



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RODRIGO COSTA DA SILVA

**SÍNTESE DE HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA E QUITOSANA POR ROTA
TRADICIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA REMOÇÃO DO
CORANTE ANIÔNICO ACID BLUE 113**

FORTALEZA

2020

RODRIGO COSTA DA SILVA

SÍNTESE DE HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA E QUITOSANA POR ROTA
TRADICIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA REMOÇÃO DO CORANTE
ANIÔNICO ACID BLUE 113

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S583s Silva, Rodrigo Costa da.
Síntese de hidrogéis de poliacrilamida e quitosana por rota tradicional e assistida por micro-ondas para remoção do corante aniônico Acid Blue 113 / Rodrigo Costa da Silva. – 2020.
100 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa .
1. Hidrogel. 2. Micro-ondas. 3. Quitosana. 4. Adsorção. 5. Acid Blue 113. I. Título.

CDD 540

RODRIGO COSTA DA SILVA

SÍNTESE DE HIDROGÉIS DE POLIACRILAMIDA E QUITOSANA POR ROTA
TRADICIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS PARA REMOÇÃO DO CORANTE
ANIÔNICO ACID BLUE 113

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.
Área de concentração: Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Regina Célia Monteiro de Paula
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dra. Pablyana Leila Rodrigues
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Helder Almeida Rodrigues
Universidade Estadual Vale do Acaraú (UVA)

Prof. Dr. Marcos Rogério Guilherme
Universidade Estadual de Maringá (UEM)

A minha família por todo o amor,
companheirismo e paciência que tiveram
comigo por todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os momentos que Ele me proporcionou e que contribuirão para o meu amadurecimento;

A minha mãe por todo o apoio, amor, disponibilidade, ensinamentos e principalmente por sempre incentivar-me a sonhar e trabalhar duro por aquilo que eu desejo;

Ao meu pai pelo carinho, respeito e consideração;

Ao meu irmão Ricardo que sempre se mostrou disponível em ajudar-me em tudo;

A minha irmã Alline e minha sobrinha Júlia por todos os momentos de alegria, companheirismo e carinho;

A minha Tia Marlene por ter me acolhido em Fortaleza e ter me ajudado em tudo que eu precisei em todos os momentos;

A todos os meus familiares (avôs, avó, tios, tias, primos e primas) que incentivaram-me a prosseguir nos estudos;

A Delmária minha amiga/namorada/esposa/psicóloga/mulher maravilha por todos esses anos de companheirismo, dedicação e amor. Você nunca me deixou desanimar e sem você eu não teria conseguido chegar tão longe;

A minha orientadora Professora Judith pelos ensinamentos e inúmeras contribuições na realização deste trabalho e acima de tudo pelo exemplo de profissional que ela significa em minha formação acadêmica;

A minha coorientadora Professora Pablyana pela amizade, confiança, imensa compreensão, carinho e exemplo de professora/orientadora;

A Samile minha amiga e companheira de bancada por todo o apoio, dedicação e carinho na realização do trabalho;

Ao Marquinhos (Menino da base) por toda a ajuda e ensinamentos repassados na realização dos primeiros ensaios deste trabalho e principalmente por sua amizade;

Às professoras do Laboratório de Polímeros (Labpol) Regina Célia e Jeanny Maciel por todo o apoio, atenção e disponibilidade;

Aos amigos Paulo Wanks e Priscila Diniz pelo companheirismo e inúmeros momentos de alegria;

As amigas/vizinhas Daniele, Gleice e Cris pela amizade e companhia;

Aos colegas/amigos Venícios (Google), Ana Rosa e Luis Paulo (Mão de alface) pelas conversas científicas, desabafos, trocas de conhecimentos e apoio nos momentos difíceis;

A Nádia Aline por todas as análises realizadas com tanto carinho e pela amizade verdadeira;

Aos colegas/companheiros de Labpol: Carlos (Segundo melhor jogador de xadrez de Russas), Fabrício (Dr. Química), Marlizia, Aline, Laís (Dez reais), Irisvan (Segue o líder), Ribamar (Carro de Papai), Túlio (Atleta), Rhamon, Vanessa, Raelle, Rayane, Luis Felipe (Meu lindo), Leonira (Tia), Maria José, Ludimila, Brenner (Galã), Everton, Natália (Natypol), João (Amoêdo), Neto, Thiago (Super Choque), Wesley, Kayenna, Willianne (Itália), Fernanda, Mayrla, Maslândia, Mateus, José, Joan, Rudson e Bruno pelas conversas científicas, café e pelos momentos de descontração;

Ao professor Adonay e as professoras Wladiana e Regina Célia pelas inúmeras contribuições ao trabalho no exame de qualificação;

A Rosa pelas imagens de microscopia confocal que muito contribuirão para a discussão do trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFC por todo auxílio;

Ao CNPq, INOMAT e FUNCAP pelo apoio financeiro;

A Central Analítica-UFC/CT-INFRA/MCTI-SISNANO/Pró-Equipamentos CAPES pelas imagens de microscopia eletrônica;

A todos os professores e professoras que eu tive durante a minha vida estudantil pelo conhecimento transmitido e valores repassados;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001;

Por fim agradeço a todos que direto ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e na minha formação.

“Se você focar apenas no que ficou para trás,
você nunca conseguirá ver o que está por vir.”
(Filme Ratatouille)

RESUMO

A remoção de corantes sintéticos de efluentes industriais é de crucial importância para o meio ambiente. O processo de adsorção para a remoção de corantes é vantajoso pelo fato de ser prático, ter baixo custo e ser bastante eficiente. Neste trabalho, hidrogéis de quitosana (Ch) com poliacrilamida e o reticulante N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) foram sintetizados por métodos convencionais e assistidos por micro-ondas (MO) para a adsorção do corante Acid Blue 113 (AB 113). Estudou-se o efeito da concentração da quitosana, do reticulante MBA, do reagente N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamino (TEMED) e do tempo de síntese no micro-ondas, na eficiência de remoção do AB 113 e na capacidade de intumescimento em água. Os hidrogéis foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise elementar, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal de fluorescência. Os efeitos do pH da solução inicial, dosagem de adsorvente, temperatura, tempo de contato, concentração do surfactante SDS, concentração de corante e força iônica foram explorados na remoção do corante. O tempo de reação via MO é bem inferior e o rendimento da reação é maior que a síntese pelo método convencional. O grau de intumescimento em água é influenciado pela presença da quitosana, rota sintética e tempo de MO. A eficiência de remoção do AB 113 mostrou-se dependente do teor de quitosana, reticulante e do tempo de síntese no MO. Para continuidade dos experimentos foram escolhidos os hidrogéis PAMCh2.5M6x (método convencional) e os hidrogéis sintetizados via MO: PAMCh2.5M6xT-120 (com TEMED) e PAMCh2.5M6xST-120 (sem TEMED). Os espectros de FTIR não mostraram diferenças entre os hidrogéis, porém as imagens de MEV mostraram diferenças nas superfícies dos materiais. A análise por microscopia confocal mostrou que a quitosana é bem distribuída na estrutura do hidrogel. Os hidrogéis adsorveram cerca de 98% do corante a partir de soluções aquosas, mas os hidrogéis via MO apresentaram maior capacidade de adsorção e menor sensibilidade ao pH do que o convencional. A adsorção segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e o comportamento de adsorção foi de acordo com o modelo de isoterma de Langmuir para o hidrogel PAMCh2.5M6x e os hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 seguiram o modelo de Freundlich. Para o PAMCh2.5M6x a eficiência de remoção aumentou com a força iônica, os parâmetros termodinâmicos mostram um processo espontâneo e endotérmico, sendo que o hidrogel mostrou-se promissor para o uso em coluna de adsorção. Os resultados mostram que os hidrogéis são promissores para adsorção do corante AB 113 a partir de soluções aquosas.

Palavras-chave: hidrogel; micro-ondas; quitosana; adsorção; Acid Blue 113.

ABSTRACT

The removal of synthetic dyes from industrial effluents is of crucial importance to the environment. The adsorption process for dye removal is practical, low cost and very efficient. In this work, hydrogels of chitosan (Ch) with polyacrylamide and the cross-linker N,N'-methylenebisacrylamide (MBA) were synthesized by conventional and microwave-assisted (MW) methods for the adsorption of Acid Blue 113 dye (AB 113). It was analyzed the effect of concentration of chitosan, MBA crosslinker, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine reagent (TEMED) and the time of microwave synthesis, in the removal efficiency of AB 113 and the capacity of swelling in water. The hydrogels were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM) and Fluorescence confocal microscopy. The effects of the initial solution pH, adsorbent dosage, temperature, contact time, SDS surfactant concentration, dye concentration and ionic strength were explored in dye removal. The reaction time via MW is much lower and the reaction yield is greater than via conventional method synthesis. The degree of swelling in water is influenced by the presence of chitosan, synthetic route and MW time. The removal efficiency of AB 113 was shown to be dependent on chitosan content, crosslinker and time of synthesis in MW. For the continuity of the experiments, the hydrogels PAMCh2.5M6x (conventional method) and the hydrogels synthesized via MW: PAMCh2.5M6xT-120 (with TEMED) and PAMCh2.5M6xST-120 (without TEMED) were chosen. The FTIR spectra did not show differences between the hydrogels, but the SEM images showed differences in the surfaces of the materials. Analysis by confocal microscopy showed that chitosan is well distributed in the hydrogel structure. Hydrogels adsorbed about 98% of the dye from aqueous solutions, but hydrogels via MW showed greater adsorption capacity and less sensitivity to pH than via conventional method. The adsorption follows the kinetic model of pseudo-second order, the adsorption behavior of PAMCh2.5M6x hydrogel was according to the Langmuir isotherm model, and the PAMCh2.5M6xT-120 and PAMCh2.5M6xST-120 hydrogels followed the Freundlich model. For PAMCh2.5M6x the removal efficiency increased with the ionic strength, the thermodynamic parameters show a spontaneous and endothermic process, and the hydrogel proved to be promising for use in the adsorption column. The results show that the hydrogels are promising for adsorption of the dye AB 113 from aqueous solutions.

Keywords: hydrogel; microwave; chitosan; adsorption; Acid Blue 113.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Fórmula estrutural do corante Acid Blue 113 (AB 113).....	21
Figura 2	– Estrutura química da quitosana com uma unidade acetilada e outra desacetilada.....	25
Figura 3	– Esquema do intumescimento da rede polimérica de um hidrogel.....	27
Figura 4	– Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético.....	29
Figura 5	– Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico.....	30
Figura 6	– Possível mecanismo de formação do hidrogel de acrilamida com quitosana e reticulante MBA.....	32
Figura 7	– Espectros de absorção na região do infravermelho para PAM, quitosana e o hidrogel PAMCh1.0.....	47
Figura 8	– Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de hidrogéis com diferentes teores de quitosana.....	48
Figura 9	– Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de hidrogéis com diferentes teores de reticulante.....	49
Figura 10	– Comparativo entre os espectros de absorção na região do infravermelho dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120..	50
Figura 11	– Micrografias dos hidrogéis liofilizados: a) PAMCh2.5M6x; b) PAMCh2.5M6xT-120 e c) PAMCh2.5M6xST-120 com ampliação de 1000x	52
Figura 12	– Imagens de microscopia confocal de fluorescência: a) cristais de quitosana b) hidrogel PAM e c) hidrogel PAMCh2.5M6x.....	54
Figura 13	– Interação entre o grupo R-NH ₃ ⁺ da quitosana com o grupo SO ₃ ⁻ do corante Acid Blue 113.....	59
Figura 14	– Comparativo entre a solução de AB 113, antes e depois do processo de adsorção com o hidrogel PAMCh2.5M6x.....	61
Figura 15	– Efeito do tempo de contato para adsorção do corante AB 113 para os hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲), PAMCh2.5M6xT-120 (●) e PAMCh2.5M6xST-120 (■) em solução de concentração inicial de 20 mg/L.	63

Figura 16 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para os hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲) (a) e (b), PAMCh2.5M6xT-120 (●) (c) e (d), PAMCh2.5M6xST-120 (■) (e) e (f), respectivamente.....	65
Figura 17 – Comparação entre as isotermas dos hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲) PAMCh2.5M6xT-120 (●) e PAMCh2.5M6xST-120 (■) para adsorção do corante AB 113 a temperatura de 25 °C.....	66
Figura 18 – Comparação das isotermas experimentais e teóricas para a adsorção do corante Acid Blue 113 pelos hidrogéis PAMCh2.5M6x (A) PAMCh2.5M6xT-120 (B) e PAMCh2.5M6xST-120 (C).....	68
Figura 19 – Comparação entre as isotermas do hidrogel PAMCh2.5M6x a diferentes temperaturas.....	70
Figura 20 – Efeito da dosagem dos hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲), PAMCh2.5M6xT-120 (●) e PAMCh2.5M6xST-120 (■) na eficiência de remoção (%) (a) e na capacidade de adsorção (b) do Acid Blue 113.....	74
Figura 21 – Efeito da concentração inicial do corante AB 113 na eficiência de remoção (%) (a) e na capacidade de adsorção (b) dos hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲), PAMCh2.5M6xT-120 (●) e PAMCh2.5M6xST-120 (■).....	76
Figura 22 – Efeito da força iônica na eficiência de remoção (%) do corante Acid Blue 113.....	78
Figura 23 – Efeito da concentração do surfactante SDS na eficiência de remoção (%) do corante Acid Blue 113.....	79
Figura 24 – Fragmento proposto da estrutura de quitosana, PAMCh2.5M6x e PAMCh2.5M6xT-120 em pH 6 (solução de corante natural) e possível interação principal entre esses hidrogéis e o corante AB 113. R = acrilamida (possibilidade maior) ou <i>N,N'</i> -metilenobisacrilamida (possibilidade menor)	81
Figura 25 – Coluna utilizada no experimento de adsorção.....	85
Figura 26 – Eficiência de remoção para cada alíquota após a passagem pela coluna de adsorção.....	86
Figura 27 – Alíquotas recolhidas após passarem pela coluna de adsorção.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes de acordo com a estrutura química.....	18
Tabela 2 – Classificação dos corantes baseada nos métodos de aplicação.....	19
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens de diferentes métodos de remoção de corantes....	23
Tabela 4 – Códigos dos hidrogéis e quantidade dos reagentes usados em suas sínteses.	36
Tabela 5 – Códigos dos hidrogéis: PAMCh2.5M6xT (hidrogéis com TEMED) e PAMCh2.5M6xST (hidrogéis sem TEMED) sintetizados via micro-ondas e o tempo de síntese.....	37
Tabela 6 – Rendimentos das sínteses dos hidrogéis sintetizados por rota tradicional.....	44
Tabela 7 – Rendimentos dos hidrogéis sintetizados via assistida por micro-ondas com e sem o reagente TEMED.....	45
Tabela 8 – Porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidas da análise elementar para os hidrogéis sintetizados via rota tradicional.....	51
Tabela 9 – Porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidas da análise elementar para os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120.....	51
Tabela 10 – Intumescimento dos hidrogéis sintetizados via rota tradicional em água destilada com 90 minutos de imersão.....	55
Tabela 11 – Grau de intumescimento dos hidrogéis sintetizados via síntese assistida por micro-ondas em água destilada com 90 min de imersão.....	57
Tabela 12 – Eficiência de remoção (%) dos hidrogéis sintetizados via método convencional perante o corante Acid Blue 113 a temperatura de 25 °C e agitação de 100 rpm, por um período de 90 min.....	59
Tabela 13 – Eficiência de remoção (%) dos hidrogéis sintetizados via síntese assistida por micro-ondas em relação ao corante Acid Blue 113.....	62
Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para adsorção de corante AB 113 pelos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120.....	64
Tabela 15 – Parâmetros obtidos das equações de Langmuir e Freundlich para os	

hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120.	69
Tabela 16 – Características dos hidrogéis sintetizados pelo método convencional e assistido por micro-ondas em presença e ausência do reagente TEMED.....	71
Tabela 17 – Comparação da capacidade máxima de adsorção (q_{max}) dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 para remoção do corante AB 113 com outros adsorventes reportados.....	72
Tabela 18 – Eficiência de remoção do corante AB 113 para os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 em três diferentes valores de pH.....	80
Tabela 19 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AB 113 pelo hidrogel PAMCh2.5M6x.....	83
Tabela 20 – Variação da eficiência de remoção do corante AB 113, utilizando os eluentes HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L, ao longo dos ciclos.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB 113	Corante Acid Blue 113
C_e	Concentração de corante em equilíbrio
Ch	Quitosana
E (%)	Eficiência de remoção (%)
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
GD	Grau de desacetilação
HCl	Ácido clorídrico
K_d	Coefficiente de distribuição
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
KPS	Persulfato de potássio
MBA	N,N'-metilenobisacrilamida
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Micro-ondas
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
PAM	Hidrogel de poliacrilamida
PAMCh1.0	Hidrogel de poliacrilamida e quitosana 1% m/v
PAMCh2.0	Hidrogel de poliacrilamida e quitosana 2% m/v
PAMCh2.5	Hidrogel de poliacrilamida e quitosana 2,5% m/v
PAMCh2.5M6x	Hidrogel de poliacrilamida e quitosana 2,5% m/v com seis vezes reticulante
PAMCh2.5M6xT-120	Hidrogel de poliacrilamida e quitosana 2,5% m/v com seis vezes reticulante com TEMED com 120 s de tempo de exposição ao micro-ondas
PAMCh2.5M6xST-120	Hidrogel de poliacrilamida e quitosana 2,5% m/v com seis vezes reticulante sem TEMED com 120 s de tempo de exposição ao micro-ondas
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Capacidade de adsorção
SDS	Lauril sulfato de sódio

TEMED

N,N,N',N'-tetrametiletenodiamino

W_t

Grau de intumescimento em água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Corantes.....	17
1.2	Métodos de remoção de corantes	22
1.3	Adsorção	24
1.4	Quitosana	25
1.5	Hidrogéis.....	27
1.6	Síntese assistida por micro-ondas.....	28
2	OBJETIVOS.....	34
2.1	Objetivo geral.....	34
2.2	Objetivos específicos.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	Reagentes.....	35
3.2	Síntese dos hidrogéis.....	35
3.2.1	<i>Síntese tradicional.....</i>	35
3.2.2	<i>Síntese assistida por micro-ondas.....</i>	36
3.3	Caracterizações dos hidrogéis.....	38
3.3.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....</i>	38
3.3.2	<i>Análise elementar.....</i>	38
3.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	38
3.3.4	<i>Microscopia confocal de fluorescência.....</i>	38
3.4	Intumescimento dos hidrogéis.....	39
3.5	Ensaio de adsorção.....	39
3.5.1	<i>Eficiência de remoção.....</i>	39
3.5.2	<i>Cinética de adsorção.....</i>	40
3.5.3	<i>Isoterma de equilíbrio.....</i>	40
3.5.4	<i>Dosagem do adsorvente.....</i>	40
3.5.5	<i>Concentração inicial de corante.....</i>	41
3.5.6	<i>Variação no pH inicial.....</i>	41
3.5.7	<i>Variação na força iônica e concentração de surfactante.....</i>	41
3.5.8	<i>Parâmetros termodinâmicos.....</i>	41
3.5.9	<i>Ciclos de adsorção e dessorção.....</i>	42

3.6	Estudo de colunas.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Rendimentos das sínteses.....	44
4.2	Caracterizações dos hidrogéis.....	46
4.2.1	<i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</i>	46
4.2.2	<i>Análise elementar</i>	50
4.2.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	52
4.2.4	<i>Microscopia confocal de fluorescência</i>	53
4.3	Intumescimento dos hidrogéis.....	55
4.4	Ensaio de adsorção.....	58
4.4.1	<i>Eficiência de remoção</i>	58
4.4.2	<i>Cinética de adsorção</i>	62
4.4.3	<i>Isotermas de equilíbrio</i>	66
4.4.3.1	<i>Comparações</i>	70
4.4.3.1.1	Comparação entre os hidrogéis.....	70
4.4.3.1.2	Comparação dos hidrogéis sintetizados com outros adsorventes para remoção do AB 113.....	71
4.4.4	<i>Efeito da dosagem do adsorvente</i>	73
4.4.5	<i>Efeito da concentração inicial de corante</i>	75
4.4.6	<i>Efeito da força iônica e concentração de surfactante na adsorção do corante</i>	77
4.4.7	<i>Efeito do pH inicial</i>	79
4.4.8	<i>Parâmetros termodinâmicos</i>	83
4.4.9	<i>Ciclos de adsorção e dessorção</i>	84
4.5	Estudo de colunas.....	85
5	CONCLUSÃO	88
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

1.1 Corantes

Os corantes são basicamente compostos químicos que podem se ligar a superfícies para conferir cor (YAGUB *et al.*, 2014). Os corantes podem ser classificados de acordo com o local de origem, eles podem ser de fontes naturais ou sintéticas. Os corantes naturais são extraídos de plantas, animais e minerais. Os corantes naturais foram usados principalmente durante o início da indústria têxtil (DAWOOD; SEN, 2014). No entanto, devido ao aumento populacional e às atividades industriais, as pessoas se afastaram dos corantes naturais porque eles não estavam conseguindo atender à demanda industrial, desta forma, sua aplicação hoje em dia é mais encontrada na indústria alimentícia (NGULUBE *et al.*, 2017).

Os corantes sintéticos substituíram os corantes naturais quase completamente, sendo amplamente utilizados para colorir nas indústrias têxtil, de impressão, plástico, couro e alimentos (LI *et al.*, 2019). Para que os corantes sejam comercializáveis na indústria, eles devem ter alta intensidade de cor e a cor não deve desaparecer com o tempo (NGULUBE *et al.*, 2017).

