppm são devido a presença de traços da mistura de solventes (formamida e ácido acético) usada na purificação do SAG modificado por reação de *grafting* para obtenção do copolímero.

Na Tabela 6 são apresentados os valores do rendimento de reação (%), eficiência de *grafting* (%EG), viscosidade intrínseca (η) e o raio hidrodinâmico (R_h) dos copolímeros SAG-*g*-PAM sintetizados como uma função das concentrações do monômero (AC).

Tabela 6: Rendimento de reação (%), eficiência de *grafting* (EG), viscosidade intrínseca e raio hidrodinâmico (R_h) dos copolímeros SAG-*g*-PAM como função da concentração de acrilamida*.

Amostras	SAG/AC (r. m.)	Tempo (min)	Rendimento** (%)	EG (%)	η (dL/g)	R_h (nm)
SAG- <i>g</i> -PAM ⁶	6/1	10,1	83,0±0,4	75	2,24±0,02	143
SAG- <i>g</i> -PAM ¹¹	11/1	9,4	83,0±0,8	79	3,00±0,03	180
SAG- <i>g</i> -PAM ²³	23/1	7,5	99,0±0,1	98	5,86±0,04	182
SAG-US-APS	-	12,4	-	-	1,00± 0,00	-
SAG-US	-	14,2	-	-	3,44±0,04	-
SAG	-	-	-	-	3,90±0,05	256
PAM	-	-	-	-	-	9,9

[APS] = $1,75 \times 10^{-3}$ mol; *Reações em duplicata

A viscosidade intrínseca para o alginato de sódio puro (SAG) e do alginato sonicado (SAG-US-APS) com e sem (SAG-US) a presença de iniciador químico APS (persulfato de amônio) foram comparativamente determinadas.

O rendimento de reação, a eficiência de *grafting* e a viscosidade intrínseca dos copolímeros SAG-*g*-PAM aumentaram em função da razão molar SAG/AC. Por outro lado, o tempo de reação diminuiu com o aumento da concentração do monômero (AC), uma vez que o ponto de gel ocorreu mais rapidamente, devido à elevada incorporação de acrilamida na estrutura do alginato de sódio, com consequente aumento da massa molar do polímero. Nas condições reacionais, o rendimento da reação aumentou de 83% para 99%, sendo este da mesma ordem daqueles relatados usando método convencional [8,193]. A grande vantagem de usar o ultrassom ou processo de sonicação é a redução do tempo, que foi muito curto (< 10 minutos) em comparação com as 24 h necessárias no processo de

reação de *grafting* convencional. Além disso, foram obtidos o mesmo rendimento e eficiência de *grafting*. À medida que a razão molar SAG/AC aumentou de 6 para 23 moles, a eficiência de *grafting* aumentou atingindo quase 100%. Uma razão molar elevada proporciona um maior número de moléculas de monômeros por macro-radical de polissacarídeos no meio reacional, levando a uma alta incorporação de acrilamida na estrutura do polissacarídeo ou maior %EG [194]. Os copolímeros graftizados apresentaram viscosidade intrínseca entre 2,2 e 5,9 dL/g devido a variação da concentração de acrilamida, uma vez que a concentração do iniciador químico foi mantida constante. O alginato, na presença do iniciador químico e ausência de monômero (SAG-US-APS), quando submetido à energia de ultrassom, sofre clivagem das cadeias e, portanto, redução da massa molar, uma vez que a viscosidade intrínseca diminuiu drasticamente para 1 dL/g, se comparado com as viscosidades de alginato sonicado sem iniciador (SAG-US) e do polímero puro (SAG). A degradação de um polímero em solução depende da potencia de ultrassom gerada no meio [135], o que está de acordo com os trabalhos relatados por Lida & Hosseini [195,196] que observaram uma diminuição da viscosidade intrínseca das soluções de amido e β -lactoglobulina de alginato de sódio quando sonicadas. Os mesmo valores de viscosidade intrínseca encontrados para o alginato de sódio sonicado e não sonicado mostram que a energia de ultrassom não degradou as moléculas do polissacarídeo nas condições utilizadas neste trabalho. Por outro lado, a menor viscosidade do alginato sonicado com APS, mostrou que os radicais iniciadores atacam as moléculas de alginato produzindo macroradicais no polissacarídeo, que na ausência de moléculas de monômeros, degradam facilmente outras moléculas de alginato. Sendo assim, a viscosidade dos copolímeros graftizados depende da concentração do monômero e há um efeito sinérgico entre a energia de ultrassom e o iniciador químico APS. O copolímero SAG-*g*-PAM²³ possui uma maior viscosidade intrínseca devido a uma alta concentração de ramificações de cadeias curtas de PAM na estrutura do alginato, ou a uma baixa concentração de ramificações de cadeias longas. Os copolímeros modificados ou graftizados apresentaram maior valores de viscosidade (Tab. 6) em comparação ao SAG quando sonicado na presença de iniciador químico SAG-US-APS. O que pode ser atribuído a presença de cadeias de PAM na estrutura do polissacarídeo, o qual resulta em alta massa molar, bem como maior raio hidrodinâmico.

Os valores de R_h (Tab. 6) obtidos por Espalhamento de Luz das soluções de PAM, SAG e alginato modificado sob com razão molar 1:6, 1:11 e 1:23 foram diferentes. A amostra de PAM apresenta um R_h menor em comparação ao SAG, que apresentou R_h aparente maior. Já as soluções do copolímero graftizado (SAG:AC) 1:6, 1:11 e 1:23 apresentaram R_h menor, porém o valor deste aumentou com o aumento da razão molar, devido à inserção de cadeias de PAM sobre a estrutura do SAG pela reação de *grafting*, ficando na faixa de 143-182 nm.

O SAG é um polímero linear e apresentou maior raio hidrodinâmico (256 nm) em comparação com os copolímeros graftizados que ficaram na faixa de (143–182 nm). Esta diferença se deve provavelmente a pouca interação entre o solvente e o copolímero o que contribuem para a mudança de conformação na cadeia polimérica após inserção de enxertos de PAM na estrutura do alginato de sódio. Ducele e Colab. [197] determinaram o raio hidrodinâmico para o alginato de sódio, sendo este de 203 nm. Em comparação com o encontrado neste trabalho que foi de 256,1 nm, este foi 1,2 vezes menor. Sendo assim, a diferença do raio hidrodinâmico encontrado, deve-se provavelmente à mudança do pH, o que pode alterar o valor de raio hidrodinâmico mesmo este ficando na mesma faixa. Este resultado está consistente com a conformação de cadeia rígida do alginato de sódio, no qual um grande raio hidrodinâmico é esperado, sendo este dependente do pH [198].

Contudo, é importante observar que o copolímero obtido por reação de *grafting* que apresentou maior %EG (SAG-*g*-PAM²³), também possui a maior viscosidade. Isto indica que o SAG-*g*-PAM²³ contém longas cadeias de PAM, o que aumenta o volume hidrodinâmico do polímero em solução. Este resultado está consistente com as observações anteriores feitas para a modificação de amilopectina por reação de *grafting* [199]. Segundo Das e Colab. [200] o aumento do raio hidrodinâmico (R_H) dos copolímeros (HPMC-*g*-PAM) obtidos por reação de *grafting* é devido à presença de cadeias de PAM sobre a estrutura do HPMC (Hidróxi propil metil celulose). Sendo assim, com o aumento da %EG o R_H também aumenta. Isto é devido ao fato que, com o aumento no %EG, o volume hidrodinâmico dos polímeros em solução aumentará, o que resulta em maior R_H .

5.2 Avaliação do potencial zeta em função da razão molar

Os valores obtidos de potencial ζ das amostras do alginato de sódio puro (SAG) e modificado por reação de *grafting* na r.m. 1:6 (SAG-g-PAM⁶) encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Potencial ζ de amostras do alginato de sódio (SAG) e graftizado (SAG-g-PAM⁶) em solução aquosa de NaCl 0,1 M.

pH	Potencial - ζ (mV)	
	SAG	SAG-g-PAM ⁶
2,5	-32,62	-10,21
3,5	-51,35	-25,81
4,5	-59,58	-17,68
5,5	-55,40	-15,03
7,0	-48,62	-18,96
8,0	-55,88	-16,34
10,0	-38,63	-13,38

As forças eletrostáticas são geralmente a principal força de atração para a interação dos biopolímeros carregados em soluções aquosas [201], e por isso foi importante determinar as características elétricas do biopolímero puro e modificado. O alginato de sódio puro e o modificado por reação de *grafting* tornaram-se carregados negativamente quando solubilizados em solução de NaCl 0,1 M, independente do pH e o valor absoluto do potencial zeta das soluções aquosas de SAG foram maiores do que o copolímero (SAG-g-PAM⁶).