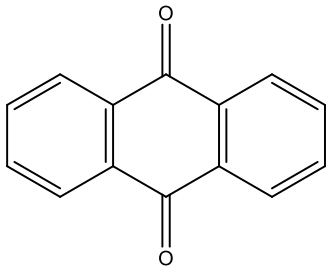
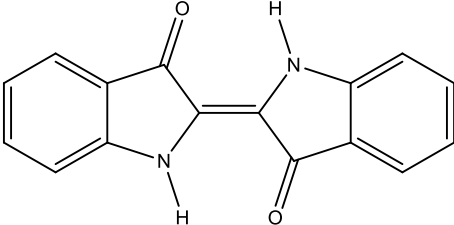
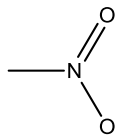
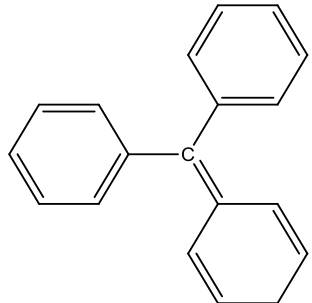
As moléculas de corante são constituídas por dois componentes principais: os cromóforos (grupo azo, carbonila, nitrosila, alquenila e grupo nitro), responsáveis por produzir a cor e os auxocromos (hidroxila, aminas primária, secundária e terciária), que não só complementam o cromóforo, mas também tornam a molécula solúvel em água e proporcionam maior afinidade com as fibras (GUPTA; SUHAS, 2009).

Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química ou pelo seu uso ou método de aplicação (HUNGER, 2003). A primeira abordagem é adotada pela prática de químicos de corantes, que usam termos como corantes azo, corantes de antraquinona e corantes de ftalocianina. A última abordagem é usada predominantemente pelo usuário de tintura, o tecnólogo de tintura, que fala de corantes reativos para algodão e tintas dispersas para poliéster. Muitas vezes, ambas as terminologias são usadas, por exemplo, um corante azo-disperso para poliéster e um corante reativo de ftalocianina para o algodão (HUNGER, 2003).

A classificação utilizada com base na estrutura química (grupo cromóforo) dos corantes é apresentada na Tabela 1. Esse tipo de classificação apresenta algumas vantagens: identifica os corantes como pertencentes a um grupo que possui propriedades características por exemplo, corantes azo e corantes antraquinona. Em segundo lugar, há um número

gerenciável de grupos químicos (cerca de uma dúzia). E por último, é a classificação mais utilizada tanto pelo químico de corante sintético quanto pelo tecnólogo de tintura (HUNGER, 2003).

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com a estrutura química

Classe	Estrutura química
Corantes azos	—N=N—
Corantes antraquinonas	
Corantes indigoides	
Corantes nitrosos	—N=O
Corantes nitros	
Corantes triarilmetanos	

Fonte: Adaptado de Ali (2010).

A Tabela 2 apresenta a classificação baseada nos diferentes métodos de aplicação. A classificação por uso ou aplicação é o principal sistema adotado pelo *Color Index* (Índice Internacional de Corantes). Como as fibras têxteis mais importantes são o algodão e o poliéster, os tipos de corantes mais importantes são aqueles usados para tingir essas duas

fibras, incluindo misturas de poliéster e algodão. Outras fibras têxteis incluem nylon, poliacrilonitrila e acetato de celulose (HUNGER, 2003).

Tabela 2 - Classificação dos corantes baseada nos métodos de aplicação

Classe	Substrato	Método de aplicação
Ácido	lã, nylon, seda, tintas, couro e papel	Geralmente de um banho neutro para um ácido.
Básico	tintas, papel, poliacrilonitrilo, nylon tratado e poliéster	Aplicado a partir de banhos de corante ácido.
Direto	nylon, rayon, papel, couro e algodão	Aplicado a partir de banho neutro ou levemente alcalino contendo eletrólito adicional.
Disperso	poliamida, poliéster acrílico, acetato e plásticos	Dispersões aquosas finas frequentemente aplicadas a alta temperatura/pressão ou métodos de temperatura mais baixa; a tinta pode ser acolchoada em pano e assada ou termofixada
Reativo	lã, algodão, seda e nylon	Sítios do corante reagem com o grupo funcional da fibra, ligando covalentemente o corante, sob influência de calor e pH.
Enxofre	rayon e algodão	Substrato aromático revestido com sulfureto de sódio e reoxidado para produtos insolúveis contendo enxofre na fibra.
Cuba	lã e algodão	Corantes insolúveis em água, solubilizados por hidrogenossulfito de sódio e posteriormente, oxidado pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.

Fonte: Adaptado de Hunger (2003).

Os corantes também são classificados com base na sua carga após a dissolução em solução aquosa (PURKAIT; DASGUPTA; DE, 2005), tais como corantes catiônicos (todos os corantes básicos), corantes aniônicos (diretos, ácidos e reativos) e não iônicos (corantes dispersos).

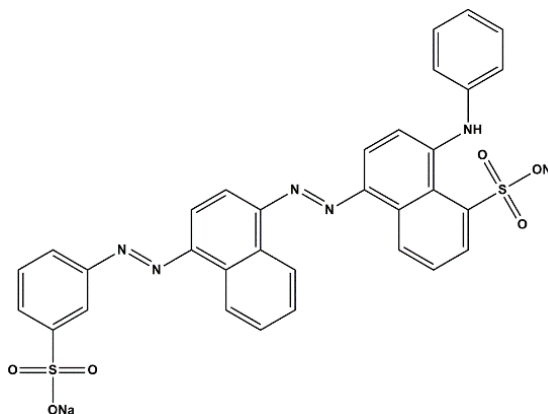
Os corantes catiônicos são amplamente utilizados no tingimento de acrílico, lã, nylon e seda (SALLEH *et al.*, 2011). Este grupo de corantes é considerado como corantes tóxicos e podem causar efeitos nocivos como dermatite alérgica, irritação da pele, mutações e câncer (EREN, 2009). A funcionalidade catiônica é encontrada em vários tipos de corantes, principalmente em corantes azoicos catiônicos e corantes de metano, também em antraquinona, di e tri-arilcarbenio e corantes de ftalocianina (SALLEH *et al.*, 2011). Como exemplo de corantes catiônicos temos o azul de metileno, azul básico 41, vermelho básico 46 e o verde brilhante.

Os corantes aniônicos incluem muitos compostos das mais variadas classes, que exibem diferenças características na estrutura (por exemplo, azoico, antraquinona, trifenilmetano e nitrocorantes), mas possuem como característica comum, substituintes iônicos solúveis em água (SALLEH *et al.*, 2011).

Os corantes aniônicos incluem corantes diretos e uma grande proporção dos corantes reativos (HUNGER, 2003). A maioria dos corantes reativos interagem com algodão, lã, etc., para formar ligações covalentes, enquanto que os corantes ácidos são utilizados em fibras de seda, lã, poliamida, fibras acrílicas modificadas e polipropileno (SALLEH *et al.*, 2011). Os corantes ácidos têm boa solubilidade em água; por outro lado, eles têm um efeito prejudicial sobre os seres humanos, uma vez que são ácidos sulfônicos orgânicos (ATTIA; RASHWAN; KHEDR, 2006). Como exemplo de corantes aniônicos pode-se citar o Indigo Carmin, Amarelo reativo 4, Azul direto 71 e o Vermelho reativo 141.

O corante escolhido para a realização deste trabalho foi o Acid Blue 113 (AB 113), que é um corante de cor azul, o mais utilizado nas indústrias de curtimento, têxtil e farmacêutico (JOSEPHINE *et al.*, 2015). O AB 113 é um corante azo, amplamente utilizado para tingir couro, lã, poliamida e seda, entre outros materiais (MOURA *et al.*, 2016). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) identificou o Acid Blue 113 como um potencial agente cancerígeno (GUPTA *et al.*, 2011). A Figura 1 mostra a fórmula estrutural do corante AB 113.

Figura 1 – Fórmula estrutural do corante Acid Blue 113 (AB 113)



Os corantes azóicos constituem o maior grupo de poluentes xenobióticos mutagênicos e carcinogênicos (ÇELEKI; ILGÜN; BOZKURT, 2012). Os atributos toxicológicos dos corantes azo são devidos às suas complexas estruturas moleculares (contendo grupo azo (-N = N-), anéis aromáticos e grupos auxocromos (-OH, SO₃, etc) que os tornam muito estáveis e difíceis de biodegradar (CARDOSO *et al.*, 2011). Os corantes azos representam de 60 a 70% de todos os corantes comerciais produzidos (LEE *et al.*, 2016), e são trabalhosos para ser tratado.

A crescente poluição dos recursos hídricos é considerada uma das preocupações ambientais mais significativas nos últimos anos (PAULETTO *et al.*, 2020). Os corantes sintéticos são um dos materiais mais perigosos em efluentes industriais que são descartados de várias indústrias, como têxteis, couro, alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos e papel (MAKHADO *et al.*, 2018). Um dos maiores contribuintes para as questões ambientais decorrentes das águas residuais industriais é a indústria têxtil, já que grande quantidade de água é consumida, o que, por sua vez, também gera grande quantidade de efluentes contendo poluentes perigosos e biorefratários (JAIN; GOGATE, 2017).

Como os corantes têm estrutura molecular complexa e baixa biodegradabilidade, eles são muito difíceis de serem tratados, levando a uma das questões ambientais mais críticas (FREITAS *et al.*, 2015; KRISHNAN *et al.*, 2017). Devido à não biodegradabilidade de alguns corantes, especialmente os solúveis em água, estes podem poluir as águas superficiais e subterrâneas e, posteriormente, a descarga das águas residuais contaminadas por corantes no ambiente pode pôr em perigo a vida humana e aquática (ADEGOKE; BELLO, 2015; WANG *et al.*, 2016a; ZHU *et al.*, 2019). Corantes na água são altamente visíveis mesmo em baixa concentração e podem reduzir as atividades fotossintéticas, diminuindo a penetração de luz e oxigênio (GUO *et al.*, 2013). Em muitos casos, a presença de apenas 1 ppm ou menos na água

é altamente visível e indesejável e pode causar sérios problemas (ADEGOKE; BELLO, 2015; MOKHTAR *et al.*, 2020).

A fim de reduzir os efeitos negativos das águas residuais contaminadas por corantes nos seres humanos e no ambiente, as águas residuais devem ser cuidadosamente tratadas antes da descarga nos principais cursos de água (AZIAM *et al.*, 2017).

Uma variedade de métodos tem sido empregada para a remoção de corantes sintéticos de efluentes industriais/águas residuais. No entanto, a maioria dessas técnicas possui algumas desvantagens, como alto custo operacional, geração de resíduos tóxicos que causam poluição secundária, ou apenas remoção parcial de poluentes (PEHLIVAN; CETIN, 2009).

1.2 Métodos de remoção de corantes

Existem vários métodos de tratamento relatados para a remoção de corantes de efluentes e essas tecnologias podem ser divididas em três categorias: métodos químicos, métodos biológicos e métodos físicos (ROBINSON *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016b; LIU *et al.*, 2016).

O método químico é um tipo de método de tratamento de águas residuais que converte substâncias prejudiciais em águas residuais em substâncias não tóxicas, inofensivas ou pouco tóxicas por meio de reação química. Este método tem alta eficiência de descoloração para impressão e tingimento de águas residuais, mas também tem alto consumo de energia e geração de subprodutos prejudiciais (PANSWAD; TECHOVANICH; ANOTAI, 2001; LIN, 2014; CHENG *et al.*, 2017a; CHENG *et al.*, 2017b). Entre os métodos químicos podem ser citados: processos oxidativos, uso de sais de Fe^{2+} com H_2O_2 , ozonização, método fotoquímico, uso de hipoclorito de sódio e destruição eletroquímica.

O método de tratamento biológico utiliza o metabolismo de microrganismos para degradar substâncias orgânicas e, posteriormente, converte-os em substâncias simples não perigosas. Pesquisas com microrganismos têm sido desenvolvidas para a remoção de corantes. Microalgas da espécie *Chlamydomona reinhardtii* foram imobilizadas em rede nanofibrosa de polisulfonas para a remoção de corantes reativos, apresentando resultados promissores (KESKIN *et al.*, 2015). A fermentação de um substrato provindo da mandioca por *Trametes* sp. SYBC-L4 foi utilizada na descolorização de alguns corantes e apresentou bons resultados (LI *et al.*, 2014). No entanto, devido às exigências severas dos microrganismos em condições externas, como temperatura e pH, os componentes do produto da degradação são complexos e

suas aplicações estão sujeitas a certos limites (LIU *et al.*, 2016).

Os métodos físicos incluem técnicas de adsorção, irradiação, coagulação eletrocinética e processos de filtração de membranas. Cada um destes métodos tem vantagens e algumas desvantagens como, por exemplo, o processo de membrana, é de curto período de uso antes que a membrana comece a incrustar e os vários custos advindos da substituição constante das membranas, levando os processos de membrana a serem economicamente inviáveis (SHAMRAIZ *et al.*, 2016).

A Tabela 3 mostra um resumo das vantagens e desvantagens de diferentes métodos de remoção de corantes.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens de diferentes métodos de remoção de corantes.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
<u>Tratamentos químicos</u>		
Processo oxidativo (Reagente de Fenton sais H ₂ O ₂ + Fe(II))	Simplicidade da aplicação	Agentes aquosos precisam ser ativados por algum meio
Ozonização	Reagente de Fenton é um meio químico adequado	Geração de resíduos
Fotoquímico	Ozônio pode ser aplicado em seu estado gasoso e não aumenta o volume de água residual nem de resíduos	Curto tempo de meia-vida (20 min)
Hipoclorito de sódio (NaOCl)	Nenhum resíduo é produzido e odores são bastante reduzidos	Formação de subprodutos
	Inicia e acelera a clivagem de ligações azo	Liberação de aminas aromáticas
<u>Tratamentos biológicos</u>		
Descoloração por fungos	Fungos de podridão branca são capazes de degradar corantes usando enzimas	A produção de enzimas também se mostrou ser não confiável
Adsorção por biomassa microbiana viva/morta	Certos corantes têm afinidades particulares por ligações com espécies microbianas	Não efetivo para todos os corantes
Sistemas anaeróbicos de biorremediação corante têxtil	Permitem corantes azo e outros corantes solúveis em água serem descolorizados	Degradação anaeróbica produz metano e sulfeto de hidrogênio

Tratamentos físicos

Adsorção por carbono ativado	Bom removedor para uma ampla variedade de corantes	Alto custo
Membrana de filtração	Remove todos os tipos de corantes	Alta produção de resíduos
Troca iônica	Regeneração: nenhum adsorvente é perdido	Não efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer grandes quantidades de gás O ₂ dissolvido
Coagulação eletrocínética	Economicamente viável	Alta produção de resíduos

Fonte: Adaptado de Robinson *et al.*, (2001).

Apesar da disponibilidade de muitas técnicas para remover os corantes como mostrado anteriormente, cada um dos métodos tem limitações inerentes. Entretanto, a adsorção tem provado ser a mais promissora, devido à simplicidade de operação, alta eficiência, baixo custo e capacidade de separar ampla gama de compostos químicos em aplicações práticas (PEYDAYESH; RAHBAR-KELISHAMI, 2015; LI *et al.*, 2018; GONÇALVES *et al.*, 2020).

1.3 Adsorção

O termo adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases (interface líquido-sólido ou interface gás-sólido). A substância que se acumula na interface é chamada adsorbato e o sólido em que a adsorção ocorre é o adsorvente (DABROWSKI, 2001).

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e adsorção física. A adsorção química ou a quimissorção é ilustrada pela formação de ligações químicas entre moléculas ou íons do adsorbato na superfície do adsorvente, o que geralmente é devido à troca de elétrons e geralmente é irreversível (ALLEN; KOUMANOVA, 2005). A adsorção física ou fisissorção caracteriza-se por fracas interações intraparticulares entre o adsorbato e o adsorvente e, portanto, reversíveis na maioria dos casos (ALLEN; KOUMANOVA, 2005). As principais forças que controlam a adsorção física são forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo (ALI, 2010).

A eficiência de adsorção é afetada pela natureza e tipo de adsorvente, sendo que materiais orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados como adsorventes para remoção de corante (VAKILI *et al.*, 2014). Durante o processo de adsorção, variáveis operacionais, como

pH, concentração de corante, temperatura, dosagem de adsorvente e tempo de contato, também afetam significativamente a eficiência das aplicações de adsorção (LI *et al.*, 2019).

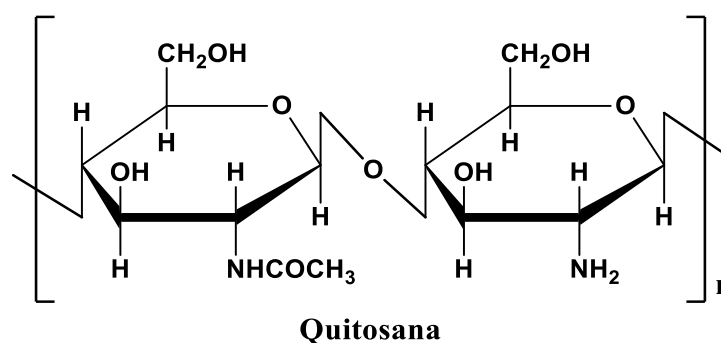
Um adsorvente ideal para a remoção de corantes possui as seguintes propriedades: elevada área superficial e alta capacidade de adsorção, tamanho e volume de poro adequados, fácil acessibilidade, custo-benefício, estabilidade mecânica, compatibilidade, facilidade de regeneração, alta seletividade para remover uma ampla gama de corantes e não requer procedimentos de processamento elevados (CRINI; BADOT, 2008; GONÇALVES *et al.*, 2017; GONÇALVES *et al.* 2019).

O carbono ativado é um adsorvente eficaz para uma ampla gama de corantes, mas seu alto preço e dificuldade de separá-lo da água e regenerá-lo limita a sua aplicação para descoloração (GÁLAN *et al.*, 2013; WANG; WANG, 2016). Assim, os pesquisadores se concentraram no desenvolvimento de materiais baseados em polímeros naturais, como a quitosana, para servir como adsorventes alternativos com capacidade de adsorção aprimorada e não comprometendo o baixo custo (NGAH, TEONG; HANAFIAH, 2011).

1.4 Quitosana

Quitosana (1-4)-2-amino-2-desoxi- β -D-glucano (PUJANA *et al.*, 2013), é um polissacarídeo não tóxico, heterogêneo, linear, catiônico e biodegradável com alto massa molar, obtido da hidrólise alcalina da quitina, um dos aminopolissacarídeos naturais mais abundantes extraídos do exoesqueleto de crustáceos e insetos, das paredes das células fúngicas, etc (RIVA *et al.*, 2011; SOARES *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2012). A Figura 2 mostra a estrutura química da quitosana com uma unidade acetilada e outra desacetilada.

Figura 2 - Estrutura química da quitosana com uma unidade acetilada e outra desacetilada



A quitosana é produzida a partir da desacetilação alcalina da quitina. Neste processo, os grupos acetil da quitina são hidrolisados e convertidos em grupos aminos livres (VAKILI *et al.*, 2014). O grau de desacetilação (GD) ou a proporção de unidades desacetiladas para acetiladas, é influenciado pela temperatura, tempo e concentração de hidróxido de sódio utilizado na desacetilação (HUSSAIN; IMAN; MAJI, 2013). O "rótulo de quitosana" geralmente corresponde a polímeros com menos de 25% de conteúdo do grupo acetil (CRINI; BADOT, 2008).

A quitosana é insolúvel em água, soluções alcalinas e solventes orgânicos, devido às ligações de hidrogênio entre suas moléculas (VAKILI *et al.*, 2014). Entretanto, ela é solúvel em soluções ácidas e é quimicamente mais versátil do que a quitina ou celulose (CRINI; BADOT, 2008).

A quitosana tem atraído interesse significativo no tratamento de águas residuais, devido à presença dos grupos amino primário e hidroxila na cadeia, que podem servir como locais de reação para aprisionar vários íons metálicos e corantes orgânicos (CHEN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2017a). O grau de desacetilação afeta a capacidade de adsorção de corantes da quitosana, sendo que a presença de grandes quantidades de grupos amino pode aumentar a capacidade de adsorção da quitosana por conta da protonação dos grupos aminos (PICCIN *et al.*, 2009). No entanto, algumas desvantagens da quitosana como a solubilidade em ácido, baixa resistência mecânica e área superficial baixa limitam o desempenho deste material no processo de adsorção (VAKILI *et al.*, 2014).

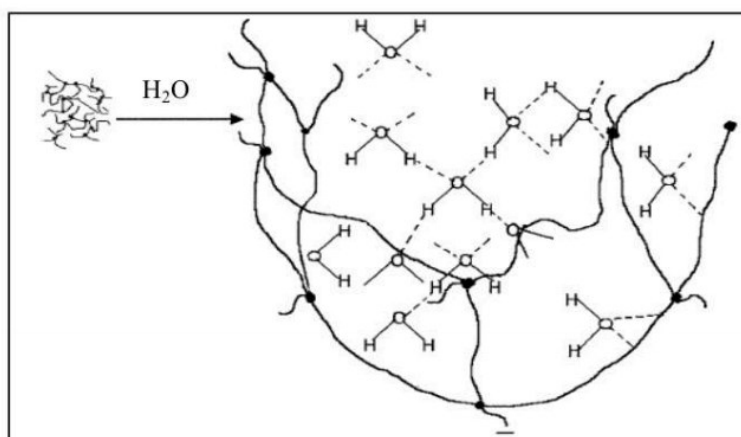
Um outro fator que atrai o interesse pela quitosana para uso em adsorção é a facilidade de derivatização das moléculas do polissacarídeo (LOU *et al.*, 2018; CUI *et al.*, 2017; NAGARPITA *et al.*, 2017). Foram reportados trabalhos de enxerto de quitosana com monômeros vinílicos (SING; SHARMA; SANGHI, 2009; XU *et al.*, 2018) e a produção de hidrogéis com monômeros de vinil usando reticulantes como o anidrido maleico (NAKHJIRI; MARANDI; KURDTABAR, 2018) e N,N'-metilenobisacrilamida (LIU; ZHENG; WANG, 2010; DRAGAN; PERJU; DINU, 2012; MAITY; RAY 2014; ZHOU *et al.*, 2017) para adsorção de corantes aniônicos e catiônicos. A derivatização (enxerto ou produção de hidrogéis) melhora a porosidade, a resistência mecânica e a estabilidade, características importantes para um material adsorvente aplicado ao tratamento de águas residuais (MAITI *et al.*, 2011).