O potencial ζ do SAG em solução aquosa de NaCl 0,1 M diminuiu de -32,62 para -38,63 mV a medida que o pH aumentou de 2,5 para 10 e a magnitude do potencial elétrico negativo sobre as moléculas de alginato de sódio foi consideravelmente mais baixo na faixa de pH de 3,5-8,0 do que no pH de 2,5 e 10,0. A mudança na magnitude do potencial elétrico negativo nas moléculas de alginato de sódio pode ser devido ao fato que os grupos aniônicos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) nos grupos ácidos manurônico e gulurônico tornaram-se parcialmente protonados (COOH) [201]. SOSA-HERRERA e Colab. [202], ao estudar o efeito da adição de soluções de cloreto de cálcio (CaCl_2) em soluções aquosas de alginato de sódio

observaram que o potencial ζ absoluto das soluções de SAG foram maiores do que as soluções de caseinato, o que pode ser atribuído ao fato que os grupos carboxílicos aniônicos sobre os grupos ácidos manurônico e gulurônico estejam parcialmente protonados.

Partículas com potencial ζ mais positivo do que +30 mV ou menos negativo do que -30 mV são normalmente considerados estáveis [196]. Além disso, o potencial ζ do copolímero obtido na r.m. 1:6 (SAG-*g*-PAM⁶) foi significativamente maior do que o SAG puro ficando este na faixa de -10,21 a -13,38 mV a medida que o pH mudou de 2,5 para 10. Estas medidas mostraram que as moléculas do SAG o qual é um polissacarídeo linear aniônico com vários grupos carboxilatos negativos ($-\text{COO}^-$) influenciaram muito no copolímero obtido por reação de *grafting*, o que pode ter contribuído para esta mudança no valor da magnitude do potencial elétrico, já que estes possuem uma série de grupos carboxílicos ionizáveis ao longo da sua estrutura.

5.3 Eficiência da remoção de corante azul de metileno

Na Tabela 8 é mostrado o percentual da eficiência de descoloração e a capacidade de adsorção (q mg/g) do corante azul de metileno pelos copolímeros SAG-*g*-PAM em pH 10 em função da eficiência de *grafting*. Após 8 horas de adsorção, a eficiência de descoloração e a capacidade de adsorção do corante azul de metileno foram da mesma ordem para todos os copolímeros graftizados, independente da porcentagem de eficiência de *grafting*. Uma vez que o copolímero SAG-*g*-PAM⁶ com menor eficiência de *grafting* (%EG = 75%) mostrou o mesmo desempenho que os outros, este deve ser preferencialmente usado na remoção de corante azul de metileno, porque uma menor concentração de acrilamida é usada na síntese e um menor resíduo de poliacrilamida estará presente nas águas residuais, reduzindo a contaminação ambiental.

Um tempo extra ou uma maior concentração do copolímero SAG-*g*-PAM se mostrou inútil nos experimentos, uma vez que a eficiência de descoloração foi de quase 100%, e da ordem de 69 mg/g de corante adsorvido por grama de polímero adsorvente. No entanto, quantidades maiores de adsorvente implicariam em uma

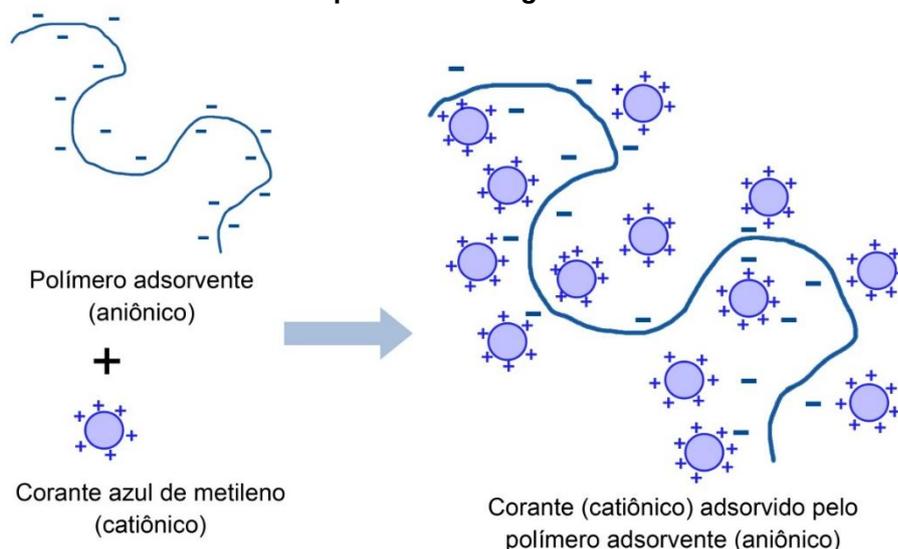
maior área superficial e um maior número de sítios disponíveis para a adsorção do corante [4]. Inicialmente um aumento da porcentagem de eficiência de *grafting* de (75-98 %) não mudou a eficiência de remoção do corante azul de metileno. O processo de adsorção é controlado por mecanismo de neutralização de cargas, em que os grupos catiônicos do corante azul de metileno são eletrostaticamente atraídos pelos grupos carboxilatos aniônicos ($-\text{COO}^- \text{Na}^+$) do SAG e os elétrons livres dos grupos (NH_2) da acrilamida dos copolímeros graftizados, conforme mostrado na ilustração esquemática da interação entre os componentes na Figura 20.

Tabela 8: Eficiência de descoloração (%ED) e a capacidade de adsorção (q) dos copolímeros SAG-g-PAM em solução de corante azul de metileno (AM) a pH 10.

Amostras	Eficiência de grafting %	Eficiência de descoloração (%ED)	Capacidade de adsorção (q mg/g)
SAG-g-PAM ^{6*}	75	99.3 ± 0,1	69,13 ± 0,1
SAG-g-PAM ^{11*}	79	98.7 ± 0,0	69,10 ± 0,1
SAG-g-PAM ^{23*}	98	98.7 ± 0,1	69,00 ± 0,1
SAG-g-PAM ^{23**}	98	30 ± 2,83	0,15 ± 0,01
SAG ^{***}	-----não observado-----		

* Concentração AM: $2,2 \times 10^{-6} \text{ mmolL}^{-1}$; ** Concentração AM: $1,6 \times 10^{-6} \text{ mmolL}^{-1}$; *** SAG (pH neutro, ácido e básico)

Figura 20: Ilustração esquemática da adsorção do corante azul de metileno (AM) pelo copolímero SAG-g-PAM.



Quando as cargas catiônicas do corante azul de metileno são neutralizadas completamente por grupos carboxilatos, a %ED atinge o seu máximo. Entretanto, pode ocorrer desestabilização através da repulsão eletrostática entre as moléculas catiônicas do corante, o qual está ligado com o copolímero, quando a proporção molar é excedida [203]. Em pH alcalino, o número de sítios carregados positivamente diminui, e o número de sítios carregados negativamente aumenta, o que favorece a remoção do corante catiônico azul de metileno. Os resultados estão de acordo com os relatos da literatura em estudos de adsorção para a remoção de corante catiônico usando adsorvente polimérico, no qual foram observadas tendências semelhantes para a adsorção do corante violeta básico 7 sobre o alginato modificado com acrilamida e com adsorventes naturais [4-204]. O processo de adsorção também foi realizado a partir de uma menor concentração inicial de corante de $1,6 \times 10^{-8}$ mmol L⁻¹, para avaliarmos a efetividade do método na remoção de cor do corante azul de metileno.

Para os valores de %ED e capacidade de adsorção avaliados a uma concentração inicial baixa verificou-se que houve variação em comparação aos avaliados à alta concentração inicial e estes foram extremamente baixos e da ordem de 30% ED e 0,15 mg/g, respectivamente. O baixo (%ED) e q (mg/g) pode ser atribuído à baixa concentração de corante (adsorvato) na solução impossibilitando a colisão entre as moléculas do corante e do adsorvente. Este resultado mostrou que a remoção do corante azul de metileno é basicamente dependente da concentração [205]. A remoção de corante aumentou drasticamente com o aumento da concentração inicial de corante de ($1,6 \times 10^{-8}$ mmol L⁻¹ para $2,2 \times 10^{-6}$ mmol L⁻¹), isto deve-se provavelmente ao aumento da concentração inicial do corante, o que favorece uma maior transferência de massa. Além disso, em baixas concentrações, haverá sítios ativos disponíveis (desocupados) na superfície do adsorvente, enquanto acima da concentração ótima de corante azul de metileno, faltarão sítios ativos requeridos para que ocorra a adsorção do corante, o que retarda a adsorção total do corante pelo polímero adsorvente.

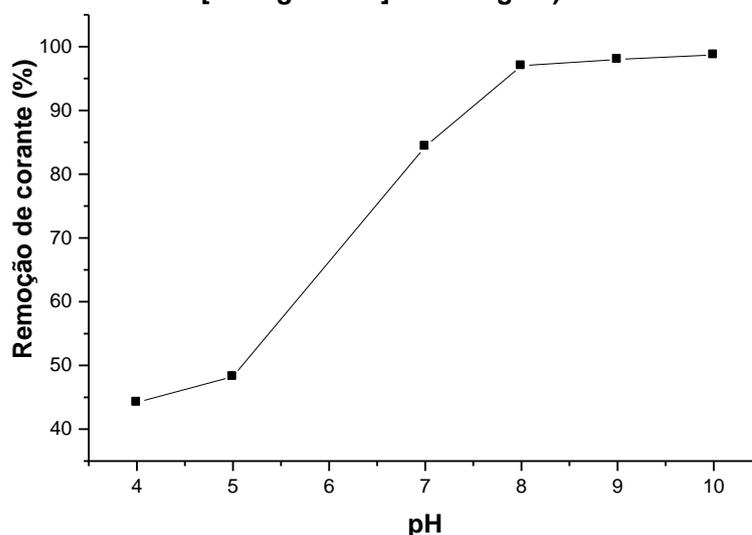
O alginato de sódio puro (SAG) não adsorveu o corante AM em meio ácido e básico, uma vez que nenhuma interação química é facilitada ou favorecida. Em solução neutra (pH 7), o sal de alginato de sódio será dissociado, e os íons -COO⁻ e Na⁺ serão solvatados pelas moléculas de água. Em uma solução neutra, os grupos

catiônicos do corante AM e os íons de sódio competirão pelos íons carboxílicos, e o sistema alcançará um equilíbrio. Ao baixar o pH da solução com HCl, o sal NaCl é produzido e o ácido carboxílico é regenerado. Ao aumentar o pH da solução com NaOH, mais difícil será a dissociação do sal SAG e de espécies dissociadas livres em solução, uma vez que o meio ficará saturado de íons sódio (Na^+), o que dificulta o movimento dos grupos carboxilatos se aproximarem dos grupos catiônicos do corante AM para que ocorra a remoção deste corante pelo processo de adsorção.

5.4 Efeito do pH e da concentração inicial da solução do corante no processo de adsorção

O valor do pH inicial das soluções de corante azul de metileno afeta a química de ambas as moléculas do corante e do polímero adsorvente. A carga da superfície de um adsorvente e a dissociação dos grupos funcionais em seus sítios ativos, o grau de ionização e mudanças estruturais das moléculas do corante podem ser influenciados pelo pH da solução [206]. O pH é um parâmetro de processo que possui efeito muito importante na adsorção influenciando a magnitude das cargas eletrostáticas das moléculas ionizadas do corante. Como resultado, a taxa de adsorção irá variar com o pH do meio aquoso [207]. A Figura 21 mostra a variação do percentual de remoção de corante em função pH.

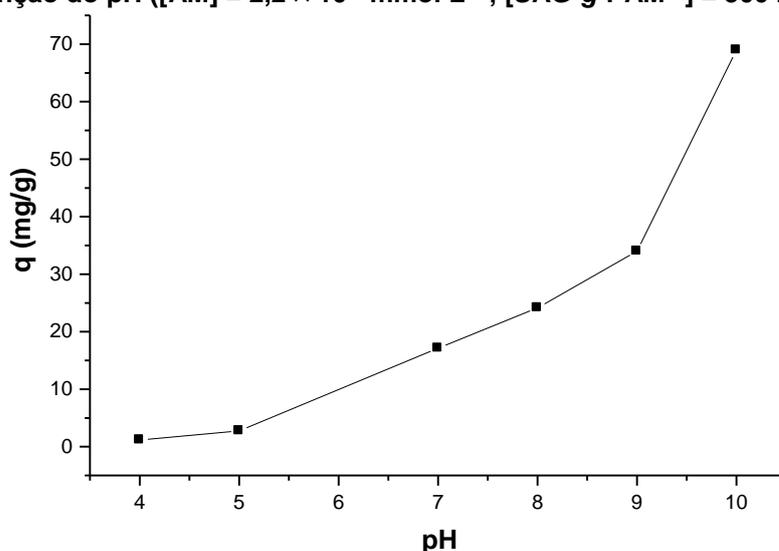
Figura 21: Percentual de remoção do corante azul de metileno em solução aquosa a temperatura ambiente em função do pH inicial ($[\text{AM}] = 2,2 \times 10^{-6} \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{SAG-g-PAM}^{11}] = 500 \text{ mg L}^{-1}$).



Observou-se que a adsorção foi claramente dependente do pH, em que a porcentagem de remoção do corante azul de metileno foi de 44% em pH 4,0 e aumentou para 99% em pH igual a 10. Resultados semelhantes foram observadas por Vadivelan & Kumar [208] ao utilizar pó da casca de arroz como adsorvente na remoção do corante azul de metileno. O pH da solução não afeta somente a carga da superfície do adsorvente (polímero), mas também a ionização do corante (adsorvato) [209] e a adsorção principalmente através do ajuste das interações eletrostáticas entre o corante e o adsorvente [210]. Neste estudo, o efeito do pH na capacidade de adsorção q (mg/g) foi analisado através da variação dos valores do pH de 4,0 para 10,0.

A Figura 22 mostra a variação da capacidade de adsorção (q mg/g) do corante azul de metileno pelo copolímero SAG-*g*-PAM¹¹ em função do pH, numa concentração inicial fixa de corante de $2,2 \times 10^{-6}$ mmol L⁻¹ e do copolímero SAG-*g*-PAM¹¹ de 500 mg L⁻¹. Os resultados indicam que a capacidade de adsorção máxima ocorreu a pH 10,0 ficando este em 69 mg/g. A capacidade de adsorção do copolímero SAG-*g*-PAM¹¹ foi maior à medida que o pH da solução de azul de metileno aumentou. Uma maior capacidade de adsorção foi obtida em meio alcalino, uma vez que este favorece uma maior força de atração eletrostática entre os grupos aniônicos do copolímero graftizado e os grupos polares do corante catiônico.

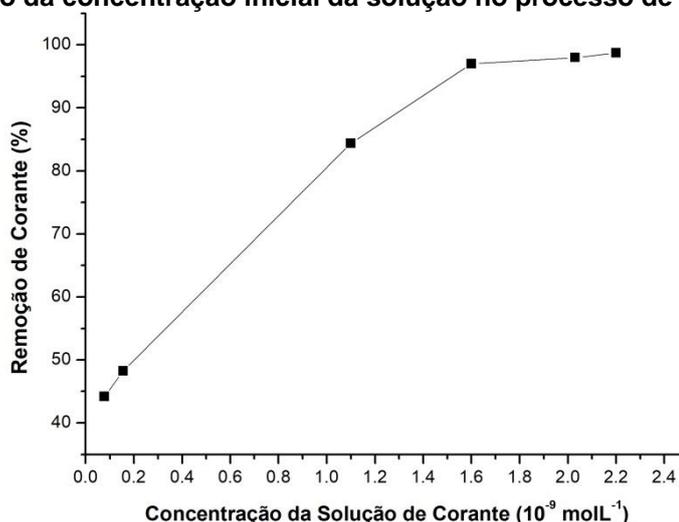
Figura 22: Capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelo copolímero SAG-*g*-PAM¹¹, em função do pH ($[AM] = 2,2 \times 10^{-6}$ mmol L⁻¹ ; $[SAG-g-PAM^{11}] = 500$ mg L⁻¹).



A adsorção do corante azul de metileno aumentou com a elevação do pH da solução, enquanto que foi observado o contrário a medida que o pH diminuiu. Na faixa de pH 4,0–7,0 a quantidade adsorvida q (mg/g) foi extremamente baixa ficando entre 1,15–17,14 mg/g, provavelmente devido as fracas interações eletrostáticas entre as moléculas sobre condições de competição dos cátions do corante e os prótons H^+ nos sítios ativos do polímero adsorvente ($-COO^-$, Na^+ e NH_2). Contudo, este fenômeno é atribuído provavelmente a grande quantidade de grupos carregados negativamente do copolímero (SAG- g -PAM¹¹) a pH mais elevados, o que evita a competição de prótons (H^+) com os grupos carregados positivamente das moléculas do corante catiônico a pH mais alto. A atração eletrostática entre os sítios ativos da superfície do polímero adsorvente (SAG- g -PAM¹¹) com as moléculas catiônicas do corante azul de metileno ocorreu devido à presença dos grupos carboxilatos ($-COO^-$) do alginato de sódio [208] e os elétrons livres dos grupos (NH_2) da acrilamida do polímero adsorvente.