1.5 Hidrogéis

Os hidrogéis podem ser definidos como materiais constituídos por redes poliméricas hidrofílicas, reticulados quimicamente ou fisicamente, capazes de absorver e reter grande quantidade de água e/ou fluidos biológicos sem perder sua forma tridimensional (3D) (PELLA *et al.*, 2018). Eles têm forte capacidade de manter a água e absorver contaminantes solúveis em água, mantendo a sua forma e com propriedades mecânicas na adsorção muito interessantes (YU *et al.*, 2017b; GONÇALVES *et al.*, 2020). A presença da rede de ligações cruzadas impede que este polímero seja dissolvido em água. Estes polímeros geralmente contêm grupos funcionais, tais como $-NH_2$, $-CONH_2$, $-COOH$, $-OH$, nas suas estruturas (BHATTACHARYYA; RAY; MANDAL, 2013).

A Figura 3 mostra uma representação de como ocorre o processo de intumescimento de um hidrogel, mostrando as interações entre as moléculas de água, através de ligações de hidrogênio, com os grupos hidrofílicos fixos na rede do gel.

Figura 3 – Esquema do intumescimento da rede polimérica de um hidrogel.



Fonte: Rudzinski *et al.*, 2012.

Os hidrogéis ao entrar em contato com água têm seus poros aumentados, mediante a expansão da rede. Esse fenômeno pode ser compreendido em razão do intumescimento, definido como ação de forças físicas e químicas que favorecem a permeação do solvente até a matriz polimérica, por capilaridade e difusão. Ao ser atingido o máximo de permeação e retenção, considera-se o estado de equilíbrio de intumescimento do material. No referido estado, as forças são balanceadas pela resposta elástica das cadeias poliméricas, que atuam no sentido contrário ao intumescimento. O intumescimento pode ser controlado pela variação da composição da matriz, pelo teor de reticulação, pH do meio, temperatura e presença de sais

(FLORY, 1953, *apud* RODRIGUES *et al.*, 2013).

Os hidrogéis são geralmente sintetizados por polimerização por radicais livres de vários monômeros de vinila e seus sais por polimerização em solução (síntese tradicional ou convencional), polimerização em suspensão ou emulsão inversa ou por polimerização por radiação (BHATTACHARYYA; RAY; MANDAL, 2013). Geralmente, para preparar hidrogéis quimicamente reticulados, são utilizados agentes de reticulação tais como N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), dimetilacrilato de etilenoglicol, dimetil-acrilato de tetraetilenoglicol ou diacrilato de tri-propilenoglicol (SONG *et al.*, 2008; ZHU *et al.*, 2010).

A versatilidade estrutural disponível em hidrogéis lhes confere propriedades distintas, que por sua vez aumentaram sua utilidade prática. Os hidrogéis têm uma ampla gama de aplicações, incluindo liberação controlada de fármacos, lentes de contato, *scaffolds*, crescimento celular, agricultura e medicina regenerativa (PELLÁ *et al.*, 2018).

O uso de hidrogéis para adsorção de corantes sintéticos a partir de água contaminada é um tema de grande interesse, devido a sua alta capacidade de adsorção, capacidade de recuperação e regeneração para reciclagens repetidas (SHI *et al.*, 2013). Enquanto a versatilidade estrutural dos hidrogéis sintéticos confere propriedades distintas, o que, por sua vez, aumenta seu uso prático, os hidrogéis compostos de polissacarídeos, são interessantes, pois são biodegradáveis, possuem baixa ou nenhuma toxicidade e são geralmente de baixo custo.

Os hidrogéis baseados em polissacarídeos receberam atenção especial como material de adsorção ideal (MAKHADO *et al.*, 2018). A adsorção utilizando hidrogéis poliméricos tem se mostrado um eficiente processo de tratamento de água corante devido à sua viabilidade econômica, facilidade e simplicidade de operação (ZHANG *et al.*, 2014; MOHAMMED *et al.*, 2016).

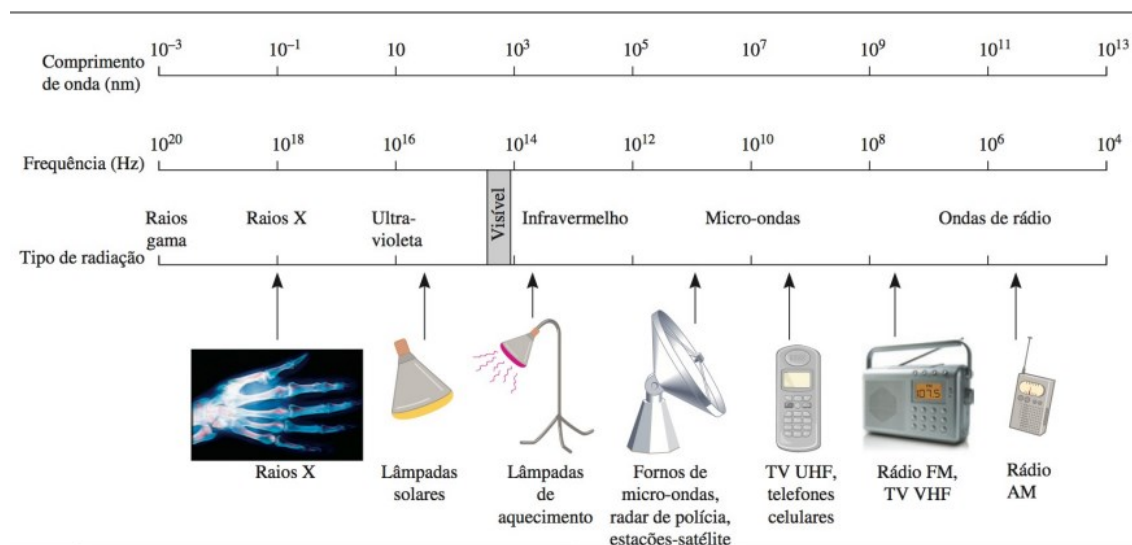
É a presença de grupos funcionais específicos, por exemplo, -NH₂, -OH, -SO₃H, -COOH, -CONH₂, que faz com que os hidrogéis removam e até recuperem poluentes aquosos (OZAY *et al.*, 2009). Os poluentes podem ficar adsorvidos tanto na superfície mais externa quanto dentro da rede tridimensional intumescida dos hidrogéis (KHAN; LO, 2016).

1.6 Síntese assistida por micro-ondas

Micro-ondas (MO) compreendem radiação eletromagnética não ionizante, na faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m (ZLOTORYNSKI, 1995; SING; KUMAR; SANGHI, 2012). A região de MO

situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético (Figura 4).

Figura 4 – Localização da região de micro-ondas no espectro eletromagnético

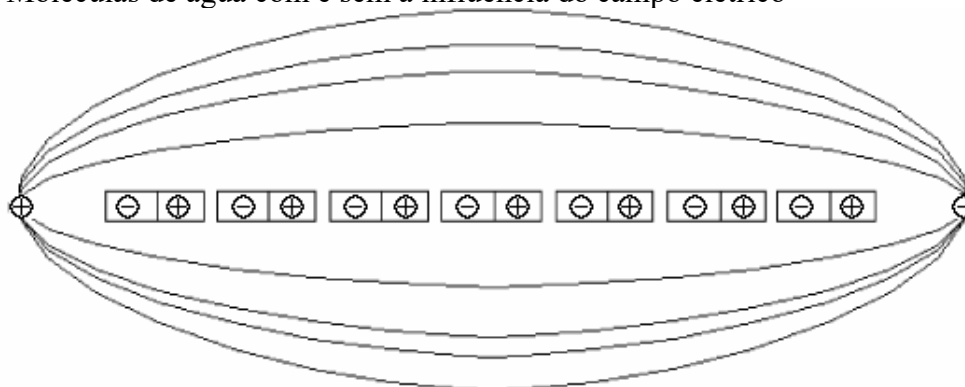


Fonte: Chang e Goldsby (2013).

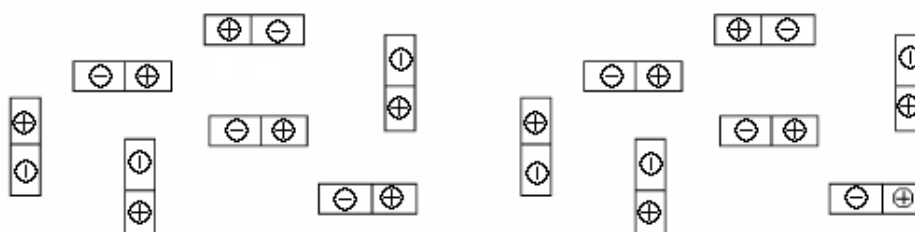
O aquecimento por micro-ondas é completamente diferente daquele que ocorre em um forno de cozinha convencional (seja a gás ou elétrico), onde o aquecimento de alimentos ocorre por condução, irradiação e convecção (SANSEVERINO, 2002). As micro-ondas são ondas eletromagnéticas cuja componente elétrica causa aquecimento por meio de dois mecanismos principais: Polarização dipolar e condução iônica (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009).

O primeiro deles, polarização dipolar ou rotação de dipolo, relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido às moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. Como o campo elétrico na frequência de 2,45GHz oscila (muda de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, ocorre um pronto aquecimento destas moléculas (SANSEVERINO, 2002). Uma representação esquemática é mostrada na Figura 5 onde usou-se a água como exemplo. No mecanismo por condução iônica, os íons oscilam sob a influência do campo, colidindo com moléculas e átomos da vizinhança, causando aquecimento. Assim o aquecimento ocorre mais rapidamente em amostras com maior concentração de íons (KAPPE; DALLINGER; MURPHREE, 2009).

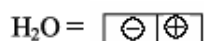
Figura 5 – Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico



1- Dipolos alinhados com o campo eletromagnético.



2- Dipolos após a retirada do campo eletromagnético.



Fonte: Sanseverino (2002).

A irradiação de micro-ondas é uma das técnicas utilizadas para a preparação dos hidrogéis em diversos estudos. Devido ao aquecimento por micro-ondas, o processo tem altas temperaturas para atacar a solução com tempos relativamente curtos e, portanto, reage mais rapidamente do que sob condições térmicas convencionais (SOSNIK; GOTELLI; ABRAHAM, 2011). A síntese de copolímeros enxertados à base de micro-ondas é classificada em dois tipos: síntese assistida por micro-ondas (usando um sinergismo de radiação de micro-ondas e iniciadores de radicais livres para iniciar o enxerto) e síntese iniciada por micro-ondas (usando a radiação de micro-ondas sozinho para iniciar o enxerto) (MAKHADO *et al.*, 2017).

A síntese de copolímeros de enxerto utilizando métodos convencionais é demorada e os produtos têm alta densidade de ligações cruzadas e menos locais de adsorção (KUMAR *et al.*, 2014). A síntese assistida por micro-ondas, comparada com as técnicas convencionais, não só pode encurtar o tempo de reação de horas para minutos, mas também reduzir as reações colaterais, aumentar os rendimentos e melhorar a reprodutibilidade (MAKHADO *et al.*, 2017). O uso combinado de radiação de micro-ondas e iniciadores

químicos de radicais livres leva a uma maior porcentagem de eficiência de enxertia em comparação com os métodos convencionais de enxerto (GIRI; VERMA; TRIPATHI, 2014).

As radiações de micro-ondas causam "excitação seletiva" apenas das ligações polares, levando a sua ruptura / clivagem - resultando assim no desenvolvimento de locais de radicais livres. A espinha dorsal "C-C" do polímero sendo geralmente não polar permanece não-afetada pela radiação de micro-ondas, portanto a integridade estrutural da cadeia principal permanece no lugar, levando a um produto superior (MISHRA; RANI; SEN, 2012).

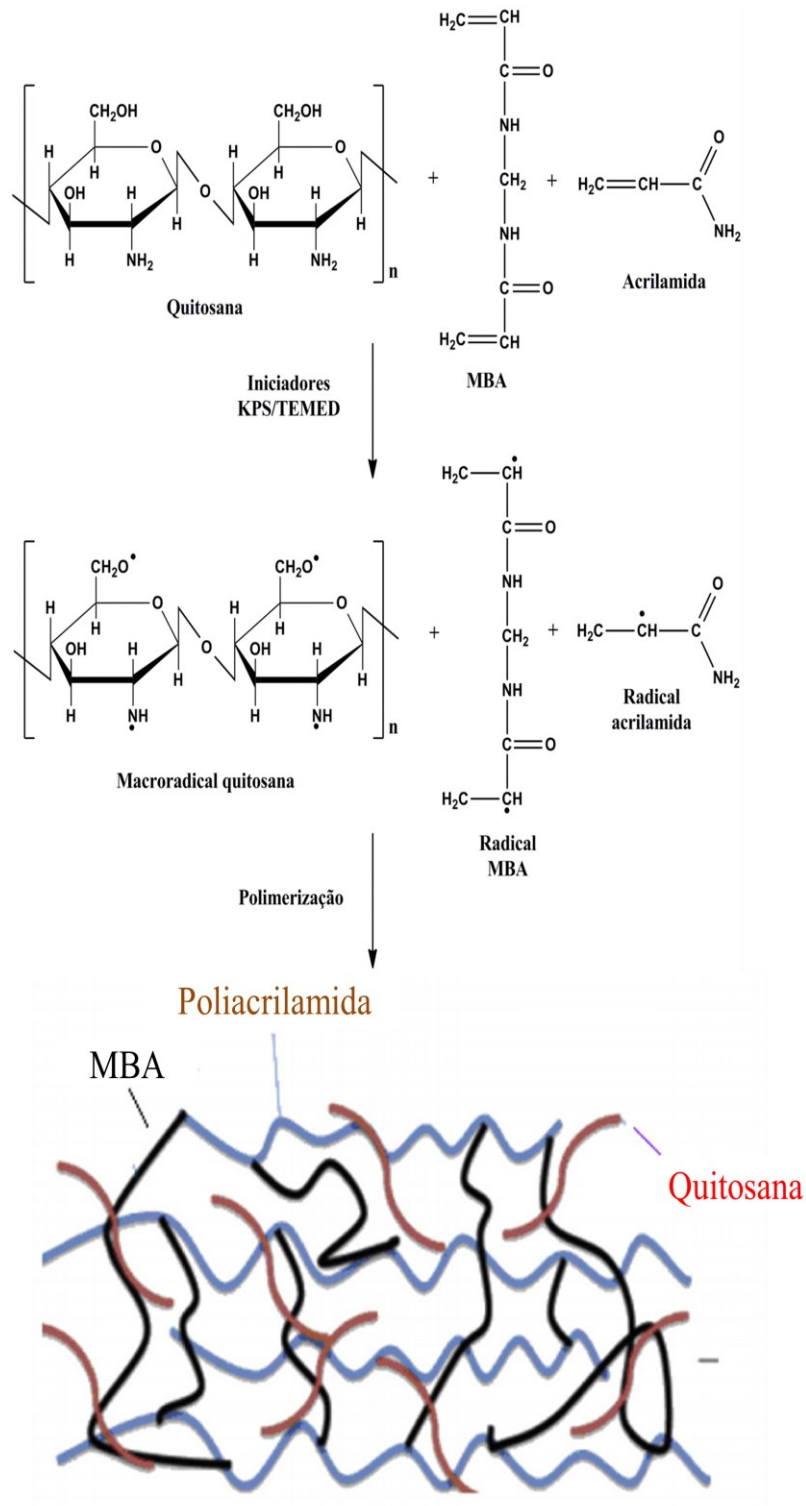
Podem ser encontrados alguns monômeros acrílicos que foram enxertados em quitosana via MO para diferentes propósitos, por exemplo: acrilamida e lignina para remoção de corante por floculação (CUI *et al.*, 2017; LOU *et al.*, 2018); acrilamida, ácido acrílico e mineral para aplicações agrícolas (SAID *et al.*, 2018); acrilamida e acrilato de sódio para adsorção de corante (NAGARPITA *et al.*, 2017); acrilamida para adsorção de metais (SINGH, *et al.*, 2006); ácido acrílico para absorção de água (HUACAI; WAN; DENGKE, 2006); e com acrilamida, ácido acrílico para remoção de corante (LI *et al.*, 2011).

A reação de polimerização para formação do hidrogel de acrilamida com quitosana e reticulante MBA obtida pelo método convencional pode ser descrita nas seguintes etapas:

- 1) A reação entre KPS e TEMED, na qual o TEMED catalisa a decomposição do íon persulfato para dar origem a espécies de radicais livres (sulfato e hidroxila) e iniciar a polimerização por radicais livres (DRAGAN; PERJU; DINU, 2012);
- 2) Os radicais sulfato e hidroxila reagem com acrilamida e MBA para gerar radicais primários (MANDAL; RAY, 2014);
- 3) Formação de macroradicaís de acrilamida e também de quitosana (PANIC *et al.*, 2013). Na quitosana, as macroradicaís podem ser formadas nos grupos amino e hidroxila, que participam da reação de copolimerização e na rede de hidrogel (MUKHOPADHYAY *et al.*, 2014).
- 4) Os grupos vinílicos de terminação do reticulante MBA podem reagir sincronicamente com diferentes cadeias poliméricas para formar uma rede polimérica durante a propagação da cadeia (WANG; WANG, 2010).

A Figura 6 representa uma sugestão via mecanicista da copolimerização para obtenção do hidrogel.

Figura 6 – Possível mecanismo de formação do hidrogel de acrilamida com quitosana e reticulante MBA



Fonte: Adaptado de Mandal; Ray (2014)

No mecanismo de copolimerização auxiliado pela irradiação de micro-ondas, o KPS é decomposto pela onda eletromagnética e leva à formação de íons radical sulfato

(SHARMA *et al.*, 2013). A presença de catalisadores ou iniciadores não apenas facilita o aquecimento dielétrico, mas também gera radicais livres primários para a propagação das reações de enxerto (SING; KUMAR; SANGHI, 2012). Na síntese assistida por micro-ondas, a taxa de reação de polimerização é alta, significando que a polimerização pode ser alcançada rapidamente.

Analisando os sistemas mencionados anteriormente, em nenhum deles observa-se a influência da rota sintética sobre o produto obtido e posteriormente sobre o processo de adsorção. O objetivo deste trabalho é preparar, caracterizar e comparar pela primeira vez os hidrogéis baseados em quitosana, acrilamida, reticulada com N, N'-metilenobisacrilamida (MBA) usando métodos de síntese assistidos por micro-ondas e o método convencional para remoção do corante azo Acid Blue 113.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar hidrogéis de poliacrilamida e quitosana por rota tradicional e assistida por micro-ondas para remoção do corante aniônico Acid Blue 113.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o efeito da variação da concentração de quitosana, reticulante e rota sintética na síntese dos hidrogéis e, posteriormente, no processo de adsorção do corante Acid Blue 113;
- Avaliar o efeito da concentração de quitosana, reticulante e rota sintética sobre o intumescimento dos hidrogéis em água destilada;
- Determinar os parâmetros de adsorção (capacidade de adsorção, concentração do corante no equilíbrio e eficiência de remoção) por meio de cinéticas e isotermas de adsorção para os hidrogéis;
- Avaliar o efeito da temperatura, concentração inicial de corante, massa de hidrogel, força iônica, concentração de surfactante e pH no processo de adsorção do corante para os hidrogéis;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos (variação da energia livre de Gibbs, variação da entalpia e variação da entropia) no processo de adsorção para os hidrogéis;
- Avaliar o número de ciclos de adsorção e dessorção para os hidrogéis;
- Estudar a capacidade do hidrogel em ser utilizado em colunas de adsorção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Acrilamida; persulfato de potássio (KPS); N,N'- metilenobisacrilamida (MBA); N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamino (TEMED) e o corante Acid Blue 113 (AB 113) com teor 50%, foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A quitosana (Ch) (grau de desacetilação de 85 % e massa molar $4,6 \times 10^5$ g/mol) foi obtida da Polymar e o ácido acético da Dinâmica, cloreto de sódio (NaCl), Lauril sulfato de sódio (SDS), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) foram obtidos da Vetec.

3.2 Sínteses dos hidrogéis

3.2.1 Síntese tradicional

Primeiramente, a quitosana foi dissolvida em ácido acético 1 % v/v durante a noite. Após a completa dissolução do polissacarídeo a solução foi centrifugada a 6000 rpm por 30 minutos (centrífuga EBA 21 da Hettich Lab Technology), e posteriormente filtrada em funil de placa sinterizada N° 1 com o intuito de remover as impurezas e resíduos presentes na amostra.

Os hidrogéis foram sintetizados por polimerização radicalar, baseada na metodologia descrita por Magalhães *et al.*, (2013) com algumas modificações. A síntese ocorreu sob borbulhamento de gás nitrogênio e agitação magnética. Em um reator foram adicionados 20 mL de solução de quitosana, que foi deixada sob agitação por 10 minutos. Em seguida dissolveu-se 1,0770 g do monômero acrilamida em 2 mL de água destilada, que foi então adicionado ao sistema reacional. Depois de 5 minutos, adicionou-se 32,4 mg de KPS também dissolvido em 2 mL de água destilada. Após 5 minutos, foi adicionado o reticulante MBA também dissolvido em água destilada, o volume total do sistema foi de 30 mL. Por último adicionou-se 200 µL de uma solução 0,58 mol/L de TEMED. O sistema permaneceu em agitação e sob borbulhamento até a geleificação da solução.

Após a formação do hidrogel, o sistema permaneceu em repouso por 24 h sendo então, picado e depois lavado com água destilada até que a condutância da água de lavagem estivesse similar à condutância da água destilada, em torno de 4 µS/cm. O material foi seco em estufa a 65 °C por 48 horas. Após a secagem o material foi macerado e separado em 3

diferentes frações granulométricas: 24-35 mesh (fração 1), 35-48 mesh (fração 2) e > 48 mesh (fração 3). Esta última granulometria foi a utilizada nos experimentos posteriores e nas caracterizações.