A Figura 23 mostra a variação da porcentagem de remoção de cor (%) a temperatura ambiente em função da concentração inicial de corante no meio.

Figura 23: Efeito da concentração inicial da solução no processo de remoção de cor.



O percentual de remoção de cor aumentou com o aumento da concentração inicial do corante de $7,82 \times 10^{-8} \text{ mmol L}^{-1}$ para $2,2 \times 10^{-6} \text{ mmol L}^{-1}$, ficando este na faixa de 44-99%. A concentração inicial da solução de corante azul de metileno influencia no processo de adsorção porque favorece uma maior transferência de massa do adsorvato (corante) entre as fases aquosa e sólida proporcionando uma

maior interação entre o corante e o adsorvente. Sendo assim, uma concentração inicial de corante mais elevada tende a melhorar o processo de adsorção. Os resultados estão de acordo com os relatados na literatura sobre adsorção de fenol em cinzas de bagaço de cana de açúcar e carvão ativado [211].

5.5 Considerações finais

Neste estudo os resultados mostraram que a melhor razão molar alginato de sódio/acrilamida para a remoção de corantes através do método de adsorção foi 1:6 possibilitando a melhor eficiência de 99,3 %ED na remoção de corante azul de metileno com apenas 75 %EG.

A formação do copolímero de alginato com r.m. de 1:11 (SAG-g-PAM¹¹) mostra a alta eficiência do método de ultrassom empregado, evidenciado também pelos espectros de RMN ¹³C, pelo aparecimento de dois picos adicionais no SAG modificado com deslocamento químico a $\delta = 35$ ppm e a 42 ppm, o qual é atribuído para os átomos de carbono com hibridização sp^3 (isto é, unidades $-(CH_2-CH)_n-$) no copolímero graftizado o que confirma o *grafting* de cadeias de PAM sobre a estrutura do SAG.

A técnica de ultrassom utilizada neste trabalho mostrou ser altamente eficiente para a reação de *grafting* do alginato de sódio catalisada por persulfato de amônio. Houve alto rendimento ou %EG no *grafting* de acrilamida nas cadeias do alginato de sódio, e variou de acordo com a r.m. utilizada, sendo que esta foi maior na r.m. 1:23, no qual os valores foram extremamente altos e da ordem de 98%. A reação foi evidenciada qualitativamente por espectroscopia de FTIR e pela modificação da morfologia das partículas do SAG analisada por MEV. A incorporação de *grafting* nas cadeias do alginato de sódio modifica o processo de degradação térmica deste com aumento de estabilidade térmica do copolímero graftizado.

Os R_h das partículas determinadas por Espalhamento de Luz apresentaram faixas de tamanhos diferentes para os polímeros em solução, o alginato de sódio possui maior R_h aparente quando comparado com os compostos modificados por reação de *grafting*, porém estes aumentaram com o aumento da relação molar, devido à inserção de cadeias de PAM sobre a estrutura do SAG ficando na faixa de 143 – 182 nm.

O alginato de sódio puro e o modificado por reação de *grafting* na r.m. 1:6 possuem potencial elétrico negativo, independente do pH e o valor absoluto do potencial ζ das soluções aquosas de SAG foram maiores do que o copolímero

SAG-*g*-PAM⁶. O potencial ζ do SAG em solução aquosa de NaCl 0,1 M diminuiu de -32,62 para -38,63 mV a medida que o pH aumentou de 2,5 para 10. Entretanto, o potencial ζ do copolímero obtido por reação de *grafting* na r.m. 1:6 foi significativamente maior do que o SAG puro ficando este na faixa de -10,21 a -13,38 mV à medida que o pH mudou de 2,5 para 10. O maior valor de potencial encontrado se deve provavelmente à presença dos grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) do SAG e dos elétrons livres dos grupos (NH_2) da acrilamida no copolímero graftizado, o que pode ter contribuído no valor da magnitude do potencial elétrico.

No processo de adsorção, concentrações maiores de solução do corante azul de metileno favoreceram uma maior adsorção deste, o que propicia uma maior transferência de massa do corante entre as fases aquosa e sólida. A eficiência de remoção do corante azul de metileno pelo processo de adsorção é influenciada pela variação do pH. O pH ótimo para a adsorção do corante azul de metileno ficou na faixa de 7-10. Isto pode ser explicado devido à atração eletrostática que existe entre a superfície do adsorvente (copolímero aniônico) carregado negativamente e o corante azul de metileno catiônico. Entretanto, a menor adsorção a pH ácido deve-se provavelmente à presença de excesso de íons H^+ competindo com os cátions do corante azul de metileno pelos sítios de adsorção. Sendo assim, a pH alcalino, o número de sítios carregados positivamente decresceu enquanto o número de sítios carregados negativamente aumentou, o que favoreceu a remoção do corante catiônico. A medida que o pH aumenta, é geralmente esperado que a adsorção do corante catiônico também aumente devido ao excesso de cargas negativas na superfície do adsorvente.

6. CONCLUSÕES

A preparação de um polímero polieletrólito a partir da modificação de alginato de sódio foi possível, adequando-se metodologias ou técnicas com uso da energia de ultrassom já descritas na literatura, verificando ser esta adequada para a reação de *grafting* de acrilamida via reação catalisada por iniciador químico. Foi possível se obter copolímeros graftizado com percentual de graftização %ED de até 99,3%.

O método assistido por ultrassom usado neste trabalho tem como grande vantagem a diminuição do tempo de reação (para minutos) em comparação com o método convencional de síntese (de horas) se utilizando o mesmo iniciador. O rendimento da reação variou na faixa de 83 a 99 %, e quanto maior a concentração do monômero no meio reacional, maior foi o percentual de *grafting* (%EG) e a viscosidade intrínseca do copolímero SAG-*g*-PAM.

O raio de giração R_h dos copolímeros graftizados SAG-*g*-PAM obtidos com r.m. 1:6, 1:11 e 1:23 apresentaram R_h menor do que o do alginato de sódio SAG, e este aumentou quanto maior a razão molar, devido à maior inserção de cadeias de PAM na estrutura do alginato, variando na faixa de 143 – 182 nm. Tanto o SAG como o copolímero graftizado apresentam carga negativa independente do pH, e o potencial ζ do copolímero obtido com r.m. 1:6 foi significativamente maior do que o SAG puro. Tal fato é devido à presença dos grupos carboxílicos aniônicos do SAG e dos elétrons livres dos grupos (NH_2) da acrilamida no copolímero graftizado, o que contribuí na magnitude do valor do potencial elétrico.

O copolímero graftizado SAG-*g*-PAM que possibilitou a maior eficiência na remoção do corante azul de metileno foi o com %EG igual a 75%, obtido com razão molar alginato/acrilamida de 1:6; sendo este o copolímero com melhor desempenho na remoção do corante em meio aquoso, absorvendo a quantidade de 69 mg de corante por grama de copolímero graftizado. A eficiência do copolímero graftizado na adsorção do corante mostrou ser dependente do pH, sendo este ativo na faixa de pH 7–10. A concentração inicial influenciou no processo de adsorção do corante azul de metileno, sendo assim, quanto maior for a concentração inicial, maior será a quantidade de corante adsorvida.

Em resumo, este trabalho mostrou que copolímeros graftizados podem ser sintetizado com o uso da energia de ultrassom com sucesso, sendo estes adsorventes eficientes na remoção de corante em solução aquosa, podendo ser usado no tratamento de águas residuais e, desta forma, contribuir na preservação do meio ambiente.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da variação da amplitude do ultrassom com relação às diferentes massas molares do alginato, e na incorporação de acrilamida na cadeia lateral do alginato visando à obtenção de *grafting* de diferentes tamanhos ou mais longos, para aumento da massa molar do polímero floculante adsorvente.

- Estudar e avaliar a aplicação do copolímero adsorvente em amostras reais de efluentes industriais têxteis.

- Estudar e avaliar a reutilização do copolímero adsorvente e a recuperação do adsorvato.

- Estudar o processo de adsorção através das Isotermas de Adsorção que são ferramentas gráficas para interpretar um processo adsorptivo, relacionando a quantidade adsorvida com a concentração da solução em equilíbrio com a matriz adsorvente.

- Estudar a influência de outros parâmetros no processo de adsorção, tais como, o tamanho de partículas do polímero adsorvente, tempo de contato, temperatura, o efeito da quantidade do adsorvente e a influência da força iônica.