As sínteses dos hidrogéis foram realizadas com soluções de quitosana de concentração inicial de 1,0; 2,0 e 2,5 % m/v. Foram realizadas sínteses com água destilada em substituição à solução de quitosana, para avaliar o efeito da presença do polissacarídeo no processo de adsorção do corante, foram também realizadas sínteses com variação na massa do reticulante MBA. A Tabela 4 mostra a designação de cada hidrogel baseado na concentração inicial de polissacarídeo e massa do reticulante MBA utilizado na síntese.

Tabela 4 - Códigos dos hidrogéis e quantidade dos reagentes usados em suas sínteses.

Hidrogel	Concentração da solução de Ch (% m/v)	% de Ch no hidrogel (% m/m)	Massa de MBA (mg)
PAM	-	0	18,6
PAMCh1.0	1,0	15,7	18,6
PAMCh2.0	2,0	27,1	18,6
PAMCh2.5	2,5	31,7	18,6
PAMCh2.5M2x	2,5	31,7	37,2
PAMCh2.5M4x	2,5	31,7	74,4
PAMCh2.5M6x	2,5	31,7	111,6
PAMCh2.5M8x	2,5	31,7	148,8

Fonte: elaborada pelo autor.

3.2.2 Síntese assistida por micro-ondas

A síntese dos hidrogéis assistida por micro-ondas foi baseada no trabalho de Cui *et al.* (2017) com algumas modificações. Em um reator, adicionou-se 20 mL da solução de quitosana de concentração 2,5 % m/v e o sistema foi deixado sob agitação por 10 minutos. Em seguida, dissolveu-se 1,0770 g de acrilamida em 2,0 mL de água destilada, sendo então adicionada ao sistema reacional. Após 5 minutos, adicionou-se 32,4 mg de persulfato de potássio (KPS) que também foi dissolvido em 2,0 mL de água destilada. Depois de 5 minutos, adicionou-se 111,6 mg MBA dissolvido em 6,0 mL de água destilada, resultando em um volume total do sistema de 30 mL. Por fim, adicionou-se 200 µL de uma solução 0,58 mol/L

de TEMED. Após a adição do TEMED, o sistema permaneceu sob agitação e borbulhamento de gás nitrogênio por 2 minutos. Em seguida o sistema foi irradiado em um micro-ondas doméstico Electrolux MEF41 (800 W, 100% da força) com diferentes tempos de exposição. O processo de pós-síntese aconteceu de forma semelhante ao descrito anteriormente.

Alguns fatores foram variados nas sínteses assistida por micro-ondas, como o uso ou não do reagente TEMED na síntese e o tempo de síntese no micro-ondas. A Tabela 5 mostra as designações de cada hidrogel, sendo que os hidrogéis PAMCh2.5M6xT e os PAMCh2.5M6xST são os hidrogéis sintetizados com e sem o reagente TEMED respectivamente. Para diferenciar os hidrogéis irradiados em tempos diferentes, este tempo em segundos é incluído no código dos materiais, por exemplo, PAMCh2.5M6xST-30, é o hidrogel sem TEMED com 30 s de tempo de exposição ao micro-ondas.

Tabela 5 – Códigos dos hidrogéis: PAMCh2.5M6xT (hidrogéis com TEMED) e PAMCh2.5M6xST (hidrogéis sem TEMED) sintetizados via micro-ondas e o tempo de síntese.

Com TEMED	Sem TEMED	Tempo de micro-ondas (s)
PAMCh2.5M6xT-30	PAMCh2.5M6xST-30	30
PAMCh2.5M6xT-60	PAMCh2.5M6xST-60	60
PAMCh2.5M6xT-90	PAMCh2.5M6xST-90	90
PAMCh2.5M6xT-120	PAMCh2.5M6xST-120	120
PAMCh2.5M6xT-180	PAMCh2.5M6xST-180	180

Fonte: elaborada pelo autor.

Para o cálculo do rendimento de todas as sínteses foi utilizada a Equação 1, onde M_i é a massa dos reagentes, excluindo a massa dos iniciadores e M_f é a massa do hidrogel obtida ao final do processo.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_f}{M_i} \times 100(\%) \quad (1)$$

3.3 Caracterização dos hidrogéis

3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros para os hidrogéis secos e quitosana foram obtidos em pastilhas de KBr em equipamento da Shimadzu modelo IRTracer-100 com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.2 Análise elementar

As análises elementares para quantificação de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos hidrogéis foram executadas utilizando um Analisador Elementar - Perkin Elmer 2400 series ii no modo CHN, as análises foram realizadas em duplicata.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Sintetizou-se as amostras dos hidrogéis como descritas anteriormente, após o processo de lavagem com água destilada, as amostras foram congeladas com nitrogênio líquido e liofilizadas. Após o processo de secagem, as amostras foram fixadas com fita de carbono em suportes de metal (*stubs*) e recobertas com uma fina camada de ouro de 20 nm. As análises foram feitas em um microscópio Quanta Feg 450 da FEI com filamento de emissão de campo. O feixe de elétrons foi submetido a uma ddp de 20,0 kV.

3.3.4 Microscopia confocal de fluorescência

Os hidrogéis liofilizados foram analisados por microscopia confocal usando microscópio invertido confocal Zeiss LSM 710. Os comprimentos de onda de excitação e emissão de um cristal de quitosana foram determinados primeiro e, em seguida, a mesma análise foi feita para os hidrogéis para determinar se eles têm fluorescência e seu comprimento de onda de emissão. O microscópio está equipado com seis lasers para excitação: λ excitação 405, 454, 488, 514, 543 e 633 nm. Fez-se uma imagem tridimensional para determinar a distribuição de fluorescência e se o perfil de emissão muda após modificações estruturais. Uma objetiva de 20x foi utilizado para visualização em 3D de todos os materiais.

3.4 Intumescimento dos hidrogéis

O grau de intumescimento em água (W_t) obtido no tempo t foi investigado por procedimentos gravimétricos convencionais seguindo a metodologia descrita por Magalhães *et al.*, (2013). Colocou-se 30,0 mg do hidrogel de granulometria >48 mesh em um cadinho filtrante de 30 mL (porosidade N° 1) umedecido previamente e com a parede externa seca. Este conjunto foi imerso em água destilada à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) de tal forma que a amostra ficasse totalmente submersa durante este período. Posteriormente, retirou-se o sistema para ser pesado em balança analítica, sendo antes secada a parede externa do cadinho. O experimento foi realizado em duplicata e a partir da Equação 2 foi possível determinar o grau de intumescimento do hidrogel, sendo W_t o ganho de massa por grama de hidrogel seco no tempo de 90 minutos, m_t a massa do material intumescido e m_0 a massa inicial de hidrogel seco.

$$W_t = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \quad (2)$$

3.5 Ensaio de adsorção

3.5.1 Eficiência de remoção (%)

Para avaliar a eficiência de remoção (%) dos hidrogéis sintetizados, uma massa de 30 mg de cada hidrogel seco, com granulometria de > 48 mesh foi adicionada a 50 mL de uma solução do corante Acid Blue 113 de concentração 20 mg/L em um béquer de 250 mL e conduzidos a incubadora da Cientec, modelo CT-712R a temperatura de 25 °C e agitação de 100 rpm, por um período de 90 min. Após o tempo de contato, o sistema foi filtrado com o auxílio de um pequeno chumaço de algodão em um funil para separar o hidrogel.

O corante restante na solução foi quantificado por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis utilizando o espectrofotômetro UV-1800 da Shimadzu, com cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm e varredura de 200 a 800 nm com incremento de 0,5 nm. O método de quantificação é o do padrão externo, onde soluções padrão do corante são preparadas nas mesmas condições. As leituras são feitas num comprimento de onda de 566 nm, onde a absorbância do corante é máxima. A eficiência de remoção (%) foi determinada pela Equação 3:

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante em mg/L, C_t é a concentração de corante para um tempo t (mg/L).

3.5.2 Cinética de adsorção

Para a cinética de adsorção foi utilizado o método de bateladas, onde ao todo prepararam-se 10 béqueres com solução de Acid Blue 113 e concentração de 20 mg/L para serem coletados em intervalos de tempo diferentes (3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120 e 180 min). O experimento foi conduzido a 25 °C e agitação de 100 rpm. Para cada intervalo, a medida foi feita em triplicata. Além da eficiência de remoção (%) para cinética de adsorção foi determinado a capacidade de adsorção (q_t : mg/g) pela Equação 4:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (4)$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante em mg/L, C_t é a concentração de corante para um tempo t (mg/L), V é o volume da solução de corante em litros e m é a massa de gel seco em gramas. Quando C_t e q_t representam medidas no equilíbrio, eles são representados por C_e e q_e , respectivamente.

3.5.3 Isotermas de equilíbrio

As condições experimentais utilizadas nas isotermas foram semelhantes às da cinética. A diferença está no fato de que se estudou a adsorção para diferentes concentrações iniciais de corante (5, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 400 e 500, 600 mg/L) durante um tempo fixo de 90 min. Os experimentos foram realizados em duplicata para as temperaturas de 25, 35 e 45 °C.

3.5.4 Dosagem do adsorvente

Com o intuito de avaliar a massa mínima de hidrogel necessária para desempenhar uma eficiência ótima de remoção, foram realizados ensaios de adsorção variando a massa de

hidrogel (10, 20, 30, 40 e 60 mg), para uma solução de 50 mL de corante com concentração de 20 mg/L, a temperatura de 25 °C e 100 rpm por um tempo de 90 min. A dosagem do adsorvente foi calculada pela razão entre a massa de hidrogel em gramas e o volume de solução do corante utilizada no ensaio de adsorção em litros.

3.5.5 Concentração inicial de corante

Para avaliar até que ponto o hidrogel apresentaria uma eficiência de remoção satisfatória, foi preparada 50 mL de solução do corante Acid Blue 113 em diferentes concentrações (5, 10, 20, 50 e 100 mg/L) e postas para interagir com uma massa de 30 mg do hidrogel por 90 min, a temperatura de 25 °C e agitação de 100 rpm.

3.5.6 Variação no pH inicial

O efeito do pH inicial na remoção do corante foi estudado nos valores de pH 2,6 e 10, onde 30 mg do hidrogel foi adicionado em 50 mL de solução do corante e o pH da solução ajustado com soluções diluídas de NaOH e HCl (0,1 mol/L). O sistema foi deixado por 90 min a temperatura de 25 °C e 100 rpm.

3.5.7 Variação na força iônica e concentração de surfactante

O efeito da força iônica e concentração de surfactante Lauril sulfato de sódio (SDS) no meio foi baseada na metodologia de Wawrzekiewicz, Bartczak e Jesionowski (2017). O efeito da força iônica na remoção foi determinado misturando 50 mL da solução de corante de concentração 20 mg/L com 30 mg de hidrogel por 90 min a 25 °C e 100 rpm. As soluções de corante foram preparadas em solução de cloreto de sódio (NaCl) em diferentes concentrações de 1 a 20 g/L. O efeito da concentração de SDS na adsorção foi investigado nas mesmas condições, com exceção pelo uso das soluções de SDS de concentração de 0,1 a 0,75 g/L em substituição à solução de NaCl.

3.5.8 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do Acid Blue 113 a diferentes temperaturas foram calculados usando as seguintes equações:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (7)$$

onde K_d (mL/g) – coeficiente de distribuição, ΔS^0 – variação da entropia do sistema (kJ/mol .K), ΔH^0 – variação da entalpia do sistema (kJ/mol), R (J/mol.K) – constante dos gases, T (K) – temperatura, ΔG^0 (kJ/mol) – variação da energia livre de Gibbs.

3.5.9 Ciclos de adsorção e dessorção

O experimento de ciclos de adsorção e dessorção foi baseado nos trabalhos de Wawrzkievicz; Bartczak; Jesionowski, (2017) e Li *et al.* (2018) com algumas modificações. Após adsorção dos hidrogéis por 90 min em contato com a solução de corante Acid Blue 113 de concentração 20 mg/L, centrifugou-se os sistemas (triplicata) por 20 min a 6000 rpm a fim de separar os hidrogéis das soluções. O processo de dessorção do corante do hidrogel foi avaliado utilizando dois eluentes, sendo que no primeiro caso faz se uso de uma solução 0,1 mol/L de HCl e no segundo utiliza-se 0,1 mol/L de NaOH. Os hidrogéis adsorvidos com o corante foram postos duas vezes em 50 mL de solução de HCl ou de NaOH, sob agitação por 90 min, sendo que entre cada etapa fez-se a centrifugação dos sistemas por 20 min a 6000 rpm. Após essas etapas, os hidrogéis ficaram em contato com 50 mL de água destilada por 90 min sob agitação constante. Por último, depois de centrifugados, os materiais foram levados à estufa 60 °C por 24 h. A eficiência de remoção foi determinada para cada ciclo de adsorção/dessorção.

3.6. Estudo de colunas

A metodologia foi baseada no trabalho de Chen *et al.*, (2013) com algumas modificações. O experimento de adsorção foi conduzido com uma seringa (de capacidade de volume de 10 mL e o diâmetro de 1,5 cm) como coluna. O interior da coluna foi preenchido com um chumaço de algodão para evitar o fluxo de adsorvente junto com o efluente e uma massa de 30 mg do hidrogel. A seringa foi então deixada com água destilada durante a noite para garantir um arranjo das partículas do hidrogel sem vazios, canais e fissuras. Em seguida a

coluna foi então preenchida com uma solução de adsorbato com concentração de 20 mg/L. A experiência foi realizada a temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), a uma vazão constante sob a influência da gravidade. Amostras do efluente (alíquotas de 5 mL) foram coletadas e as concentrações dos efluentes foram analisadas espectrofotometricamente. A remoção de cor pela coluna de hidrogel foi calculada de acordo com a concentração de cada efluente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimentos das sínteses

Os rendimentos das sínteses não levaram em conta apenas a copolimerização do enxerto entre poliacrilamida e quitosana, mas também a reação de reticulação. Os hidrogéis podem conter poliacrilamida-g-quitosana reticulada e também homopolímero reticulado (poliacrilamida). Por esta razão, a percentagem de enxerto não pôde ser calculada, apenas os rendimentos. A Tabela 6 mostra o rendimento das sínteses dos hidrogéis sintetizados via rota tradicional.

Tabela 6 – Rendimentos das sínteses dos hidrogéis sintetizados por rota tradicional.

Hidrogel	Concentração da solução de Ch (% m/v)	% de Ch no hidrogel (% m/m)	Rendimento (%)
PAM	-	0	98,55 ± 1,06
PAMCh1.0	1,0	15,7	93,74 ± 1,96
PAMCh2.0	2,0	27,1	77,81 ± 7,03
PAMCh2.5	2,5	31,7	85,01 ± 0,39
PAMCh2.5M2x	2,5	31,7	78,42 ± 6,63
PAMCh2.5M4x	2,5	31,7	78,69 ± 6,85
PAMCh2.5M6x	2,5	31,7	72,77 ± 3,94
PAMCh2.5M8x	2,5	31,7	80,89 ± 3,03

Fonte: elaborada pelo autor.

O tempo necessário para a polimerização e a formação de hidrogel do PAM foi em torno de 4 minutos, sendo que os hidrogéis com quitosana o tempo de síntese foi bem superior, e com o aumento da concentração da solução de quitosana e reticulante o tempo de síntese ficou em torno de 60 minutos. Observa-se que a síntese do hidrogel PAM obteve um excelente rendimento, comprovando que a polimerização da acrilamida com o reticulante MBA ocorre de forma bastante eficiente.

As sínteses dos hidrogéis com quitosana apresentaram um rendimento menor que a síntese do hidrogel PAM, o que poderia indicar que as moléculas de quitosana que não reagiram podem ser liberadas durante a lavagem dos hidrogéis. Outro fator observado é que

com o aumento da concentração inicial de quitosana utilizada na síntese, o rendimento da síntese diminuiu. Isso pode ser justificado porque, com o aumento da concentração da solução de quitosana, o meio reacional torna-se mais viscoso, dificultando a difusão do monômero e do iniciador para a quitosana. Comportamento semelhante foi observado no trabalho de Giri, Verma e Tripathi (2014) e Makhado *et al.*, (2017) que trabalharam com os polissacarídeos goma gelana e goma xantana respectivamente. Eles observaram uma tendência decrescente de parâmetros de enxertia com o aumento da concentração de polissacarídeo. Com o aumento da concentração do reticulante MBA e com a concentração de quitosana constante, o rendimento dos hidrogéis permaneceu praticamente constante, indicando que a viscosidade do meio reacional dificultou o progresso da reação.

A Tabela 7 mostra os rendimentos dos hidrogéis sintetizados via assistida por micro-ondas com e sem o reagente TEMED.

Tabela 7 - Rendimentos dos hidrogéis sintetizados via assistida por micro-ondas com e sem o reagente TEMED

Com TEMED	Rendimento (%)	Sem TEMED	Rendimento (%)
PAMCh2.5M6xT-30	78,5 ± 4,6	PAMCh2.5M6xST-30	70,2 ± 1,0
PAMCh2.5M6xT-60	71,7 ± 2,2	PAMCh2.5M6xST-60	70,6 ± 5,9
PAMCh2.5M6xT-90	71,5 ± 5,5	PAMCh2.5M6xST-90	67,8 ± 3,2
PAMCh2.5M6xT-120	83,5 ± 0,9	PAMCh2.5M6xST-120	75,7 ± 0,6
PAMCh2.5M6xT-180	83,0 ± 0,3	PAMCh2.5M6xST-180	83,7 ± 1,6

Fonte: elaborada pelo autor.

O tempo necessário para a polimerização e a formação dos hidrogéis sintetizados por via assistida por micro-ondas foi de 30 s, enquanto que a síntese do hidrogel PAMCh2.5M6x esse processo ocorreu por volta de 60 minutos após a adição do reagente TEMED.

Os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-30 e PAMCh2.5M6xST-30 mostraram aspectos visuais semelhantes após o processo de síntese, como transparência, cor amarela clara e consistência macia. Não foram consideradas diferenças significativas nos rendimentos entre 30 e 90 s do tempo de exposição ao micro-ondas com TEMED ($R = 73,9 \pm 4,1\%$) ou sem TEMED ($R = 69,5 \pm 3,4\%$).

Com o tempo de exposição de 120 s ao micro-ondas, os rendimentos aumentaram nos sistemas contendo TEMED e sem TEMED, sendo que nos sistemas com TEMED o

rendimento não apresentou diferença com o de tempo de exposição de 180 s, mas nos sistemas sem TEMED o rendimento em 120 e 180 s foram diferentes, sendo que no tempo de 180 s o rendimento foi maior. Para o tempo de exposição ao micro-ondas de 180 s com e sem o reagente TEMED, os rendimentos foram semelhantes e superiores ao rendimento do hidrogel PAMCh2.5M6x.

De um modo geral o rendimento das sínteses assistida por micro-ondas aumentou com o tempo de exposição ao micro-ondas. Com mais tempo, mais radiação de micro-ondas será absorvida pelo material, resultando em um aumento no número de radicais livres formados (SINGH; TRIPATHI, 2005). Isso favorece a propagação da reação de polimerização, causando maior reticulação. A relação do aumento na porcentagem de enxertia (% G) com o tempo sob irradiação de micro-ondas foi observada na quitosana-g-PAM por Singh *et al.*, (2006) e em goma xantana-g- poliácidoacrílico por Makhado *et al.*, (2017) até 70 e 80 s, respectivamente. Depois disso, a porcentagem de enxertia permaneceu constante ou diminuiu ligeiramente. Makhado, Pandey e Ramontja (2018) sintetizaram um hidrogel de xantana-g- poliácidoacrílico, mas o efeito do tempo de exposição ao micro-ondas não foi relatado.

Ao comparar o método de obtenção (síntese e pós síntese) dos hidrogéis deste trabalho com os de Liu, Zheng e Wang (2010); Dragan, Perju e Dinu (2012); Maity e Ray (2014); Mittal, Maity e Ray (2015a); Ma *et al.*, (2016); Elbarbary *et al.*, 2017 e Zhou *et al.*, (2017) constata-se que a metodologia aqui apresentada é mais simples, sendo que o produto final é obtido de forma mais rápida e prática.

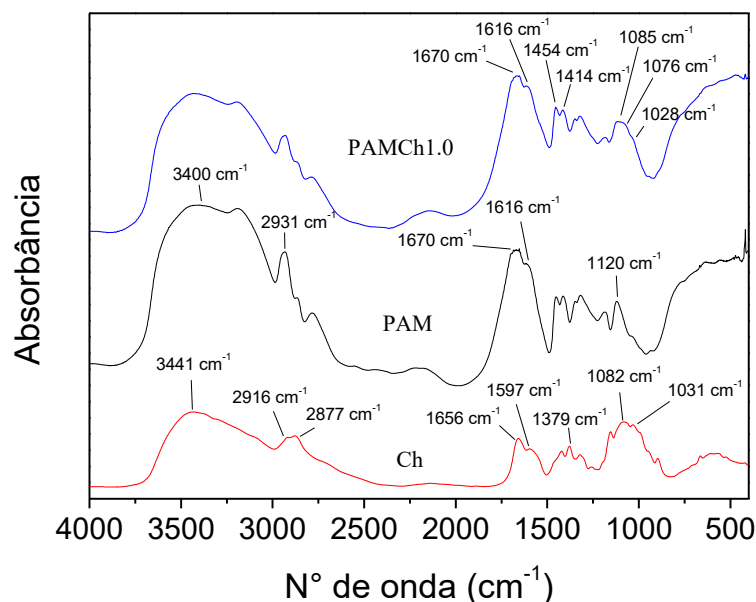
4.2 Caracterizações dos hidrogéis

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 7 mostra os espectros de FTIR da PAM (hidrogel sem quitosana), quitosana e o hidrogel PAMCh1.0. O espectro da quitosana mostra uma banda larga aparecendo em 3441 cm^{-1} atribuída à sobreposição de vibração de alongamento OH, vibração N-H simétrica e ligação de hidrogênio intermolecular (DAÍ *et al.*, 2010; VAGHANI; PATEL; SATISH, 2012). As bandas 2916 e 2877 cm^{-1} são principalmente atribuídas ao alongamento de C-H nos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente (MAHMOUD; ALI; ELWESHAHY, 2018). As bandas de 1656 e 1597 cm^{-1} são atribuídas à ligação C=O da amida restante dos grupos acetamida e à deformação dos grupos $-\text{NH}$ e $-\text{NH}_2$, respectivamente (ELBARBARY *et al.*, 2017; CORAZZARI *et al.*, 2015). As bandas em 1031 , 1082 e 1379 cm^{-1} são características

da estrutura do sacarídeo (devido à deformação de O-H, estiramento de C-O-C e C-N) (SINGH; SHARMA; SANGHI, 2009).