- Estudar o processo de adsorção de uma solução que contenha uma mistura de corantes com a finalidade de analisar a seletividade do adsorvente (polímero adsorvente).

- Avaliar a biodegradação dos compostos modificados através do método de ultrassom.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NARAYAN, R. Starch based biodegradable plastics & products. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 3., 2000, São Pedro, SP. **Proceedings from the Third International Symposium on Natural Polymers and Composites and the Workshop on Progress in Production and Processing of Cellulosic Fibres and Natural Polymers**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000. p. 14-17.
2. ISIKLAN, N.; INAL, M.; KURSUN, F.; ERCAN, G. pH responsive itaconic acid grafted alginate microspheres for the controlled release of nifedipine. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 933-943, 2011.
3. SEN, G.; SINGH, R. P.; PAL, S. Microwave-initiated synthesis of polyacrylamide grafted sodium alginate: Synthesis and Characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 63-71, 2010.
4. GAD, Y. H.; ALY, R. O, ABDEL-AAL, S. E. Synthesis and characterization of Na-Alginate/Acrylamide hydrogel and its application in dye removal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 1899-1906, 2011.
5. GHOSH, S.; JHA, U.; PAL, S. High performance polymeric flocculant based on hydrolyzed polyacrylamide grafted tamarind kernel polysaccharide (Hyd. TKP-g-PAM). **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2137-2139, 2011.
6. SAND, A.; YADAV, M.; MISHRA, D. K.; BEHARI, K. Modification of alginate by grafting of N-vinyl-2-pyrrolidone and studies of physicochemical properties in terms of swelling capacity, metal-ion uptake and flocculation. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 1147-1154, 2010.
7. ISIKLAN, N.; KURSUN, F.; INAL, M. Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 665-672, 2010.
8. KLEIN, J. M.; LIMA, V. S.; DA FEIRA, J. M, C.; BRANDALISE, R. N.; FORTE, M. M. C. Chemical modification of cashew gum with acrylamide using an ultrasound-assisted method. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, p. 43634(1-11), 2016.
9. PATEL, G. M.; PATEL, C. P.; TRIVEDI, H. C. Ceric-induced grafting of methyl acrylate onto sodium salt of partially carboxymethylated sodium alginate. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 201-208, 1999.
10. TRIPATHY, T.; PANDEY, S. R.; KARMAKAR, N. C.; BHAGAT, R. P.; SINGH, R. P. Novel flocculating agent based on sodium alginate and acrylamide. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 2057-2072, 1999.
11. POURJAVADI, A.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J. Modification of carbohydrate polymers via grafting in air. 2. Ceric-initiated graft copolymerization of acrylonitrile onto natural and modified polysaccharides. **Starch**, v. 54, p. 482-488, 2002.
12. YADAV, M.; MISHRA, D. K.; SAND, A.; BEHARI, K. Modification of alginate through the grafting of 2 – acrylamidoglycolic acid and study of physicochemical properties in terms of swelling capacity, metal ion sorption, flocculation and biodegradability. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 83-89, 2011.

-
13. YIN, N.; CHEN, K. Ultrasonically initiated emulsifier-free emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and acrylamide. Part I: Polymerization mechanism. **Polymer**, v. 45, p. 3587-3594, 2004.
14. HAKEIM, O. A.; ARAFA, A. A.; ZAHRAN, M. K.; ABDOU, L. A. W. UV-curable encapsulation of surface-Modified organic pigments for inkjet printing of textiles, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 447, p. 172-182, 2014.
15. ALLEN, N. S.; PENA, J. M.; EDGE, M.; LIAUW, C. M. Behaviour of carbon black pigments as excited state quenchers in LDPE, **Polymer Degradation and Stability**, V. 67, P. 563-566, 2000.
16. SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de Corantes na degradação e estabilização de polímeros, **Química Nova**, v. 29, p. 124-128, 2006.
17. KIRAN, I.; AKAR, T.; OZCAN, A. S.; OZCAN, A.; TUNALI, S. Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions, **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, p. 197-203, 2006.
18. SOKOLOWSKA-GAJDA, J.; FREEMAN, H. S.; REIFE, A. Synthetic dyes based on environmental considerations. Part 2: Iron complexes formazan dyes. **Dyes and Pigments**, v. 30, p. 1-20, 1996.
19. IVANOV, K.; GRUBER, E.; SCHEMPP, W.; KIROV, D. Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper. **Das Papier**, v. 50, p. 56-60, 1996.
20. KABDASH, I.; TÜNAY, O.; ORHON, D. Wastewater control and management in a leather tanning district. **Water Science & Technology**, v. 40, p. 261-267, 1999.
21. BENSALAH, N.; ALFARO, M. A. Q.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical treatment of synthetic wastewater containing Alphazurine A dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 348-352, 2009.
22. DAWOOD, S.; SEN, T. K.; PHAN, C. Synthesis and characterization of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption. **Water Air Soil Pollut**, v. 225, p. 1-16, 2014.
23. FIELD, M. S.; WILHELM, R. G.; QUINLAN, J. F.; ALEY, T. J. An assessment of the potential adverse properties of fluorescent tracer dyes used for groundwater tracing. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 38, p. 75-96, 1995.
24. HE, L. M.; TEBO, B. M. Surface charge properties of and Cu (II) adsorption by spores of the marine bacillus sp. Strain SG-1. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 64, p. 1123-1129, 1998.
25. MORGAN-SAGASTUME, J. M.; JIMÉNEZ, B.; NOYOLA, A. Tracer studies in a laboratory and pilot scale UASB reactor. *Environmental Technology*, v. 18, p. 817-825, 1997.
26. HSU, T. C.; CHIANG, C. S. Activated sludge treatment of dispersed dye factory wastewater. **Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 32, p. 1921-1932, 1997.

-
27. WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 695-704, 2004.
28. ALZAYDIEN, A. S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordanian Tripoli. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 5, p. 197-208, 2009.
29. HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, p. 330-339, 2009.
30. NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L) fibres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 280-285, 2007.
31. CHARUMATHI, D.; DAS, N. Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilized dead *C. tropicalis*. **Desalination**, v. 285, p. 22-30, 2012.
32. ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
33. HESSEL, C.; ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of Environmental Management**, V. 83, P. 171-180, 2007.
34. SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 218, p. 499-515, 2011.
35. YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, p. 5267-5282, 2012.
36. GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
37. CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Organic dyes and pigments. **The Handbook of Environmental Chemistry**, v. 3, p. 181-215, 1980.
38. TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229–242, 2015.
39. MISHRA, G.; TRIPATHY, M. A critical review of the treatments for decolorization of textile effluent. **Colourage**, v. 40, p. 35-38, 1993.
40. PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. **Journal of Environmental Management**, v. 76, p. 135-142, 2005.

-
41. WANG, L.; WANG, A. Adsorption characteristics of Congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 979-985, 2007.
42. THINAKARAN, N.; BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.; PANNEERSELVAM, P.; SIVANESAN, S. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 316–322, 2008.
43. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis, **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
44. CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.
45. FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewater: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953-971, 2004.
46. ONG, S. T.; LEE, C. K.; ZAINAL, Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2792-2799, 2007.
47. ÇORUH, S.; GÜRKAN, H. E.; KILIÇ, E.; GEYIKCI, F. Prediction of adsorption efficiency for the removal malachite green and acid blue 161 dyes by waste marble dust using ANN. **Global NEST Journal**, v. 16, p. 676-689, 2014.
48. XIA, Y.; YAO, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Y.; ZHAO, M. Comparative adsorption of methylene blue by magnetic baker's yeast and EDTAD-modified magnetic baker's yeast: Equilibrium and kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, IN PRESS (<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.010>), 2015.
49. YU, L.; HAN, M.; HE, F.; CHEN, Y. **Current patents on dye wastewater treatment**. Recent Patents on Chemical Engineering, v. 6, p. 167-175, 2014.
50. FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 239-247, 2002.
51. BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review, **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.
52. GUPTA, G. S.; PRASAD, G.; SINGH, V. N. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal. **Water Research**, v. 24, p. 45-50, 1990.
53. FU, Y.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewater: a review, **Bioresource Technology**, v. 79, p. 251-262, 2001.
54. LAZAR, T. Color chemistry: synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments, **Color Research and Application**, v. 30, p. 313-314, 2005.
55. KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, **Bioresource Technology**, v. 87, p. 129-132, 2003.