Figura 7 – Espectros de absorção na região do infravermelho para PAM, quitosana e o hidrogel PAMCh1.0



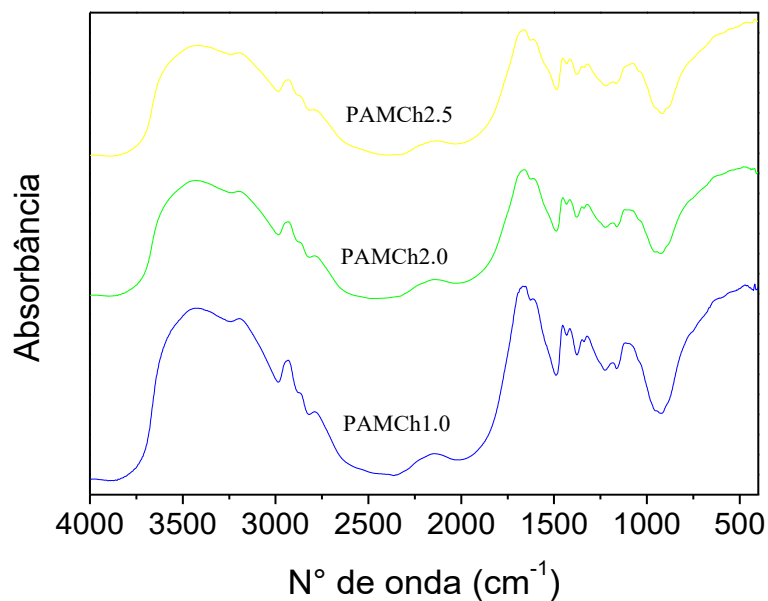
Fonte: elaborada pelo autor

O espectro da PAM apresenta bandas em 3400 e 2931 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento de N-H e C-H (DRAGAN; PERJU; DINU, 2012), respectivamente. Amida I ($\nu\text{C}=\text{O}$) e amida II (νNH) são observadas a 1670 e 1616 cm^{-1} , respectivamente (SINGH; SHARMA; SANGHI, 2009). A presença do reticulante MBA é detectada em 1120 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da amida secundária C-N (DRAGAN; PERJU; DINU, 2012).

O espectro do hidrogel PAMCh1.0 apresenta bandas que correspondem principalmente ao PAM (1670, 1616, 1454, 1414, 1085, 1028 cm^{-1}), em virtude do alto teor de acrilamida em comparação com o de quitosana. A banda em 1076 cm^{-1} (vibração C-O-C da ligação glicosídica) confirma a presença de quitosana nos hidrogéis.

A Figura 8 mostra os espectros de FTIR dos hidrogéis com diferentes teores de quitosana, percebe-se que não há diferença significativa entre os espectros.

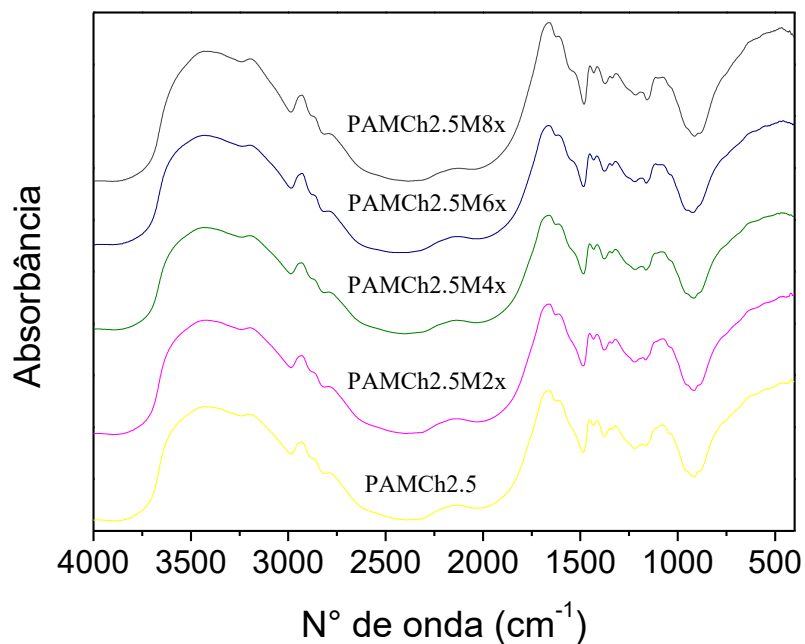
Figura 8 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de hidrogéis com diferentes teores de quitosana.



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 9 apresenta os espectros FTIR dos hidrogéis com diferentes teores de reticulante, pode ser visto que entre os hidrogéis com os mais altos teores de MBA foi encontrada uma banda em 1541 cm^{-1} correspondente à deformação N-H atribuída à presença do reticulante (REDDY; RAO, 2008). Outra atribuição é a deformação N-H da amina secundária (NHR) formada pela reação do grupo NH_2 da quitosana com poliacrilamida (R) quando o enxerto foi obtido. Esta banda está ausente no espectro FTIR do hidrogel de PAM (Figura 7) que também foi reticulado com MBA e aparece discretamente no FTIR dos hidrogéis com diferentes teores de quitosana (Figura 8) sendo que a medida que o teor de quitosana aumenta a banda é mais pronunciada. Portanto, a atribuição mais razoável a banda em 1541 cm^{-1} é ao NHR do enxerto entre poliacrilamida e quitosana.

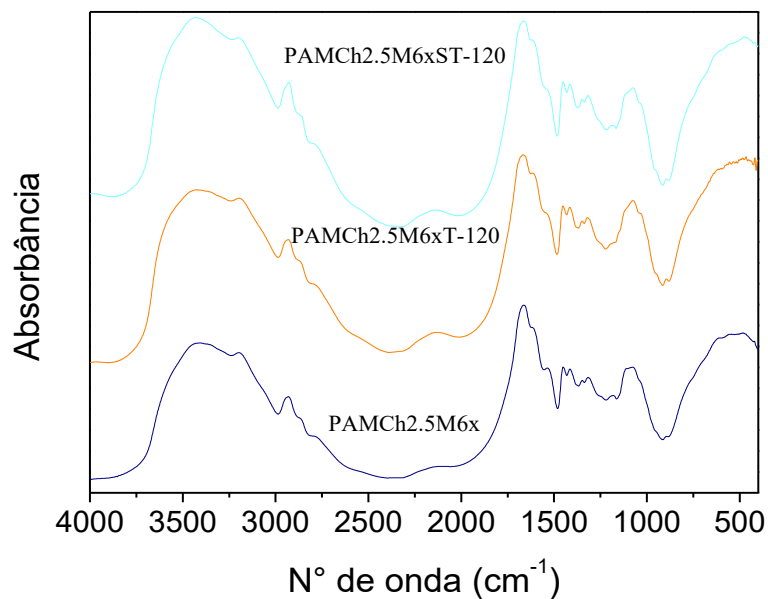
Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de hidrogéis com diferentes teores de reticulante.



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 10 mostra um comparativo entre os espectros de absorção na região do infravermelho dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120, eles apresentaram espectros com as mesmas características, mesmo utilizando rotas sintéticas diferentes para a obtenção dos produtos. Os espectros de FTIR dos hidrogéis sintetizados com e sem o reagente TEMED em diferentes intervalos de tempo de micro-ondas não apresentaram diferenças entre si.

Figura 10 – Comparativo entre os espectros de absorção na região do infravermelho dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120



Fonte: elaborada pelo autor

4.2.2 Análise elementar

A Tabela 8 mostra as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos hidrogéis sintetizados via rota tradicional. Com o aumento da concentração inicial da solução de quitosana utilizada na síntese dos hidrogéis, observa-se que o teor de nitrogênio presente na estrutura do hidrogel diminui, como pode ser observado quando comparados os hidrogéis PAM, PAMCh1.0 e PAMCh2.5. Com a adição de mais cadeias de quitosana na estrutura do hidrogel, o teor de nitrogênio diminui, pois a entrada de uma unidade monossacarídica desacetilada de quitosana, confere à entrada de 6 átomos de carbono e 1 átomo de nitrogênio. Isso faz com que o teor de nitrogênio presente na estrutura do hidrogel diminua, porque há um aumento significativo do número de átomos de carbono em relação ao número de átomos de nitrogênio.

Tabela 8 - Porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidas da análise elementar para os hidrogéis sintetizados via rota tradicional

Hidrogel	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
PAM	41,15 ± 0,02	8,32 ± 0,11	15,74 ± 0,03
PAMCh1.0	40,22 ± 0,06	8,25 ± 0,08	14,73 ± 0,03
PAMCh2.5	40,13 ± 0,29	7,93 ± 0,12	14,11 ± 0,11
PAMCh2.5M4x	40,41 ± 0,13	8,18 ± 0,04	14,27 ± 0,06
PAMCh2.5M6x	41,58 ± 0,01	7,47 ± 0,42	14,54 ± 0,01
PAMCh2.5M8x	40,15 ± 0,06	7,78 ± 0,24	14,30 ± 0,03

Fonte: elaborada pelo autor

Quanto aos hidrogéis com diferentes teores de reticulante (PAMCh2.5; PAMCh2.5M4x; PAMCh2.5M6x e PAMCh2.5M8x) foram observados que o teor de nitrogênio aumentou, porque a massa de quitosana presente é constante e o aumento no teor de nitrogênio no hidrogel corresponde ao aumento do teor de MBA utilizado na síntese.

A Tabela 9 mostra as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120. Como o rendimento da síntese do hidrogel PAMCh2.5M6xT-120 foi maior do que os outros dois hidrogéis como visto anteriormente, espera-se que no hidrogel PAMCh2.5M6xT-120 o conteúdo de quitosana presente em sua estrutura seja maior que nos hidrogéis PAMCh2.5M6x e PAMCh2.5M6xST-120. Como a quitosana provavelmente está presente em maior quantidade na estrutura do hidrogel PAMCh2.5M6xT-120, isso está de acordo com o resultado da análise elementar, pois com a entrada de mais cadeias de quitosana na estrutura do hidrogel, o teor de nitrogênio diminuirá como explicado anteriormente.

Tabela 9 - Porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidas da análise elementar para os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120.

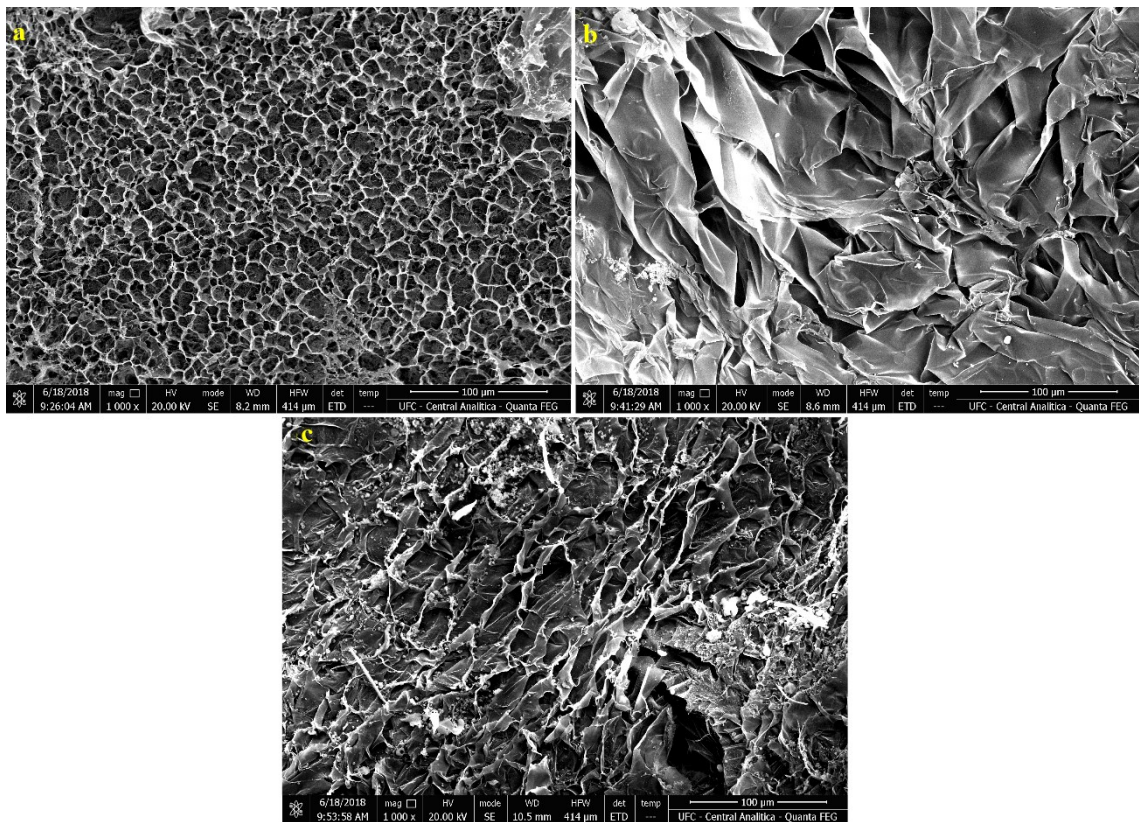
Hidrogel	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
PAMCh2.5M6x	41.58 ± 0.01	7.47 ± 0.42	14.54 ± 0.01
PAMCh2.5M6xT-120	41.30 ± 0.06	7.85 ± 0.12	13.97 ± 0.04
PAMCh2.5M6xST-120	41.91 ± 0.07	7.72 ± 0.00	14.37 ± 0.01

Fonte: elaborada pelo autor

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos hidrogéis com uma ampliação de 1000x é mostrada na Figura 11. É muito claro que a rota sintética e a presença do reagente TEMED desempenham um papel importante na morfologia da superfície. O hidrogel PAMCh2.5M6x (Figura 11a) mostra uma superfície porosa com poros interconectados e bem distribuídos, com dimensão de cerca de 13-20 μm e poucos outros de 40 μm . Estes poros são conectados uns aos outros para formar canais abertos, que facilitam notavelmente a migração de água e moléculas de corantes para o interior do hidrogel (IRANI; ISMAIL; AHMAD, 2013). A distribuição uniforme dos poros também foi observada e essa estrutura é uma vantagem para melhorar a capacidade de adsorção e a velocidade de adsorção (SUN *et al.*, 2015).

Figura 11 - Micrografias dos hidrogéis liofilizados: a) PAMCh2.5M6x; b) PAMCh2.5M6xT-120 e c) PAMCh2.5M6xST-120 com ampliação de 1000x.



Fonte: elaborada pelo autor

O hidrogel PAMCh2.5M6xT-120 mostrou a característica mais distinta, uma característica morfológica do tipo foliácea (Figura 11b), muito diferente daquela dos hidrogéis

preparados com TEMED e sem o aquecimento de micro-ondas (PAMCh2.5M6x). Em relação ao PAMCh2.5M6xST-120 (Figura 11c), este hidrogel possui uma superfície intermediária entre os hidrogéis PAMCh2.5M6x e PAMCh2.5M6xT-120, com superfície muito menos porosa e aspecto mais heterogêneo. No PAMCh2.5M6xST-120, os poros são mais alongados com 12-20 μm de largura e 30-50 μm de comprimento, poucos poros de maior dimensão (95 μm) foram observados.

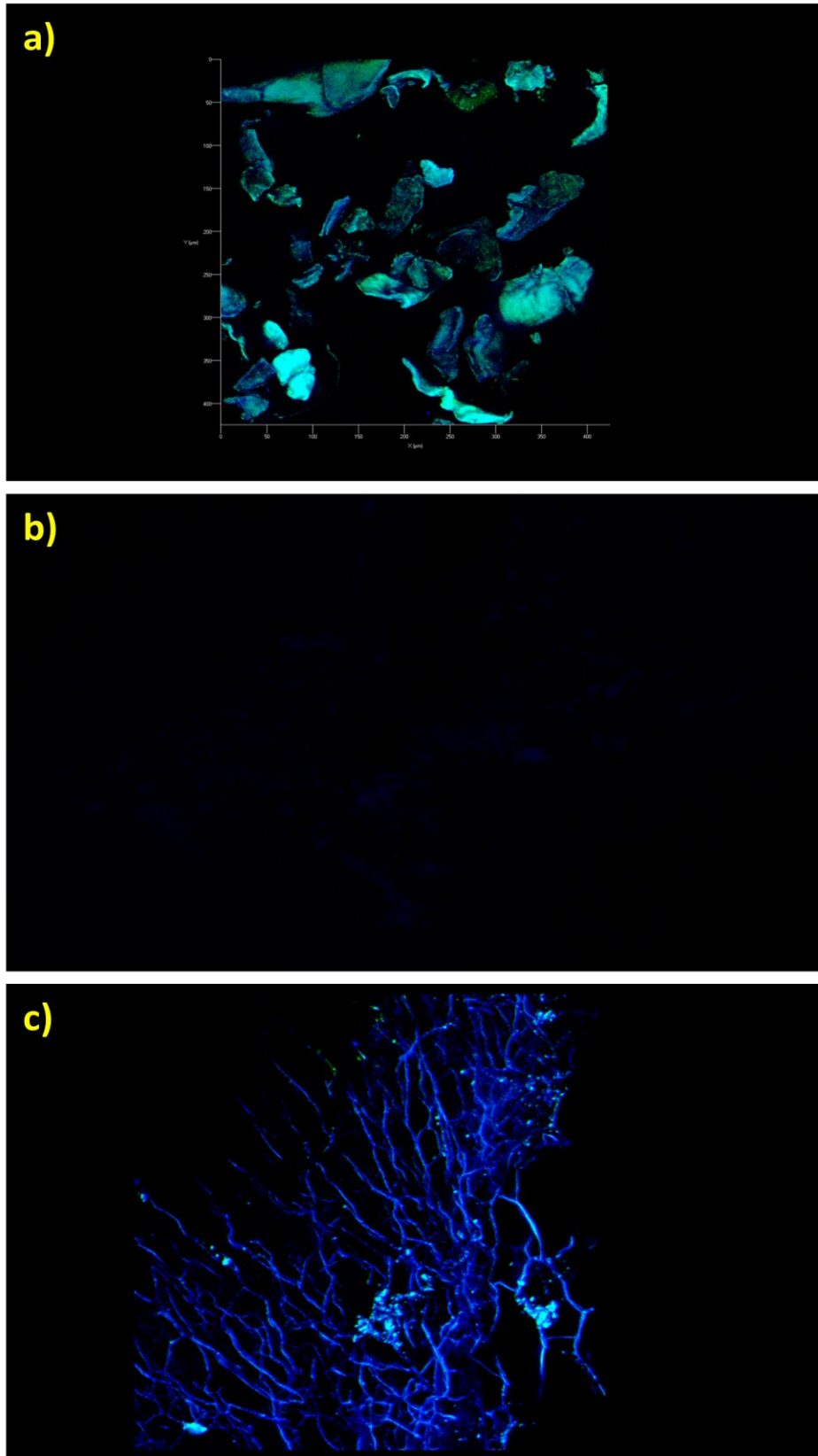
A diferença entre as estruturas físicas dos hidrogéis provavelmente ocorre devido à velocidade da reação. Como o hidrogel PAMCh2.5M6x demorou mais tempo para ser sintetizado, ele apresenta uma estrutura mais completa de poros organizados e bem distribuídos. Enquanto que para os hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120, o tempo de síntese foi muito menor, levando a estruturas mais heterogêneas.

4.2.4 Microscopia confocal de fluorescência

O principal objetivo do uso da Microscopia confocal de fluorescência neste trabalho foi obter informações sobre a distribuição da quitosana no hidrogel. Cristais de quitosana apresentaram duas bandas de emissão (Ex: 405, Em: 436) e (Ex: 488, Em: 540) com fluorescência intensa (Figura 12a). O hidrogel sem quitosana (PAM) não mostrou fluorescência (Figura 12b). Para visualizar a distribuição da fluorescência no hidrogel PAMCh2.5M6x, utilizou-se o mesmo comprimento de onda de excitação usado nos cristais de quitosana (Figura 12c).

Foi observada uma tendência, no entanto, de que o sinal de fluorescência pode ser devido a uma quantidade alta de quitosana no hidrogel PAMCh2.5M6x, a qual está concentrada na interface e, portanto, está sujeita a um apagamento do sinal de fluorescência. O microscópio Confocal forneceu informações estruturais como a distribuição de quitosana em todo o hidrogel. As imagens obtidas pela microscopia confocal de fluorescência concordam morfológicamente com os achados da microscopia eletrônica em termos de organização e porosidade.

Figura 12 – Imagens de microscopia confocal de fluorescência: a) cristais de quitosana; b) hidrogel PAM e c) hidrogel PAMCh2.5M6x



Fonte: elaborada pelo autor

4.3 Intumescimento dos hidrogéis

A capacidade dos hidrogéis para absorver água e solução aquosa ocorre a partir de grupos funcionais hidrofílicos conectados ao esqueleto polimérico, enquanto a sua oposição à dissolução surge de ligações cruzadas entre as cadeias da rede (NAKHJIRI; MARANDI; KURDTABAR, 2018) como mostrado na Figura 3. No presente trabalho, as moléculas de água dentro da rede do hidrogel envolvem ligação de hidrogênio com as aminas e hidroxila da quitosana e os grupos amida da poli(acrilamida). O comportamento de intumescimento é um parâmetro chave no processo de adsorção, uma vez que o inchaço aumenta a área de superfície específica e a estrutura espacial, levando a um alto desempenho de adsorção (KENNEDY; KENT; BROWN, 2015). A Tabela 10 mostra a capacidade de intumescimento dos hidrogéis sintetizados via rota tradicional em água destilada com 90 minutos de imersão.