-
56. ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.
57. ASGHER, M.; BHATTI, H. N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions, **Ecological Engineering**, v. 38, p. 79-85, 2012.
58. **Resolução – CONAMA n° 357, de 2005**. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> > Acesso em 08 de Jan. 2015.
59. TRETTER, L.; HORVATH, G.; HÖLGYESI, A.; ESSEK, F.; ADAM-VIZI, V. Enhanced hydrogen peroxide generation accompanies the beneficial bioenergetic effects of methylene blue in isolated brain mitochondria. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 77, p. 317-330, 2014.
60. WANG, L.; PAN, X.; WANG, F.; YANG, L.; LIU, L. Structure-properties relationships investigation on the azo dyes derived from benzene sulfonamide intermediates. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 636-645, 2008.
61. SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GRAGERA-CARVAJAL, J.; SALGUERO-FERNÁNDEZ, J. Novel tannin – based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 9-16, 2010.
62. SAJAB, M. S.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S.; JANI, S. M.; AYOB, M. K.; CHEE, K. L.; KHIEW, P. S.; CHIU, W. S. Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7237-7243, 2011.
63. EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, p. 174-184, 2008.
64. VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90-100, 2005.
65. PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from ficus carica bast. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1445-S1451, 2017.
66. TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 462-470, 2008.
67. RASTOGI, K.; SAHU, J. N.; MEIKAP, B. C.; BISWAS, M. N. Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hydrocyclone. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 531-540, 2008.
68. UDDIN, M. T.; ISLAM, M. A.; MAHMUD, S.; RUKANUZZAMAN, M. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 53-60, 2009.

-
69. LO, J. C. Y.; DARRACQ, M. A.; CLARK, R. F. A review of methylene blue treatment for cardiovascular collapse. **The Journal of Emergency Medicine**, v. 46, p. 670-679, 2014.
70. MISHRA, G.; TRIPATHY, A. A critical review of the treatment for decolorization of textile effluent, **Colourage**, v. 40, p. 35-38, 1993.
71. KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 14-21, 2005.
72. SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.
73. DING, G.; WANG, B.; CHEN, L.; ZHAO, S. Simultaneous adsorption of methyl red and methylene blue onto biochar and an equilibrium modeling at high concentration. **Chemosphere**, v. 163, p. 283-289, 2016.
74. BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à Química de Alimentos**. 3 ed. São Paulo: Varela, 2003. 238 p.
75. BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Industrial gums: polysaccharides and their derivative**. 3rd ed. New York: Academic Press, 1992.
76. PEPPAS, N. A.; HILT, J. Z.; KHADEMHOSEINI, A.; LANGER, R. Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology. **Advanced Materials**, v. 18, p. 1345–1360, 2006.
77. KOLYA, H.; PAL, S.; PANDEY, A.; TRIPATHY, T. Preparation of gold nanoparticles by a novel biodegradable graft copolymer sodium alginate-g-poly (N,N-dimethylacrylamide-co-acrylic acid) with anti micro bacterial application. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 139-148, 2015.
78. CRUZ, C. H. G.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. Alginato Bacteriano: Aspectos Tecnológicos, Características e Produção. **Química Nova**, v. 31, p. 1800-1806, 2008.
79. LEE, O. K.; LEE, E. Y. Sustainable production of bioethanol from renewable brown algae biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 92, p. 70-75, 2016.
80. PAWAR, S. N.; EDGAR, K. J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. **Biomaterials**, v. 33, p. 3279-3305, 2012.
81. SAND, A.; YADAV, M.; MISHRA, D. K.; BEHARI, K. Modification of alginate by *grafting* of *N*-vinyl-2-pyrrolidone and studies of physicochemical properties in terms of swelling capacity, metal-ion uptake and flocculation. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 1147-1154, 2010.
82. YANG, J.; HE, W. Synthesis of lauryl grafted sodium alginate and optimization of the reaction Conditions, **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, p. 428-431, 2012.
83. YANG, J. S.; XIE, Y. J. ; HE, W. Research progress on chemical modification of alginate: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 33-39, 2011.

-
84. BU, H.; KJONIKSEN, A. L.; KNUDSEN, K. D.; NYSTRÖM, B. Rheological and structural properties of aqueous alginate during gelation via the Ugi multicomponent condensation reaction. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1470-1479, 2004.
85. SAMANTA, H. S.; RAY, S. K. Synthesis, characterization, swelling and drug release behavior of semi – interpenetrating network hydrogels of sodium alginate and polyacrylamide. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 666-678, 2014.
86. JEON, Y. S.; LEI, J.; KIM, J. H. Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 726–731, 2008.
87. YANG, J.; CHEN, S.; FANG, Y. Viscosity study of interactions between sodium alginate and CTAB in dilute solutions at different pH values. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 333-337, 2009.
88. RANI, P.; MISHRA, S.; SEN, G. Microwave based synthesis of polymethyl methacrylate grafted sodium alginate: its application as flocculant. **Carbohydrate Polymers**, v. 91 p. 686– 692, 2013.
89. HUA, S.; MA, H.; LI, X.; YANG, H.; WANG, A. pH-sensitive sodium alginate/poly(vinylalcohol) hydrogel beads prepared by combined Ca^{2+} crosslinking and freeze-thawing cycles for controlled release of diclofenac sodium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, p. 517–523, 2010.
90. SAETHER, H. V.; HOLME, H. K.; MAURSTAD, G.; SMIDSRØD, O.; STOKKE, B. T. Polyelectrolyte complex formation using alginate and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 813-821, 2008.
91. HUA, S.; WANG, A. Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 79-84, 2009.
92. DA SILVA, D. A.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Graft copolymerization of acrylamide onto cashew gum. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2620–2629, 2007.
93. ALI, S. A.; SINGH, R. P. Synthesis and characterization of a modified chitosan. **Macromolecular Symposia**, v. 277, p. 1–7, 2009.
94. JENKINS, D. W.; HUDSON, S. M. Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers. **Chemical Reviews**, v. 101, p. 3245–3274, 2001.
95. ZHANG, L. M.; TAN, Y. B.; HUANG, S. J.; CHEN, D. Q.; LI, Z. M. Water-soluble ampholytic grafted polysaccharides.1. Grafting of the zwitterionic monomer 2-(2-methacrylo-ethyl dimethylammonio) ethanoate onto hydroxyethyl cellulose. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 37, p.1247–1260, 2000.
96. YAZDANI-PEDRAM, M.; RETUERT, J.; QUIJADA, R. Hydrogels based on modified chitosan, 1. Synthesis and swelling behavior of poly(acrylic acid) grafted chitosan. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, p. 923–30, 2000.

-
97. ZHENG, S. Y.; CHEN, Z. C.; LU, D. S.; WU, Q.; LIN, X. F. Graft copolymerization of water-soluble monomers containing quaternary ammonium group on poly(vinyl alcohol) using ceric ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 2186–2191, 2005.
98. SHI, H. Y.; ZHANG, L. M. New grafted polysaccharides based on O-carboxymethyl-O-hydroxypropyl guar gum and N-isopropylacrylamide: synthesis and phase transition behavior in aqueous media. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 337–342, 2007.
99. SINGH, V. Polyacrylonitrile-grafted Cassia pudibunda seed gum: A potential commercial gum from renewable source. **Journal of Applied Polymer Science**, V. 99, P. 619–627, 2006.
100. SEN, G.; PAL, S. Polyacrylamide grafted carboxymethyl tamarind (CMT-g-PAM): development and application of a novel polymeric flocculant. **Macromolecular Symposia**, v. 277, p. 100–111, 2009.
101. FANTA, G. F.; FELKER, F. C.; SHOGREN, R. L. Graft polymerization of acrylonitrile onto spherocrystals formed from jet cooked cornstarch. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p.77–84, 2004.
102. LIU, L.; LI, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, G.; FANG, Y. Homogeneous graft copolymerization of chitosan with methyl methacrylate by γ -irradiation via a phthaloylchitosan intermediate. **Polymer International**, v. 53, p. 1491–1494, 2004.
103. WANG, J. P.; CHEN, Y. Z.; ZHANG, S. J.; YU, H. Q. A chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation-induced grafting. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3397–3402, 2008.
104. BERTOLINI, A. C.; MESTRES, C.; COLONNA, P.; RAFFI, J. Free radical formation in UV-and gamma-irradiated cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, p. 269–271, 2001.
105. VAHDAT, A.; BAHRAMI, H.; ANSARI, N.; ZIAIE, F. Radiation grafting of styrene onto polypropylene fibres by a 10 MeV electron beam. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 5, p. 787–793, 2007.
106. KAITH, B. S.; SINGHA, A. S.; KALIA, S. Grafting MMA onto flax under the influence of microwave radiation and the use of flax-g-poly(MMA) in preparing PF composites. **Autex Research Journal**, v. 7, p. 119–129, 2007.
107. SINGH, V.; TRIPATHI, D. N.; TIWARI, A, SANGHI, R. Microwave synthesized chitosan-graft-poly(methylmethacrylate): an efficient Zn^{2+} ion binder. **Carbohydrate Polymers**, v. 65, p. 35–41, 2006.
108. GOMEZ, C. G.; RINAUDO, M.; VILLAR, M. A. Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives. **Carbohydrate Polymer**, v. 67, p. 296-304, 2007.
109. RONGHUA, H.; YUMIN, D.; JIANHONG, Y. Preparation and in vitro anticoagulant activities of alginate sulfate and its quaterized derivatives. **Carbohydrate Polymer**, v. 52, p. 19-24, 2003.