Tabela 10 – Intumescimento dos hidrogéis sintetizados via rota tradicional em água destilada com 90 minutos de imersão

Hidrogel	W (g água/g amostra seca)
PAM	45,8 ± 3,4
PAMCh1.0	21,6 ± 0,9
PAMCh2.0	26,7 ± 0,4
PAMCh2.5	26,9 ± 0,9
PAMCh2.5M2x	16,3 ± 0,4
PAMCh2.5M4x	15,8 ± 1,3
PAMCh2.5M6x	18,3 ± 0,6
PAMCh2.5M8x	15,4 ± 0,4

Fonte: elaborada pelo autor

O intumescimento do hidrogel PAM foi de $45,8 \pm 3,4$ g água/g hidrogel, um valor muito baixo quando comparado os materiais preparados por Zhou e Wu (2011), cujo intumescimento foi de $190 \pm 18,6$. No presente trabalho o teor de reticulação utilizado na síntese é maior, e em Zhou e Wu (2011) a massa do monômero de acrilamida é maior, o que explica a diferença de intumescimento entre os dois materiais. Ao comparar os hidrogéis PAMCh1.0; PAMCh2.0 e PAMCh2.5 com o hidrogel PAM, nota-se que os hidrogéis com quitosana em sua estrutura apresentaram um menor intumescimento, provavelmente porque a

quitosana atua como reticulante, isto é, a sua presença faz com que a rede de hidrogel se torne mais rígida e, conseqüentemente, o intumescimento diminua.

No trabalho de Irani, Ismail e Ahmad (2013) que trabalharam com hidrogéis de polietileno-g-poli(ácido acrílico)/organo-montmorilonita, o intumescimento diminuiu após certa concentração de montmorilonita e os autores atribuíram esse fato a interação entre a montmorilonita e o ácido acrílico que aumentou gradualmente com o aumento da concentração de montmorilonita, resultando no aumento da formação de ligações cruzadas físicas e químicas na rede polimérica.

Com o aumento do teor de quitosana nos hidrogéis PAMCh1.0; PAMCh2.0 e PAMCh2.5, ocorre o aumento do número de grupos aminos carregados positivamente que em consequência fazem com que a cadeia do hidrogel se expanda e o intumescimento aumente (ZHAO *et al.*, 2010) como observa-se entre os hidrogéis PAMCh1.0 e PAMCh2.0. Entretanto não foi observado um aumento no intumescimento dos hidrogéis PAMCh2.0 e PAMCh2.5.

Ao comparar os hidrogéis PAMCh2.5 com hidrogéis com a mesma concentração de quitosana e diferentes teores de reticulante, é possível observar que o primeiro hidrogel teve uma maior capacidade de intumescimento que os demais hidrogéis da mesma série, uma vez que a maior concentração de reticulante leva a formação de ligações cruzadas rígidas que reduz a capacidade de retenção de água, uma vez que a expansão entre cadeias de copolímeros é limitada (NAGARPITA *et al.*, 2017).

Thombare *et al.*, (2018) estudaram hidrogéis de goma guar-g-poliácidoacrílico e observaram variação no índice de intumescimento em água destilada de 470,30 a 217,71 mL / g quando a quantidade de reticulante aumenta de 0,25 para 2 mol%. À medida que a proporção de reticulante aumenta, a mobilidade e o relaxamento das cadeias poliméricas são dificultados, o que por sua vez impede a mobilidade da água e reduz o conteúdo de água na rede de hidrogel.

Em relação aos hidrogéis com diferentes teores de reticulante e a mesma concentração de quitosana, os valores de intumescimento são semelhantes, podem ser utilizadas duas hipóteses para justificar este fato. Na primeira hipótese, o teor de reticulante já é muito alto no hidrogel PAMCh2.5M2x e o aumento do teor de reticulante nos outros hidrogéis significa que os outros hidrogéis não reticulam mais e o intumescimento é constante. Na segunda hipótese, o hidrogel continua a reticular, no entanto, como a estrutura do hidrogel já adquiriu um certo nível de rigidez, esta rigidez permanece constante com o aumento do teor de reticulante e isto faz com que a capacidade de intumescimento permaneça a mesma.

A Tabela 11 mostra o grau de intumescimento em água destilada após o intervalo

de tempo de 90 minutos dos hidrogéis sintetizados via assistida por micro-ondas. O intumescimento diminui com o tempo de exposição a micro-ondas em hidrogéis sintetizados com ou sem TEMED até 120 s de reação. Essa diminuição provavelmente é atribuída a maior incorporação de reticulante ou de quitosana na estrutura do hidrogel com o tempo de síntese. O maior tempo de exposição de MO provavelmente faz com que a estrutura do hidrogel seja mais reticulada, permitindo uma menor expansão da estrutura e dificultando o processo de intumescimento. O tempo de exposição de MO influencia a estrutura do hidrogel e o grau de intumescimento.

Outra contribuição pode vir do conteúdo de hidrogel de PAM nas amostras. Como o grau de intumescimento do PAM (45,8 g/g) é muito maior que o dos outros hidrogéis (\leq 26,4 g/g), especula-se que a % de PAM nos hidrogéis possa diminuir com o tempo de MO.

Tabela 11 - Grau de intumescimento dos hidrogéis sintetizados via síntese assistida por micro-ondas em água destilada com 90 min de imersão.

Com TEMED	W (g água/g amostra seca)	Sem TEMED	W (g água/g amostra seca)
PAMCh2.5M6xT-30	26,4 ± 0,1	PAMCh2.5M6xST-30	23,0 ± 0,4
PAMCh2.5M6xT-60	21,9 ± 0,3	PAMCh2.5M6xST-60	16,9 ± 0,2
PAMCh2.5M6xT-90	20,9 ± 1,5	PAMCh2.5M6xST-90	15,0 ± 0,2
PAMCh2.5M6xT-120	15,5 ± 0,7	PAMCh2.5M6xST-120	13,9 ± 1,1
PAMCh2.5M6xT-180	16,3 ± 0,5	PAMCh2.5M6xST-180	15,7 ± 1,0

Fonte: elaborada pelo autor

Os graus de intumescimento dos hidrogéis sintetizados com TEMED via assistida por micro-ondas foram superiores aos preparados sem este reagente. A presença do TEMED no processo de síntese assistida por micro-ondas provavelmente faz com que a estrutura do hidrogel seja menos reticulada, permitindo uma melhor expansão da estrutura do material e favorecendo o processo de intumescimento.

Os baixos valores de intumescimento dos hidrogéis sintetizados neste trabalho são devidos ao alto teor do reticulante MBA em relação à acrilamida e quitosana. À medida que a proporção do reticulante aumenta, a mobilidade e o relaxamento das cadeias poliméricas são

dificultados, o que por sua vez impede a mobilidade da água, reduzindo assim o valor de intumescimento e o teor de água presente na estrutura do hidrogel (RODRIGUEZ *et al.*, 2006).

O baixo grau de intumescimento é adequado se a aplicação for remoção de corante (SAIFUNDI; YASUMIRA, 2010). Se o inchaço for muito alto, seria difícil manipular a amostra. No processo de recuperação de gel, não apenas o corante teria que ser removido, mas também a água. É necessário um alto grau de intumescimento se o hidrogel for para aplicação agrícola, como um condicionador de solo.

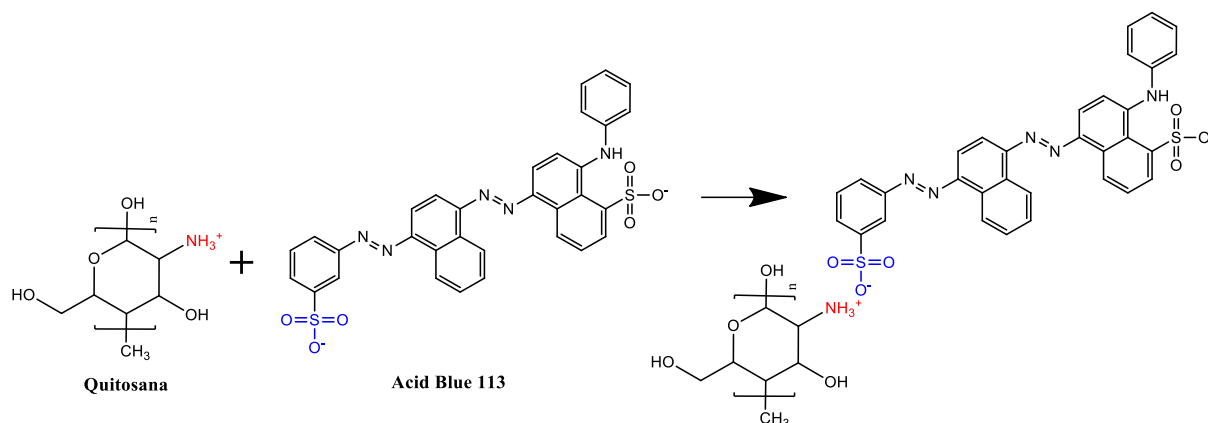
O grau de intumescimento dos hidrogéis foram influenciados pela presença da quitosana, teor de reticulante, tempo de exposição ao micro-ondas e presença do reagente TEMED, sendo que estes fatores influenciaram na estrutura dos hidrogéis e consequentemente no grau de intumescimento dos mesmos.

4.4 Ensaios de adsorção

4.4.1 Eficiência de remoção

A Tabela 12 mostra a eficiência de remoção (%) dos hidrogéis sintetizados via método convencional em relação ao corante Acid Blue 113. As unidades repetitivas de grupos amino (R-NH₂) em quitosana tornam-se protonadas (R-NH₃⁺) quando o polissacarídeo foi dissolvido em solução ácida (ácido acético). O pH natural do AB 113 é de aproximadamente 6, com carga negativa no grupo ácido (grupo SO₃⁻) (LEE *et al.*, 2016). A expectativa é que o corante AB 113 (corante aniônico com o grupo SO₃⁻) interaja fortemente com o R-NH₃⁺ da quitosana por meio da interação eletrostática (DRAGAN; PERJU; DINU, 2012). Os grupos funcionais de poliacrilamida (R-CONH₂) também podem formar ligações de hidrogênio com os átomos de nitrogênio e oxigênio das moléculas de corante, contribuindo para a remoção eficaz das moléculas AB113 da solução aquosa. A Figura 13 mostra a interação entre o grupo R-NH₃⁺ da quitosana com o grupo SO₃⁻ do corante Acid Blue 113.

Figura 13 - Interação entre o grupo R-NH₃⁺ da quitosana com o grupo SO₃⁻ do corante Acid Blue 113.



Fonte: adaptada de Li *et al.*, (2018)

Tabela 12 – Eficiência de remoção (%) dos hidrogéis sintetizados via método convencional perante o corante Acid Blue 113 a temperatura de 25 °C e agitação de 100 rpm, por um período de 90 min.

Hidrogel	Eficiência de remoção (%)
PAM	9,85 ± 0,18
PAMCh1.0	62,25 ± 0,10
PAMCh2.0	77,55 ± 0,93
PAMCh2.5	85,31 ± 1,25
PAMCh2.5M2x	94,88 ± 1,53
PAMCh2.5M4x	95,05 ± 0,28
PAMCh2.5M6x	99,10 ± 0,16
PAMCh2.5M8x	99,09 ± 0,28

Fonte: elaborada pelo autor.

Observa-se para o hidrogel sem quitosana (PAM) que a eficiência de remoção foi muito baixa. Um fator que contribui para essa baixa eficiência de remoção é que o PAM é um polímero neutro, uma vez que todos os seus constituintes são moléculas neutras, e o corante trabalhado possui duas cargas negativas em sua estrutura. A eficiência de remoção do PAM pode ser justificada pelas poucas interações intermoleculares do tipo forças de Van der Waals entre o hidrogel e o corante.

A eficiência de remoção de quitosana para AB 113 (97,11 ± 0,14%) foi maior que

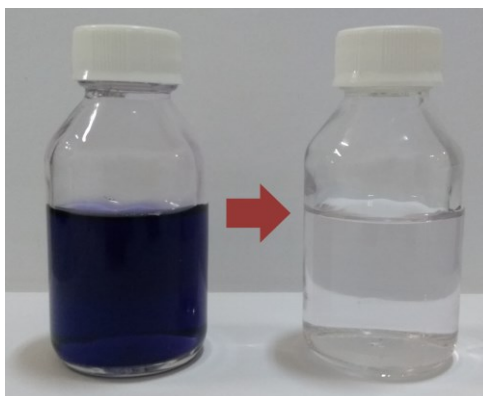
a de alguns hidrogéis, sendo que a quitosana utilizada no experimento de eficiência de remoção tinha granulometria de malha >48 igual à dos hidrogéis trabalhados. O polissacarídeo desempenha um papel fundamental na estrutura do hidrogel, sendo um polissacarídeo carregado positivamente, isto proporciona uma interação significativa com o corante, fato observado quando se compara a eficiência da remoção do corante apenas pelo polissacarídeo. No entanto, deve notar-se que a massa de quitosana presente numa amostra de hidrogel está bem abaixo da massa do polissacarídeo utilizado na experiência de adsorção. Nos hidrogéis da série PAMCh2.5 a PAMCh2.5M8x, aproximadamente um terço da massa de hidrogel corresponde a quitosana, enquanto que o restante corresponde a poliacrilamida reticulada. Uma das desvantagens da utilização da quitosana no processo de adsorção é que ela é solúvel em meio ácido, o que limita o uso como um adsorvente para o tratamento de águas residuais.

Observa-se que aumentando a concentração de quitosana na síntese dos hidrogéis, como no caso dos hidrogéis PAMCh1.0; PAMCh2.0 e PAMCh2.5, a eficiência de remoção do corante aumenta, uma vez que mais cargas positivas estarão disponíveis na estrutura do hidrogel e isso favorece a maior interação entre o hidrogel e o corante. O aumento do teor de quitosana nos hidrogéis com o aumento da concentração inicial de quitosana utilizada na síntese foi anteriormente confirmado pela análise elementar. No trabalho de Chen *et al.* (2013), foi observado que o aumento no teor de quitosana na estrutura do hidrogel aumentou a capacidade de adsorção do corante Eosin Y.

O objetivo das sínteses com variação na massa do reticulante MBA foi que com o aumento do teor de reticulante espera-se que o tamanho de poro do hidrogel diminua ou se torne melhor definido como reportado no trabalho de Dragan, Perju e Dinu (2012), facilitando assim o processo de adsorção. Outra possibilidade seria que o aumento na reticulação também aumente o teor de quitosana presente na estrutura do hidrogel, fato confirmado quando se compara a eficiência de remoção de hidrogéis com diferentes níveis de MBA. O aumento da massa de MBA aumenta a eficiência de remoção, na série de hidrogéis PAMCh2.5 até o hidrogel PAMCh2.5M6x. Os hidrogéis PAMCh2.5M6x e PAMCh2.5M8x mostraram eficiências de remoção similares, mostrando que o aumento do conteúdo de reticulante não apresentou mais nenhum efeito.

Na Figura 14 tem-se a esquerda uma solução de AB 113 com concentração de 20 mg/L e a direita uma solução depois do processo de adsorção com o hidrogel PAMCh2.5M6x após um intervalo de tempo de 90 min. Percebe-se visualmente que o hidrogel é muito eficaz para o referido corante na concentração de 20 mg/L.

Figura 14 - Comparativo entre a solução de AB 113, antes e depois do processo de adsorção com o hidrogel PAMCh2.5M6x.



Fonte: elaborada pelo autor

Para a continuidade dos experimentos subsequentes, o hidrogel PAMCh2.5M6x foi escolhido como referencial em relação a sínteses pelo método convencional por apresentar uma eficiência de remoção de $99,10\% \pm 0,16$ e, em relação ao hidrogel PAMCh2.5M8x, requerer uma quantidade menor do reagente MBA. Por esse motivo foi utilizado as concentrações dos reagentes do hidrogel PAMCh2.5M6x como referência para as sínteses assistida por micro-ondas, variando o tempo de síntese no micro-ondas e a presença do reagente TEMED.

A Tabela 13 mostra a eficiência de remoção (%) dos hidrogéis sintetizados via síntese assistida por micro-ondas em relação ao corante Acid Blue 113. A eficiência de remoção de corante aumentou com o tempo de exposição a MO até 120 s. Não houve diferença significativa entre as eficiências de remoção entre os tempos de 120 e 180 segundos, uma vez que os valores foram mantidos constantes, $96,9 \pm 0,3\%$ para PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xT-180 e $97,4 \pm 0,1\%$ para PAMCh2.5M6xST-120 e PAMCh2.5M6xST-180.

Tabela 13 - Eficiência de remoção (%) dos hidrogéis sintetizados via síntese assistida por micro-ondas em relação ao corante Acid Blue 113

Com TEMED	Eficiência de remoção (%)	Sem TEMED	Eficiência de remoção (%)
PAMCh2.5M6xT-30	74.79 ± 1.91	PAMCh2.5M6xST-30	69.36 ± 0.96
PAMCh2.5M6xT-60	90.98 ± 1.26	PAMCh2.5M6xST-60	90.16 ± 2.65
PAMCh2.5M6xT-90	95.32 ± 1.55	PAMCh2.5M6xST-90	96.41 ± 0.02
PAMCh2.5M6xT-120	96.93 ± 0.21	PAMCh2.5M6xST-120	97.38 ± 0.13
PAMCh2.5M6xT-180	96.38 ± 0.15	PAMCh2.5M6xST-180	97.48 ± 0.14

Fonte: elaborada pelo autor

Não foram encontradas diferenças significativas entre as eficiências de remoção para os hidrogéis sintetizados com a presença ou ausência do TEMED, com exceção de 30 s de tempo de MO, com o PAMCh2.5M6xT-30 apresentando o maior valor (74,79 ± 1,91%). Como o tempo de síntese é pequeno, é importante observar que o uso do TEMED é necessário para acelerar a reação, a fim de obter uma copolimerização efetiva.

A baixa eficiência de remoção do corante observada para os hidrogéis obtidos no tempo de 30 s de MO pode ser devida ao menor teor de quitosana, provavelmente causado pela maior perda desse polissacarídeo durante o processo de lavagem dos hidrogéis. Estes resultados podem ser correlacionados ao resultado do rendimento, explicado pela maior porcentagem de PAM nos hidrogéis PAMCh2.5M6xT-30 e PAMCh2.5M6xST-30. Um maior teor de PAM nos hidrogéis contribuirá para uma menor eficiência de remoção.

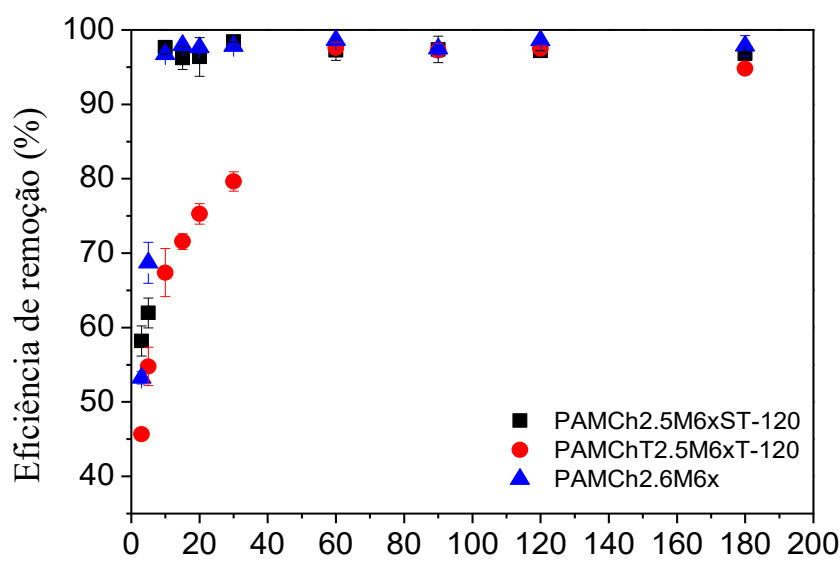
Não existe uma correlação clara entre o grau de intumescimento dos hidrogéis e a eficiência da remoção do corante. Os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 apresentaram excelente eficiência de remoção e bom rendimento de reação. Por estas razões, eles foram escolhidos para os experimentos subsequentes (isoterma, caracterização dos hidrogéis, cinética de adsorção entre outros).

4.4.2 Cinética de adsorção

O tempo de contato é um critério importante para avaliar o processo de adsorção. É essencial obter a máxima remoção de corante em um período mínimo de tempo (KAUR;

JINDAL; BHATIA, 2018). A Figura 15 mostra o efeito do tempo de contato para adsorção do corante AB 113 para os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 em solução de concentração inicial de 20 mg/L.

Figura 15 - Efeito do tempo de contato para adsorção do corante AB 113 para os hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲), PAMCh2.5M6xT-120 (●) e PAMCh2.5M6xST-120 (■) em solução de concentração inicial de 20 mg/L



Fonte: elaborada pelo autor.

Observa-se que os hidrogéis PAMCh2.5M6x e PAMCh2.5M6xST-120 atingiram o equilíbrio de adsorção após 10 min de contato com a solução corante, permanecendo constantes com eficiência de remoção de cerca de 98%. As taxas de adsorção mais rápidas no primeiro estágio foram o resultado de muitos grupos funcionais livres acessíveis, como o -NH_3^+ , na superfície do hidrogel. Como a molécula de corante foi adsorvida, o processo de adsorção tornou-se mais lento. Isto é devido a uma redução nos sítios ativos e um aumento no impedimento estérico (ALBADARIAN *et al.*, 2017).

Para o PAMCh2.5M6xT-120, o aumento na eficiência de remoção ocorre de forma mais lenta, entrando em equilíbrio somente após 60 minutos. A diferente morfologia (foliar) deste hidrogel (Figura 11b) pode explicar a lenta taxa de adsorção. De qualquer forma, as taxas de adsorção de AB 113 para os hidrogéis aqui apresentados são muito superiores aos resultados de adsorção do mesmo corante para os hidrogéis compósitos de carboximetilcelulose/acrilamida/nano-hidroxiapatita (VARAPRASAD *et al.*, 2018). Esses compósitos adsorveram menos de 50% do corante em 4 horas. Em 1 h, todas as quantidades

de corante foram adsorvidas por PAMCh2.5M6xT-120 e os outros hidrogéis sintetizados.