-
110. RANI, P.; MISHRA, S.; SEN, G. Microwave based synthesis of polymethyl methacrylate grafted sodium alginate: its application as flocculant. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 686-692, 2013.
111. SINGH, V.; KUMAR, P.; SANGHI, R. Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides – A review. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 340-364, 2012.
112. PAL, S.; MAL, D.; SINHG, R. P. Synthesis, characterization and flocculation characteristics of cationic glycogen: A novel polymeric flocculant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 289, p. 193-199, 2006.
113. PAL, S.; SEN, G.; GHOSH, S.; SING, R. P. High performance polymeric flocculants based on modified polysaccharides – Microwave assisted synthesis. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 336-342, 2012.
114. YADAV, M.; RHEE, K. Y. Superabsorbent nanocompósito (alginate-g-PAMPS/MMT): Synthesis, characterization and swelling behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, p. 165-173, 2012.
115. WANG, W.; WANG, A. Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p.1028–1036, 2010.
116. BABU, V. R.; SAIRAM, M.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Preparation of sodium alginate–methylcellulose blend microspheres for controlled release of nifedipine. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 241-250, 2007.
117. MCCLEMENTS, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 611-649, 2007.
118. NAGASAWA, N.; MITOMO, H.; YOSHII, F.; KUME, T. Radiation-induced degradation of sodium alginate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, p. 279-285, 2000.
119. LIU, H.; WANG, C.; GAO, Q.; LIU, X.; TONG, Z. Fabrication of novel core-shell hybrid alginate hydrogel beads. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 351, p. 104-112, 2008.
120. DRURY, J. L.; MOONEY, D. J. Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. **Biomaterials**, v. 24, p. 4337-4351, 2003.
121. ORIVE, G.; PONCE, S.; HERNÁNDEZ, R. M.; GASCÓN, A. R.; IGARTUA, M.; PEDRAZ, J.L. Biocompatibility of microcapsules for cell immobilization elaborated with different type of alginates. **Biomaterials**, v. 23, p. 3825-3831, 2002.
122. YOO, S. H.; SONG, Y. B.; CHANG, P. S.; LEE, H. G. Microencapsulation of α -tocopherol using sodium alginate and its controlled release properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 38, p. 25-30, 2006.
123. SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Comparative Evaluation of Natural Polyelectrolytes Psyllium and Chitosan as Coagulant Aids for Decolourization of Dye Solutions. **Water Quality Research Journal**, v. 40, p. 97-101, 2005.

-
124. WANG, W.; WANG, A. Preparation, swelling and water retention properties of crosslinked supersorbent hydrogels based on guar gum. **Advanced Materials Research**, v. 96, p. 177-182, 2010.
125. KULKARNI, R.V.; SA, B. Novel pH-sensitive interpenetrating network hydrogel beads of carboxymethylcellulose-(polyacrylamide-grafted-alginate) for controlled release of ketoprofen: Preparation and characterization, **Current Drug Delivery**, v. 5, p. 256–264, 2008.
126. BEKIN, S.; SARMAD, S.; GÜRKAN, K.; KEÇELI, G.; GÜRDAG, G. Synthesis, characterization and bending behavior of electroresponsive sodium alginate/poly(acrylic acid) interpenetrating network films under an electric field stimulus. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, p. 878-892, 2014.
127. SEN, G.; PAL, S. Microwave initiated synthesis of polyacrylamide grafted carboxymethylstarch (CMS-g-PAM): Application as a novel matrix for sustained drug release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 45, p. 48-55, 2009.
128. GHOSH, S.; SEM, G.; JHA, U.; PAL, S. Novel biodegradable polymeric flocculant based on polyacrylamide-grafted tamarind kernel polysaccharide. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9638-9644, 2010.
129. DA SILVA, D. A.; DE PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Graft copolymerization of acrylamide onto cashew gum. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 2620-2629, 2007.
130. TRIPATHY, T.; KARMAKAR, N. C.; SINGH, R. P. Development of novel polymeric flocculant based on grafted sodium alginate for the treatment of coal mine wastewater, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 375-382, 2001.
131. LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 106-126, 2012.
132. KOLYA, H.; PAL, S.; PANDEY, A.; TRIPATHY, T. Preparation of gold nanoparticles by a novel biodegradable graft copolymer sodium alginate-g-poly (N,N-dimethylacrylamide -co-acrylic acid) with anti micro bacterial application. **European Polymer Journal**, v. 66, p. 139–148, 2015.
133. KHUATHAN, N.; PONGJANYAKUL, T. Modification of quaternary polymethacrylate films using sodium alginate: Film characterization and drug permeability. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 460, p. 63– 72, 2014.
134. YIN, N.; CHEN, K. Ultrasonically initiated emulsifier-free emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and acrylamide. Part I: Polymerization mechanism. **Polymer**, v. 45, p. 3587-3594, 2004.
135. SUSLICK, K. S. Sonochemistry. **Science**, v. 247, p. 1439-1445, 1990.
136. CAMINO, N. A.; PÉREZ.; O. E.; PILOSOFF, A. M. R. Molecular and functional modification of hydroxypropylmethylcellulose by high-intensity ultrasound. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1089-1095, 2009.
137. CHANDRAPALA, J.; OLIVER, C.; KENTISH, S.; ASHOKKUMAR, M. Ultrasonics in food processing. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 975-983, 2012.

-
138. LIDA, Y.; TUZIUTI, T.; YASUI, K.; TOWATA, A.; KOZUKA, T. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9, p. 140-146, 2008.
139. KARDOS, N.; LUCHE, J. L. Sonochemistry of carbohydrate compounds. **Carbohydrate Research**, v. 332, p. 115-131, 2001.
140. CHEMAT, F.; HUMA, Z.; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 813-835, 2011.
141. YING, Z.; HAN, X.; LI, J. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. **Food Chemistry**, v. 127, p. 1273-1279, 2011.
142. LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, p. 489-508, 2014.
143. BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, p. 2301-2324, 2007.
144. BOLTO, B. A. Coagulation and flocculation with organic polyelectrolytes. **Interface Science and Technology**, v. 10, p. 63-88, 2006.
145. SAQUIB, M.; MUNEER, M. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. **Dye and Pigments**, v. 56, p. 37-49, 2003.
146. CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.
147. SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorization of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, v. 118, p. 256-269, 2002.
148. DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, V. 172, p. 326-334, 2011.
149. DAVYDOV, L.; REDDY, E. P.; FRANCE, P.; SMIRNIOTIS, P. G. Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous systems on TiO₂ powders. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 32, p. 95-105, 2001.
150. RAI, H. S.; BHATTACHARYYA, M. S.; SINGH, J.; BANSAL, T. K.; VATS, P.; BANERJEE, U. C. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A Review of Emerging Techniques with Reference to Biological Treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 219-238, 2005.
151. IMAMURA, K.; IKEDA, E.; NAGAYASU, T.; SAKIYAMA, T.; NAKANISHI, K. Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 245, p. 50-57, 2002.
152. CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of water and wastewater treatment technologies**. 1st edition. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002.