A fim de investigar o mecanismo de controle do processo de adsorção dos hidrogéis, dois modelos cinéticos principais, o pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e o pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), foram utilizados. As equações 8 e 9 representam as funções matemáticas dos dois modelos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

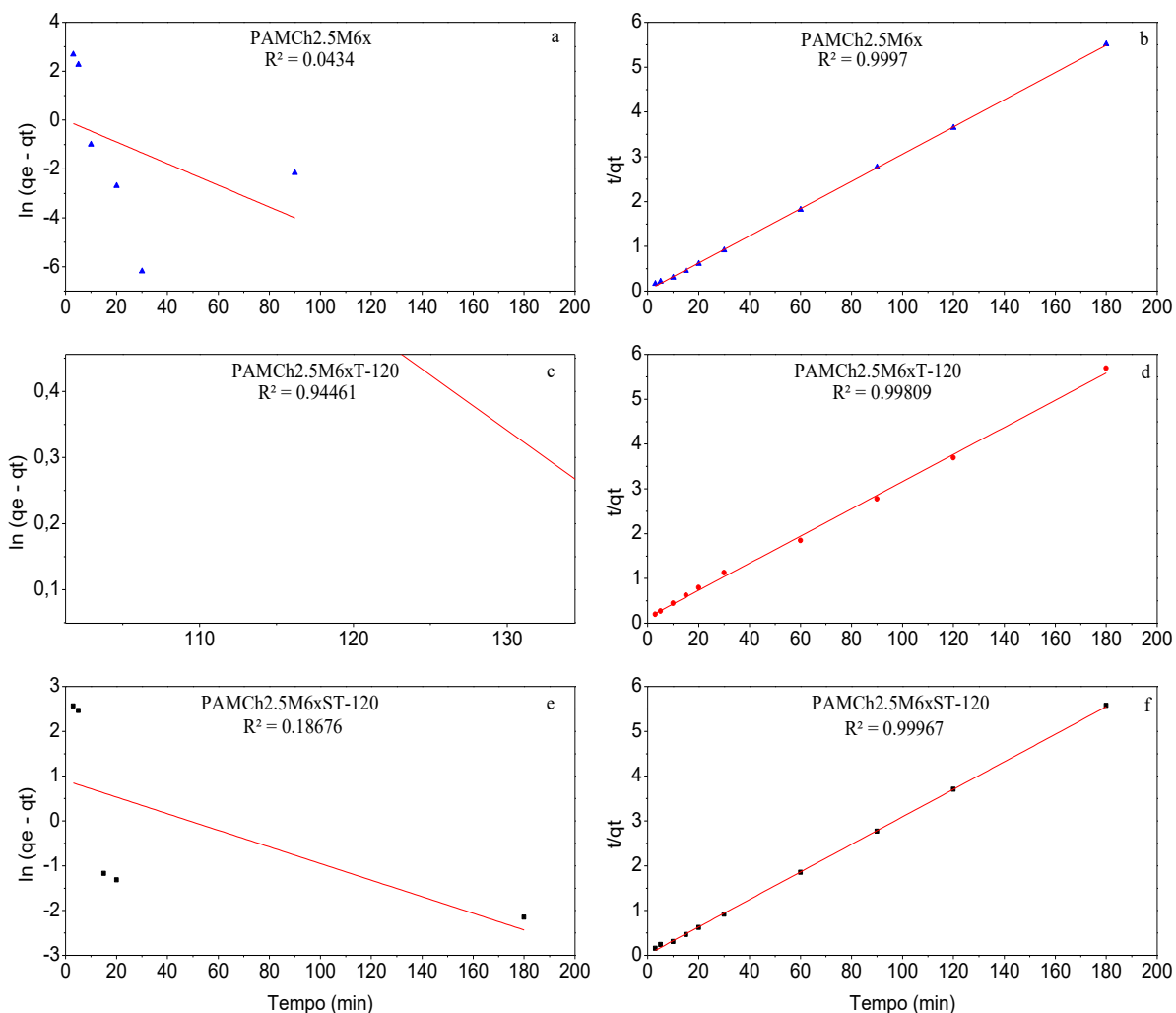
onde k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) são respectivamente, as constantes de taxa de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Os gráficos dos modelos cinéticos e os parâmetros cinéticos para a adsorção do corante AB 113 pelos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 são mostrados na Tabela 14 e na Figura 16, respectivamente.

Tabela 14 – Parâmetros cinéticos para adsorção de corante AB 113 pelos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120.

Hidrogel	Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda-ordem	
PAMCh2.5M6x	k_1 (min^{-1})	0,01	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	0,030
	q_e (calc.) (mg/g)	0,63	q_e (calc.) (mg/g)	32,92
	q_e (exp.) (mg/g)	32,66	q_e (exp.) (mg/g)	32,66
	R^2	0,0434	R^2	0,9997
PAMCh2.5M6xT-120	k_1 (min^{-1})	0,0167	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	$6,97 \cdot 10^{-3}$
	q_e (calc.) (mg/g)	12,29	q_e (calc.) (mg/g)	32,98
	q_e (exp.) (mg/g)	32,26	q_e (exp.) (mg/g)	32,26
	R^2	0,9446	R^2	0,9981
PAMCh2.5M6xST-120	k_1 (min^{-1})	0,01852	k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$)	0,039
	q_e (calc.) (mg/g)	24,695	q_e (calc.) (mg/g)	32,57
	q_e (exp.) (mg/g)	32,39	q_e (exp.) (mg/g)	32,39
	R^2	0,1868	R^2	0,9997

Fonte: elaborada pelo autor.

Figura 16 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para os hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲) (a) e (b), PAMCh2.5M6xT-120 (●) (c) e (d), PAMCh2.5M6xST-120 (■) (e) e (f), respectivamente.



Fonte: elaborada pelo autor.

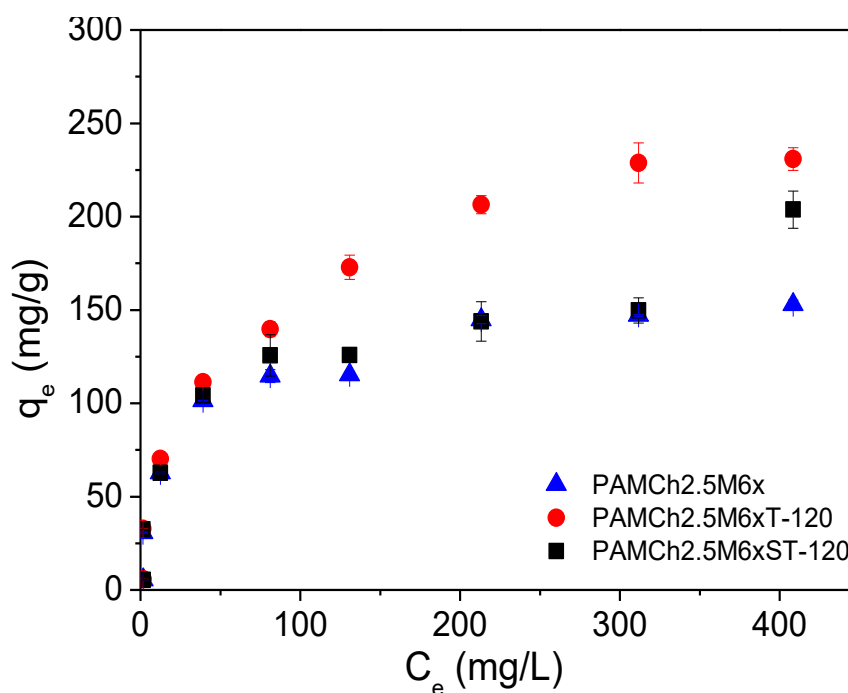
Os baixos valores de R^2 e a diferença entre q_e (experimental) e q_e (calculado) indicam que os dados não se adequam ao modelo de pseudo-primeira, indicando portanto que o modelo não se mostra apropriado para descrever o comportamento observado. Um valor relativamente alto de R^2 indica que o modelo de pseudo-segunda ordem descreve com sucesso a cinética de adsorção do corante para os três hidrogéis. O modelo de pseudo-segunda ordem revelou que o processo de adsorção do corante AB 113 pelos hidrogéis era por quimissorção. Provavelmente, isso envolve troca ou compartilhamento de elétrons entre ânions do corante e locais de sorção específicos dos hidrogéis. Estudos de outros pesquisadores também relatam que o processo de adsorção de corantes aniônicos com adsorventes à base de quitosana

também obedece ao modelo de pseudo-segunda-ordem (LI *et al.*, 2018; XING *et al.*, 2018). O mesmo modelo cinético foi determinado para a adsorção do corante Acid Blue 113 por casca de *Cucumis sativus* (LEE *et al.*, 2016) e esponjas de quitosana micro-nanofibrosas (XING *et al.*, 2018).

4.4.3 Isotermas de equilíbrio

Uma isoterma de adsorção descreve a relação entre a capacidade de adsorção do adsorvente e a concentração remanescente de adsorvato na solução. A Figura 17 mostra uma comparação entre as isotermas dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 a 25 °C. Pode-se perceber que a capacidade de adsorção dos hidrogéis foi diferente entre eles. O hidrogel PAMCh2.5M6xT-120 apresentou maior capacidade de adsorção do que os demais materiais sintetizados.

Figura 17 – Comparação entre as isotermas dos hidrogéis PAMCh2.5M6x (\blacktriangle), PAMCh2.5M6xT-120 (\bullet) e PAMCh2.5M6xST-120 (\blacksquare) para adsorção do corante AB 113 a temperatura de 25 °C.



Fonte: elaborada pelo autor.

A adsorção do corante AB 113 foi avaliada utilizando os dois modelos de isotermas mais comuns, o Langmuir e o Freundlich. Os modelos de Langmuir e Freundlich são geralmente utilizados como modelos de isotermas para determinar a afinidade do adsorvente e do adsorvato e para encontrar o mecanismo de adsorção. No modelo de Langmuir, a adsorção ocorre como um processo de monocamada em locais homogêneos e energeticamente equivalentes, enquanto no modelo de Freundlich, a adsorção é um processo em multicamadas e a superfície adsorvente é heterogênea e energeticamente não equivalente. As equações 10 e 11 representam as isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1916) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906), respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

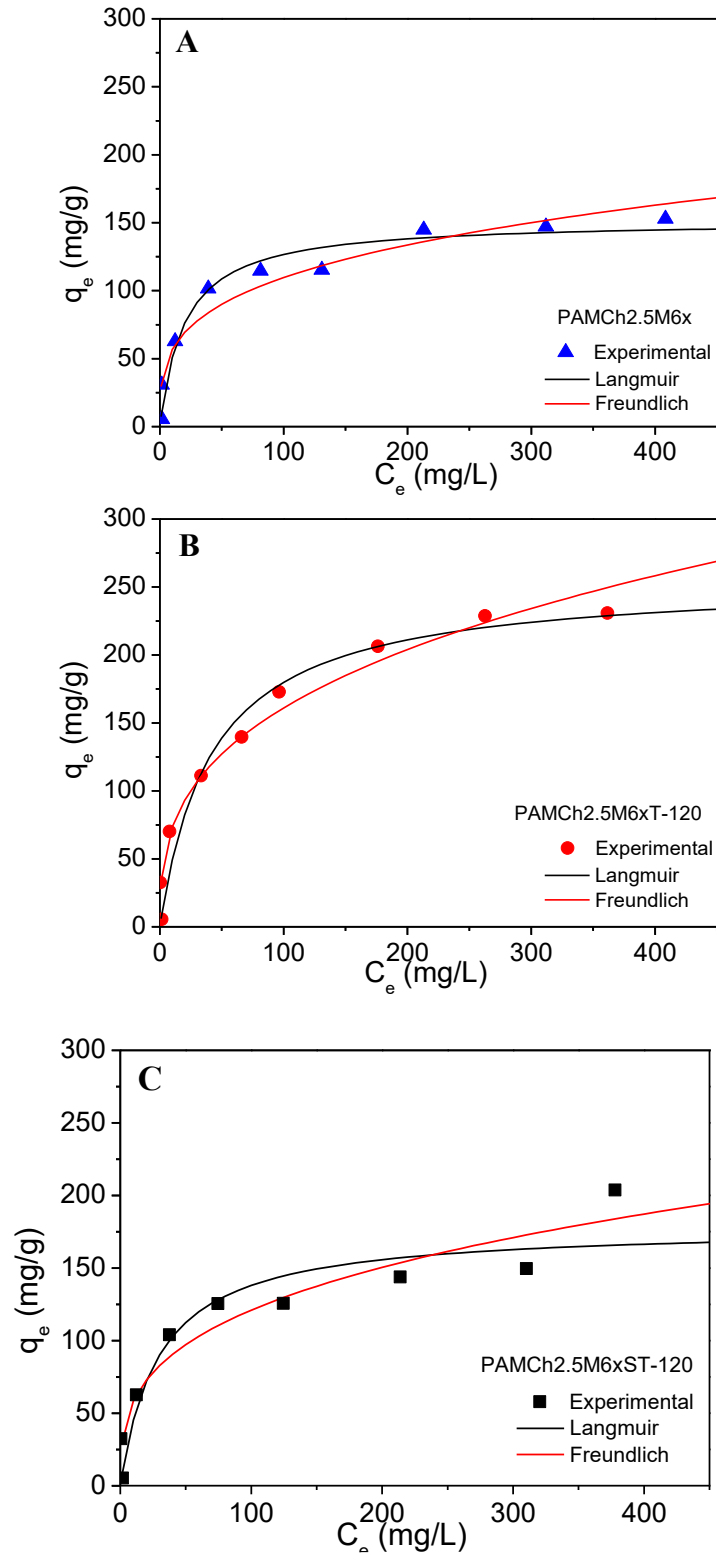
onde, q_e (mg/g) é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, q_{max} (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção, C_e (mg/L) representa a concentração de corante em equilíbrio, K_L (L/mg) é a constante de Langmuir, $1/n$ indica a constante relacionada à heterogeneidade de superfície e K_F (L/g) a constante de Freundlich.

Os valores dos parâmetros foram calculados por meio da regressão não linear (que fornece um método matematicamente rigoroso para determinar os parâmetros da isoterma usando a forma original da equação) (MAKHADO *et al.*, 2018). O fator de separação de equilíbrio adimensional, R_L (WEBBER; CHAKKRAVORTI, 1974), foi usado para estimar se o processo de adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$), desfavorável ($R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$), foi calculado usando a equação 12:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (12)$$

A Figura 18 mostra a comparação das isotermas experimentais com as isotermas teóricas para a adsorção do Acid Blue 113 pelos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120. O melhor modelo isotérmico de adsorção foi selecionado a partir dos maiores valores de R^2 . Os valores de R^2 para os modelos isotérmicos mencionados e os demais parâmetros de adsorção estão resumidos na Tabela 15.

Figura 18 – Comparação das isotermas experimentais e teóricas para a adsorção do corante Acid Blue 113 pelos hidrogéis PAMCh2.5M6x (A), PAMCh2.5M6xT-120 (B) e PAMCh2.5M6xST-120 (C).



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 15 – Parâmetros obtidos das equações de Langmuir e Freundlich para os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120

Hidrogel	ISOTERMA						
	LANGMUIR			FREUNDLICH			
	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	R_L	K_f	n	R^2
PAMCh2.5M6x	0,050	151,7	0,9599	0,03-0,80	29,45	3,5	0,9327
PAMCh2.5M6xT-120	0,024	255,5	0,9606	0,07-0,90	33,44	2,9	0,9662
PAMCh2.5M6xST-120	0,034	178,7	0,8986	0,05-0,85	28,32	3,2	0,9229

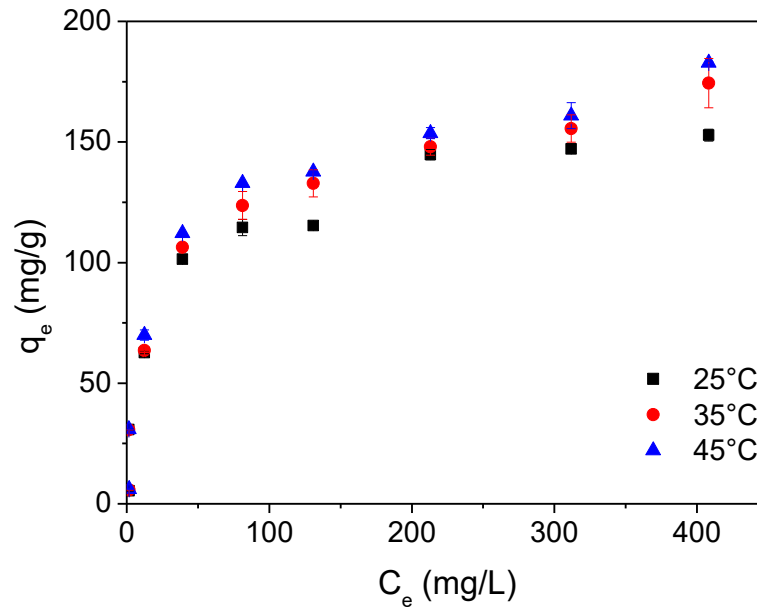
Fonte: elaborada pelo autor.

Com base no valor de R^2 , o modelo de isoterma de Langmuir é o melhor ajuste para o hidrogel PAMCh2.5M6x (Tabela 15). Este modelo baseia-se no pressuposto de adsorção em monocamada. Para os hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120, o modelo de isoterma de Freundlich é o mais adequado. Nestes casos, os locais de adsorção são energeticamente heterogêneos. Os valores de R_L encontrados entre 0 e 1 indicam que o processo de adsorção de AB 113 para todos os hidrogéis ocorreu favoravelmente.

As capacidades máximas de adsorção dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 baseadas no modelo de Langmuir foram: 151,74; 255,49 e 178,65 mg/g, respectivamente (Tabela 15). Observa-se que o uso do micro-ondas e a presença do reagente TEMED interferiram na capacidade de adsorção. A ordem de q_{max} é PAMCh2.5M6xT-120>PAMCh2.5M6xST-120>PAMCh2.5M6x, a mesma do teor de quitosana nos hidrogéis de acordo com a análise elementar.

A capacidade de adsorção é um parâmetro afetado pela temperatura, sendo que a temperatura é um indicador para a natureza de adsorção, se é um processo exotérmico ou endotérmico. Se a capacidade de adsorção aumentar com o aumento da temperatura, a adsorção é um processo endotérmico, caso ocorra a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que a adsorção é um processo exotérmico (SALLEH *et al.*, 2011). A Figura 19 mostra uma comparação entre as isotermas do hidrogel PAMCh2.5M6x a diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C).

Figura 19 - Comparação entre as isotermas do hidrogel PAMCh2.5M6x a diferentes temperaturas.



Fonte: elaborada pelo autor.

Pode-se notar que a capacidade de adsorção do hidrogel aumenta com o aumento da temperatura, evidenciando que o processo de adsorção é endotérmico. O aumento da temperatura pode produzir um efeito de intumescimento do hidrogel, permitindo uma maior difusão de moléculas de corante no hidrogel (SENTHILKUMAAR; KALAAMANI; SUBBURRAM, 2006).

4.4.3.1 Comparações

4.4.3.1.1 Comparação entre os hidrogéis

Os hidrogéis sintetizados por micro-ondas apresentaram vantagens em relação ao preparado pelo método convencional (Tabela 16). Estas vantagens são: menor tempo de reação, maior rendimento de reação, maior capacidade máxima de adsorção e maior porcentagem de quitosana presente no hidrogel. A presença do reagente TEMED na reação de MO teve apenas uma desvantagem no hidrogel, uma vez que um tempo maior foi necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, mas mesmo assim, este tempo é menor do que aqueles relatados na literatura para adsorção de AB 113 (VARAPRASAD *et al.*, 2018; KARMAKAR

et al., 2017; JAIN; GOGATE, 2017; LEE *et al.*, 2015).

Tabela 16 – Características dos hidrogéis sintetizados pelo método convencional e assistido por micro-ondas em presença e ausência do reagente TEMED.

Propriedade	Síntese assistida por micro-ondas		Síntese Convencional
	com TEMED	sem TEMED	
Tempo de reação (min)	2	2	≈ 60
Rendimento da reação (%)	83,5±0,9	75,7±0,6	72,8±3,9
Grau de intumescimento	15,5±0,7	13,9±1,1	18,3±0,6
Eficiência de remoção (%)	97,6±0,8	98,4±0,05	98,4± 0,02
Tempo para o equilíbrio (min) ^a	60	10	10
Modelo de isoterma	Freundlich	Freundlich	Langmuir
Ordem de reação	Segunda ordem	Segunda ordem	Segunda ordem
q _{max} (mg/g)	255,5	178,7	151,7
Morfologia da superfície	Foliar	poros heterogêneos	poros homogêneos

^a tempo para atingir o equilíbrio de adsorção do corante

Fonte: elaborada pelo autor.

4.4.3.1.2 Comparação dos hidrogéis sintetizados com outros adsorventes para remoção do AB 113

Não é uma tarefa fácil comparar as eficiências de adsorção de diferentes adsorventes por causa das diferentes condições experimentais usadas para cada processo de adsorção particular (MITTAL; MAITY; RAY, 2015b). Mesmo assim, não levando em conta esses detalhes, comparações das capacidades de adsorção de um adsorvente com outro foram relatadas extensivamente (MAKHADO *et al.*, 2018; NAKHJIRI; MARANDI; KURDTABAR, 2018; AZIAM *et al.*, 2017; SADEGHI; MOGHADDAM; MASSINAEI, 2015). Portanto, a capacidade máxima de adsorção de AB 113 pelos hidrogéis deste estudo foi comparada com vários adsorventes (Tabela 17).

Tabela 17 – Comparação da capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 para remoção do corante AB 113 com outros adsorventes reportados.