-
153. PIRBAZARI, A. E.; SABERIKHAH, E.; KOZANI, S. S. H. Fe₃O₄-wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption. **Water Resources and Industry**, v. 7-8, p. 23-37, 2014.
154. DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.
155. SHAM, A. Y. W.; NOTLEY, S. M. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 495–504, 2018.
156. ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 40, p. 175-192, 2005.
157. ALI, H. Biodegradation of synthetic dyes-A review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 213, p. 251-273, 2010.
158. HU, Y.; GUO, T.; YE, X.; LI, Q.; GUO, M.; LIU, H.; WU, Z. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 392–397, 2013.
159. YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.
160. NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 583-590, 2009.
161. CHOWDHURY, S.; CHAKRABORTY, S.; SAHA, P. Biosorption of basic green 4 from aqueous solution by ananas comusus (pineapple) leaf powder. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 520-527, 2011.
162. DAWOOD, S.; SEN, T. K. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. **Water Research**, v. 46, p. 1933-1946, 2012.
163. LIU, W.; YAO, C.; WANG, M.; JI, J.; YING, L.; FU, C. Kinetics and thermodynamics characteristics of cationic yellow X-GL adsorption on attapulgite/rice hull-based activated carbon nanocomposites. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, p. 655-662, 2013.
164. BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v. 194, p. 259-267, 2006.
165. PARK, R. D.; CHO, Y. Y.; KIM, K. Y.; BOM, H. S.; OH, C. S.; LEE, H. C. Adsorption of toluidine Blue O onto chitosan. **Agricultural Chemistry Biotechnology**, v. 38, p. 447-451, 1995.
166. KNORR, D. Dye binding properties of chitin and chitosan. **Journal Of Food Science**, v. 48, p. 36–37, 1983.
167. CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption

processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

168. ARGUN, M. E.; DURSUN, S.; KARATAS, M.; GÜRÜ, M. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8691-8698, 2008.

169. SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.

170. SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, v. 118, p. 256–269, 2002.

171. BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219–243, 2003.

172. RAMAKRISHNA, K. R.; VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. **Water Science and Technology**, v. 36, p. 189–196, 1997.

173. KYZAS, G. Z.; BIKIARIS, D. N.; LAZARIDIS, N. K. Low-swelling chitosan derivatives as biosorbents for basic dyes, **Langmuir**, v. 24, p. 4791-4799, 2008.

174. KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A. Mercury (II) removal with modified magnetic chitosan adsorbents. **Molecules**, v. 18, p. 6193-6214, 2013.

175. KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N. N-(2-Carboxybenzyl) grafted chitosan as adsorptive agent for simultaneous removal of positively and negatively charged toxic metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 29-38, 2013.

176. KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M.; LAZARIDIS, N. K.; LAMBROPOULOU, D. A.; BIKIARIS, D. N. Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 248-258, 2013.

177. WANG, J.; XU, W.; CHEN, L.; HUANG, X.; LIU, J. Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 25-34, 2014.

178. KYZAS, G. Z.; SIAFAKA, P. I.; PAVLIDOU, E. G.; CHRISAFIS, K. J.; BIKIARIS, D. N. Synthesis and adsorption application of succinyl-grafted chitosan for the simultaneous removal of zinc and cationic dye from binary hazardous mixtures. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 438-448, 2015.

179. MAHMOUD, D. K.; SALLEH, M. A. M.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A.; ABIDIN, Z. Z. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 181– 182, p. 449– 457, 2012.

180. ZHENG, Y.; WANG, A. Superadsorbent with three-dimensional networks: From bulk hydrogel to granular hydrogel. **European Polymer Journal**, v. 72, p. 661-686, 2015.

-
181. YAO, T.; GUO, S.; ZENG, C.; WANG, C.; ZHANG, L. Investigation on efficient adsorption of cationic dyes on porous magnetic polyacrylamide microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 90–97, 2015.
182. MARGULIS, M. A.; MARGULIS, I. M. Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, p. 343-345, 2003.
183. FANTA, G. F. **Block and Graft Copolymerization**. New York: John Wiley & Sons, 1973. 11 p.
184. BAJPAI, U. D. N.; RAI, S. Grafting of acrylamide onto guar gum using $KMnO_4$ /oxalic acid redox system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 35, p. 1169-1182, 1988.
185. COLLINS, E. A.; BARES, J.; BILLMEYER, F. W. **Experiments in Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons, 1973. 394-399 p.
186. SILVEIRA, N. P.; GIACOMELLI, F. C. Espalhamento de luz aplicada à caracterização de polímeros e nanopartículas. In: POHLMANN, A. R.; PETTER, C. O.; BALZARETTI, N. M.; GUTERRES, S. S. **Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia**: 1ª edição. Porto Alegre: UFRGS, 2008. p. 93-106.
187. ISIKLAN, N.; KURSUN, F.; INAL, M. Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using benzoyl peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 665-672, 2010.
188. AL-KAHTANI, A. A.; SHERIGARA, B. S. Semi-interpenetrating network of acrylamide-grafted-sodium alginate microspheres for controlled release of diclofenac sodium, preparation and characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 115, p. 132-138, 2014.
189. RANI, P.; MISHRA, S.; SEN, G. Microwave based synthesis of polymethyl methacrylate grafted sodium alginate: its application as flocculant. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, p. 686-692, 2013.
190. ZOU, X.; ZHANG, H.; CHEN, T.; LI, H.; MENG, C.; XIA, Y.; GUO, J. Preparation and characterization of polyacrylamide / sodium alginate microspheres and its adsorption of MB dye. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 567, p. 184-192, 2019.
191. POURJAVADI, A.; JAHROMI, P. E.; SEIDI, F.; SALIMI, H. Synthesis and swelling behavior of acrylatedstarch-g-poly (acrylic acid) and acrylatedstarch-g-poly (acrylamide) hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 933-940, 2010.
192. PHANG, Y. N.; CHEE, S. Y.; LEE, C. O.; TEH, Y. L. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1653-1661, 2011.
193. TRIPATHY, T.; SINGH, R. P. Characterization of polyacrylamide-grafted sodium alginate: A novel polymeric flocculant. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 3296–3308, 2001.
194. WANG, J. P.; CHEN, Y. Z.; GE, X. W.; YU, H. Q. Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant. **Chemosphere**, v. 66, p. 1752-1757, 2007.

-
195. IIDA, Y.; TUZIUTI, T.; YASUIT, K.; TOWATA, A.; KOZUKA, T. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 9, p. 140-146, 2008.
196. HOSSEINI, S. M. H.; EMAM-DJOMEH, Z.; RAZAVI, S. H.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A.; SABOURY, A. A.; ATRI, M. S.; VAN DER MEEREN, P. β -Lactoglobulin-sodium alginate interaction as affected by polysaccharide depolymerization using high intensity ultrasound. **Food Hydrocolloids**, v. 32, p. 235-244, 2013.
197. DUCEL, V.; SAULNIER, P.; RICHARD, J.; BOURY, F. Plant protein-polysaccharide interactions in solutions: application of soft particle analysis and light scattering measurements. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 41, p. 95-102, 2005.
198. HARNSILAWAT, T.; PONGSAWATMANIT, R.; MCCLEMENTS, D. J. Characterization of β -lactoglobulin–sodium alginate interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 577-585, 2006.
199. SARKAR, A. K.; MANDRE, N. R.; PANDA, A. B.; PAL, S. Amylopectin grafted with poly (acrylic acid): Development and application of a high performance flocculant. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, p. 753– 759, 2013.
200. DAS, R.; GHORAI, S.; PAL, S. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted hydroxypropyl methyl cellulose: An efficient biodegradable flocculant. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 144-152, 2013.
201. HARNSILAWAT, T.; PONGSAWATMANIT, R.; MCCLEMENTS, D. J. Characterization of β -lactoglobulin-sodium alginate interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 577-585, 2006.
202. SOSA-HERRERA, M. G.; LOZANO-ESQUIVEL, I. E.; LEÓN-RAMÍREZ, Y. R. P.; MARTÍNEZ-PADILLA, L. P. Effect of added calcium chloride on the physicochemical and rheological properties of aqueous mixtures of sodium caseinate/sodium alginate and respective oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 29, p. 175-184, 2012.
203. Pal, S.; Ghorai, S.; Dash, M. K, Ghosh, S.; Udayabhanu, G. Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesized by conventional and microwave assisted method. **Journal of Hazardous Materials**; v. 192, p. 1580-1588, 2011.
204. SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GRAGERA-CARVAJAL, J.; SALGUERO-FERNÁNDEZ, J. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 9-16, 2010.
205. KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. **Water Research**, v. 36, p. 4717-4724, 2002.

-
206. WANG, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; LI, C.; LI, Y.; ZHANG, C. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 254, p. 68–74, 2010.
207. ÖNAL, Y.; AKMIL-BASAR, C.; EREN, D.; SARICI-ÖZDEMİR, C.; DEPCI, T. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite, **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, p. 150–157, 2006.
208. VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 90–100, 2005.
209. HOSSEINI, S.; KHAN, M. A.; MALEKBALA, M. R.; CHEAH, W.; CHOONG, T. S. Y. Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: adsorption and desorption studies, **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1124–1131, 2011.
210. HAN, R.; HAN, P.; CAI, Z.; ZHAO, Z. TANG, M. Kinetics and isotherms of neutral red adsorption on peanut husk, **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 1035–1041, 2008.
211. SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A**, v. 272, p. 89–104, 2006.