Adsorvente	q_{\max} (mg/g)	Referência
Carvão ativado	7,19	Gupta <i>et al.</i> , (2011)
Lama vermelha ativada	83,3	Shirzad-Siboni <i>et al.</i> , (2014)
Goma de tragacanto-g-PMMA/bent.	46,5	Sadeghi, Moghaddam, e Massinaei, (2015)
Semente de <i>Abelmoschus esculentus</i>	169,9	Lee <i>et al.</i> , (2015)
Casca de <i>Cucumis sativus</i> ^a	52,2	Lee <i>et al.</i> , (2016)
Folhas de <i>Prunus dulcis</i> ^a	93,5	Jain e Gogate, (2017)
Fibras de colágeno bovino curtidas ^b	78,1	Karmakar <i>et al.</i> , (2017)
Planta <i>Carpobrotus edulis</i>	8,2	Aziam <i>et al.</i> , (2017)
Membrana de nanofibras de quitosana	1377	Li <i>et al.</i> , (2018)
CMC-AM/nHA	29,5	Varaprasad <i>et al.</i> , (2018)
NPs TiO ₂ /γ-ciclodextrina	157	Mousavi, Shokoofehpoor, e Mohammadi, (2019)
<i>Tribulus terrestris</i> ^c	95 - 286	Allah <i>et al.</i> , (2019)
Hidrogel PAMCh2.5M6x	151,7	Este trabalho
Hidrogel PAMCh2.5M6xT-120	255,5	Este trabalho
Hidrogel PAMCh2.5M6xST-120	178,7	Este trabalho

^a30 °C, ^b26 °C, ^c30-50 °C bent = bentonita, PMMA = poli(metil metacrilato), AM = acrilamida

CMC = carboximetilcelulose, nHA = nanohidroxiapatita; NP = nanopartículas

Fonte: elaborada pelo autor

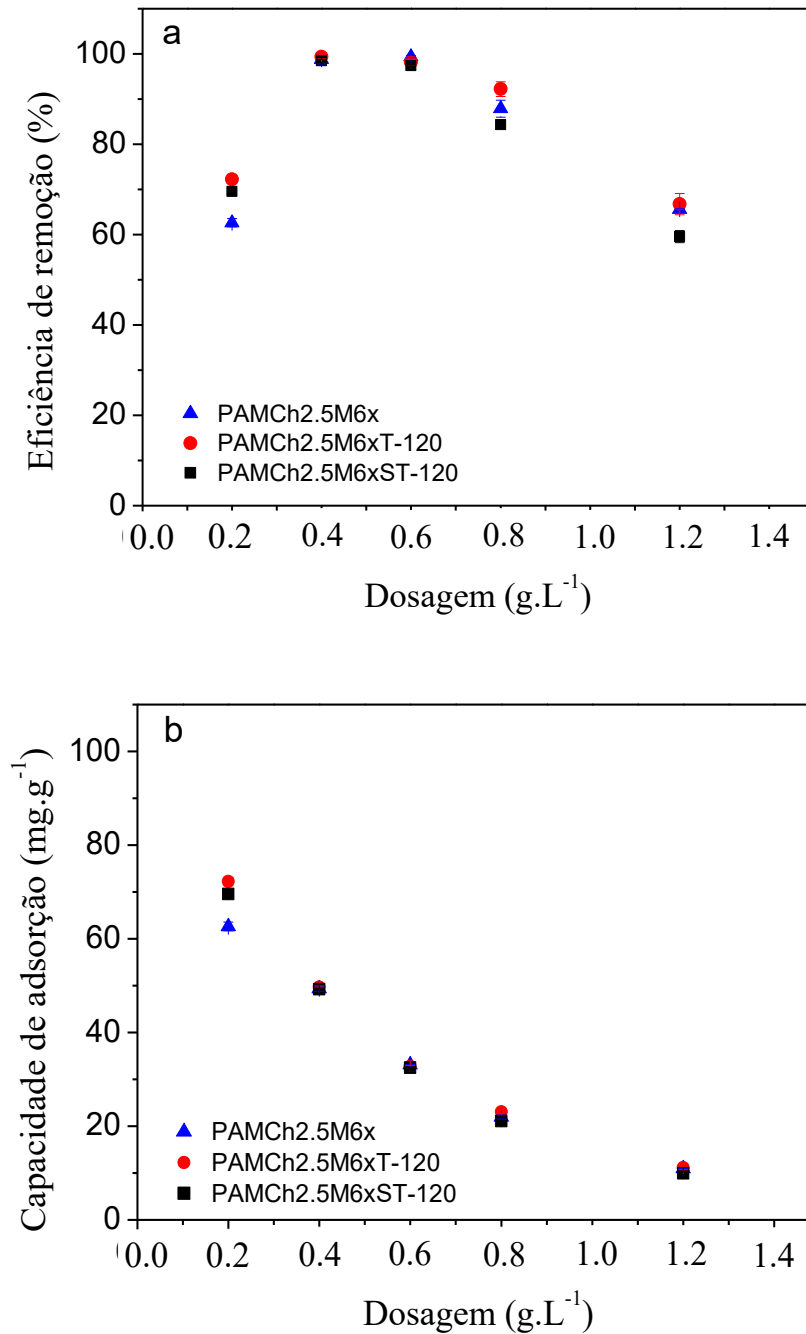
A capacidade máxima de adsorção dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 foi maior que a q_{\max} de todos os adsorventes relatados na literatura, exceto para a membrana nanofibrosa de quitosana pura (LI *et al.*, 2018). As nanofibras de quitosana possuem diâmetro médio de 86 nm, sendo esta dimensão a principal responsável pela excelente capacidade de adsorção. Além disso, o tempo necessário para atingir o q_{\max} foi muito longo, 120 h (5 dias) em comparação com 10-60 min com os hidrogéis aqui reportados. O resultado da capacidade máxima de adsorção de 286 mg/g para

Tribulus terrestris foi superior ao dos hidrogéis aqui apresentados por conta da temperatura utilizada de 50 °C, sendo que na temperatura de 30 °C a q_{\max} de 95 mg/g é inferior a dos hidrogéis. A partir desses resultados, os hidrogéis de quitosana com poliacrilamida reticulados com MBA são um material promissor para a remoção do corante tóxico AB 113.

4.4.4 Efeito da dosagem do adsorvente

A eliminação da maior quantidade de poluição com mínima dose de adsorvente é uma das propriedades requeridas de um bom e praticamente aplicável adsorvente para a remoção de qualquer poluente (NAKHJIRI; MARANDI; KURDTABAR, 2018). Para estudar o efeito da dosagem do adsorvente na remoção do corante, foram realizados ensaios de adsorção variando a massa de hidrogel (10 - 60 mg), para uma solução de 50 mL de corante com concentração inicial de 20 mg/L. A Figura 20 mostra o efeito da dosagem dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 no processo de adsorção, a Figura 20a mostra o resultado em função da eficiência de remoção e a Figura 20b mostra o resultado em função da capacidade de adsorção.

Figura 20 – Efeito da dosagem dos hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲), PAMCh2.5M6xT-120 (●) e PAMCh2.5M6xST-120 (■) na eficiência de remoção (%) (a) e na capacidade de adsorção (b) do Acid Blue 113.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao analisar a eficiência de remoção, Figura 20a, nota-se que com uma baixa dosagem de adsorvente, os hidrogéis apresentaram baixa eficiência de remoção, pois o número de sítios de adsorção dos hidrogéis é pequeno em relação ao número de moléculas do

corante. Em relação às dosagens 0,4 e 0,6 g/L, as eficiências de remoção dos hidrogéis foram equivalentes e com valores próximos a 100%. Com o aumento da dose de 0,6 a 1,2 g/L, a eficiência de remoção diminuiu, comportamento semelhante foi observado por Kumari *et al.*, (2017) e Chaari, Moussi e Jamoussi (2015). Com maior dosagem de adsorvente, menores taxas de adsorção foram observadas devido à agregação de locais de adsorção e um maior comprimento do caminho de difusão, o que causou uma diminuição da área total de superfície disponível (GARG; KUMAR; GUPTA, 2004).

Ao analisar a capacidade de adsorção, Figura 20b, observa-se um perfil similar entre os hidrogéis estudados, observa-se que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da dosagem, pois diminui a razão do corante adsorvido pela massa do adsorvente (Equação 4), causando uma diminuição na capacidade de adsorção com o aumento da massa adsorvente. A diminuição na quantidade de corante adsorvido com o aumento da massa adsorvente é devida à divisão no fluxo ou ao gradiente de concentração entre a concentração de soluto na superfície do adsorvente (KUMAR *et al.*, 2010; VALDIVELAN; KUMAR, 2005).

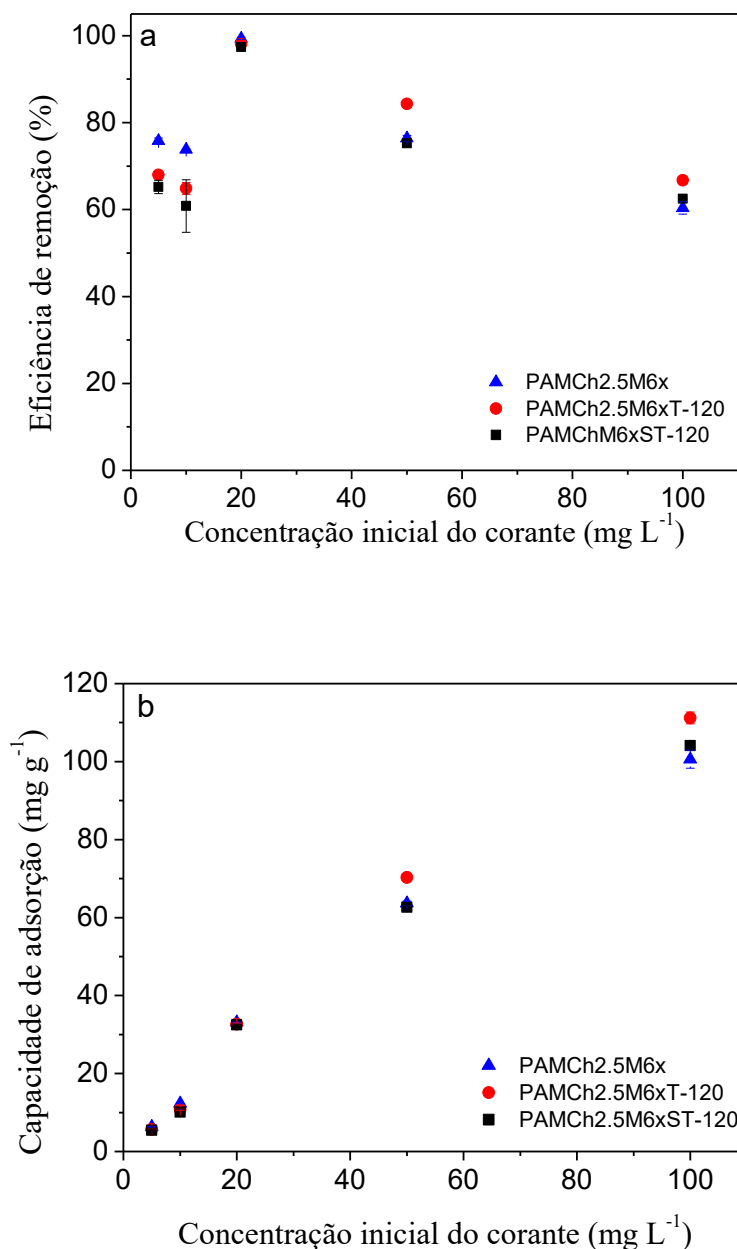
Ao comparar a eficiência de remoção e a capacidade de adsorção entre os hidrogéis, observou-se que o PAMCh2.5M6xT-120 foi ligeiramente superior aos outros dois hidrogéis, provavelmente devido à sua estrutura física ser diferente dos demais hidrogéis.

Do ponto de vista ambiental e econômico, determinar a combinação ideal de condições experimentais que maximizam simultaneamente a eficiência de remoção (E%) e a capacidade de adsorção (q) é bastante favorável. A maior E% com menor quantidade de adsorvente é mais favorável, pois altos E% garantem descontaminação satisfatória da solução e alta capacidade de adsorção evitam a produção de resíduos. Portanto, justificar as duas respostas simultaneamente é mais favorável economicamente e ecologicamente correto (LI *et al.*, 2019).

4.4.5 Efeito da concentração inicial de corante

O parâmetro inicial de concentração de corante tem um efeito significativo na capacidade de adsorção e eficiência de remoção de sua solução aquosa. A Figura 21 mostra a influência da concentração inicial do corante no processo de adsorção dos hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120, a Figura 21a mostra o resultado em função da eficiência de remoção e a Figura 21b mostra o resultado em função da capacidade de adsorção.

Figura 21 - Efeito da concentração inicial do corante AB 113 na eficiência de remoção (%) (a) e na capacidade de adsorção (b) dos hidrogéis PAMCh2.5M6x (▲), PAMCh2.5M6xT-120 (●) e PAMCh2.5M6xST-120 (■)



Fonte: elaborada pelo autor.

Quanto à eficiência de remoção, Figura 21a, observou-se que nas concentrações de 5 e 10 mg L^{-1} de corante, os resultados obtidos foram inferiores a 80% e esperava-se que em baixas concentrações de corante, a eficiência de remoção dos hidrogéis fosse superior a 95%. No entanto, o resultado obtido é consistente com o experimento de dosagem do

adsorvente, uma vez que o hidrogel está presente em grandes quantidades em relação à concentração do corante, a formação de aglomerados pelos adsorventes, reduz a área de superfície disponível e bloqueia alguns dos sítios de adsorção, e, conseqüentemente, reduz a eficiência de remoção. Na concentração de 20 mg/L de corante a eficiência de remoção dos hidrogéis foi muito próxima de 100% e com o aumento da concentração de corante a eficiência de remoção diminui para todos os hidrogéis devido à saturação dos locais de adsorção na superfície dos adsorventes (EREN; ACAR, 2006).

Ao analisar a capacidade de adsorção, Figura 21b, observa-se que ela aumenta para os três hidrogéis em função da concentração inicial do corante, uma vez que são quantidades proporcionais (Equação 4). Isto é atribuído ao aumento na força motriz do gradiente de concentração com maior concentração inicial de corante, bem como a rede de hidrogel altamente inchada fornecendo o caminho de difusão acessível para moléculas de corante no hidrogel para interagir com as cadeias de quitosana (PARK *et al.*, 1995).

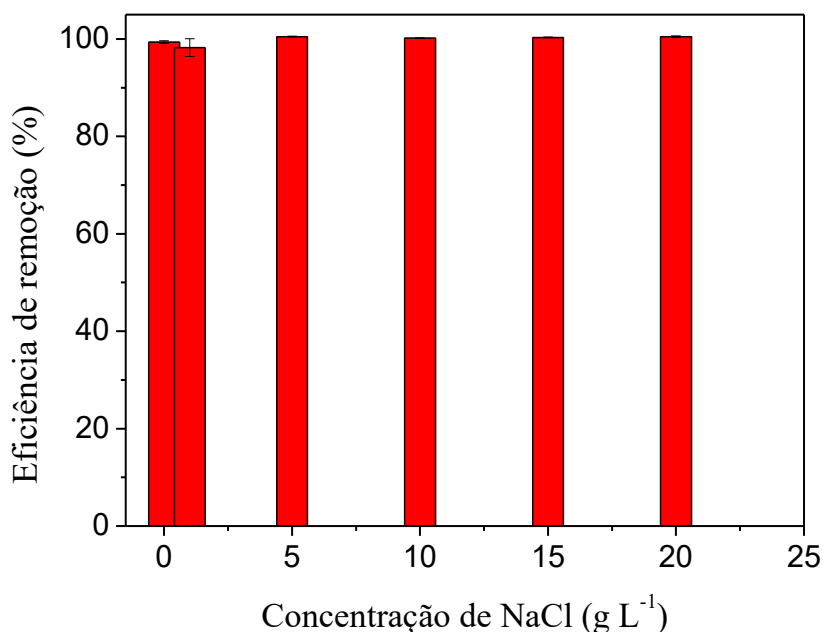
Em geral, os três hidrogéis apresentaram a mesma tendência para ambas as respostas, sendo o hidrogel PAMCh2.5M6xST-120 melhor tanto para a eficiência de remoção quanto para a capacidade de adsorção, resultado semelhante ao relatado para o efeito da dosagem do adsorvente.

4.4.6 Efeito da força iônica e surfactante na adsorção do corante

Segundo Wawrzkievicz, Bartczak e Jesionowski (2017) os estudos sobre o controle da poluição na indústria têxtil devem ser também focado na descrição de auxiliares (como sais e surfactantes) nas interações adsorvente-adsorbato. Os sais e surfactantes inorgânicos em águas residuais têxteis se originam das operações de tingimento e impressão, eles permanecem nos banhos de tintura e águas residuais e são adicionados ao banho de tingimento para garantir condições adequadas para o tingimento das fibras.

A Figura 22 mostra a influência da força iônica do meio sobre o processo de adsorção do hidrogel PAMCh2.5M6x sobre o corante AB 113. Pode ser visto que, aumentando a força iônica em virtude do aumento na concentração de NaCl, a eficiência de remoção do hidrogel permanece constante a um valor de 100%. Comportamento semelhante foi obtido por Wawrzkievicz, Bartczak e Jesionowski (2017) que trabalhou com o corante Direct Blue 71 e um biossorvente à base de quitina / lignina.

Figura 22 – Efeito da força iônica na eficiência de remoção (%) do corante Acid Blue 113

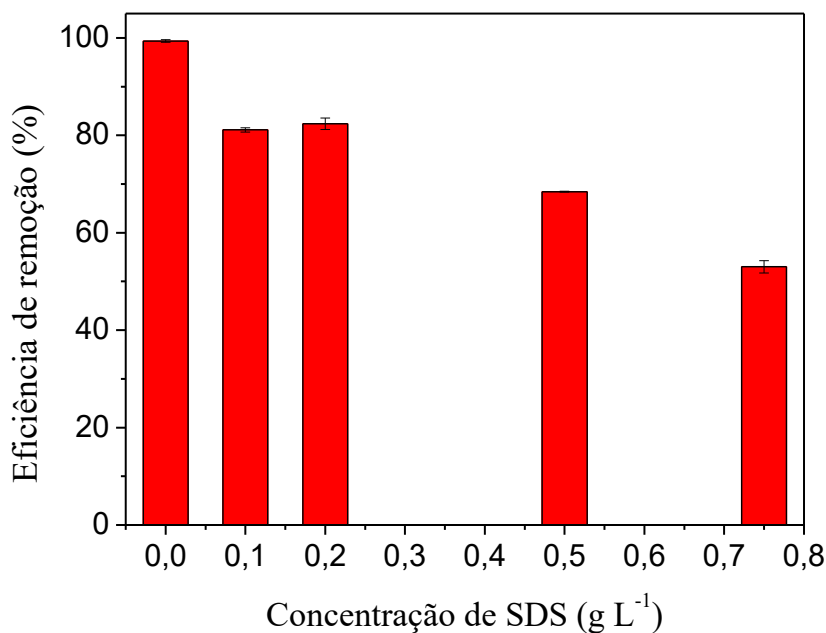


Fonte: elaborada pelo autor.

O cloreto de sódio, que é frequentemente usado como estimulador em processos de tingimento, pode atuar de modo dual: (i) pode rastrear a interação eletrostática de cargas opostas em adsorventes e moléculas de corante, e um aumento na concentração de sal pode diminuir a quantidade de corante adsorvido, (ii) pode aumentar o grau de dissociação das moléculas de corante e facilitar a quantidade de poluente adsorvido (CRINI, 2006). Neste trabalho e no trabalho de Wawrzkievicz, Bartczak e Jesionowski (2017), observou-se que o segundo efeito é predominante.

Os surfactantes, especialmente os surfactantes aniônicos, são usados em grandes quantidades nas indústrias e descartados em águas residuais e, portanto, influenciam o processo de adsorção (LIU; ZHENG; WANG, 2010). O efeito da concentração do tensoativo Lauril sulfato de sódio (SDS) na remoção do corante AB 113 (Figura 23) foi examinado e verificou-se que com o aumento da concentração de SDS no meio, a eficiência de remoção do corante diminui. De acordo com o trabalho de Wawrzkievicz (2014), a eficiência de remoção diminui devido a uma competição entre o SDS e o corante aniônico pelos locais de adsorção.

Figura 23 – Efeito da concentração do surfactante SDS na eficiência de remoção (%) do corante Acid Blue 113



Fonte: elaborada pelo autor.

4.4.7 Efeito do pH inicial

O pH de uma solução de corante é um fator muito importante para a remoção de um corante que pode alterar a carga superficial de um adsorvente e, ao mesmo tempo, pode promover ou suprimir a ionização do adsorvente e do corante (EL QADA *et al.*, 2006). O pH de uma solução de corante também pode alterar a estrutura molecular do corante e, assim, influenciar a remoção do corante iônico (LIU; ZHENG; WANG, 2010).

Em geral, em valores baixos de pH (condições ácidas), há um aumento na eficiência de remoção de corante aniônico. Isto é devido à atração eletrostática que ocorre entre o corante aniônico e a superfície positivamente carregada do adsorvente. Em altos valores de pH (condições básicas), ocorre repulsão eletrostática entre a superfície adsorvente carregada negativamente e o corante aniônico, reduzindo a capacidade de adsorção e a remoção percentual de corantes aniônicos (NGULUBE *et al.*, 2017).

A Tabela 18 mostra o efeito do pH na eficiência de remoção do corante AB 113 para os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120. O efeito do pH é o mesmo para os hidrogéis sintetizados via síntese assistida por micro-ondas (PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120) enquanto que para o hidrogel sintetizado via

síntese tradicional o efeito é diferente dos demais. Para PAMCh2.5M6x, a E% é maior em pH 6 e a ordem decrescente é: pH 6 > pH 2 >> pH 10. Para os hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120, a maior eficiência de remoção foi obtida em pH 2. A variação entre os valores de E% é muito menor e a ordem decrescente é: pH 2 > pH 6 > pH 10.

Ao avaliar o efeito do pH inicial da solução de corante no processo de adsorção, pode-se observar que nos pHs 2 e 6 a eficiência de remoção foi melhor que em pH 10 para todos os hidrogéis, Sing, Sharma e Sanghi (2009) obtiveram um comportamento similar para a quitosana-g-poliacrilamida para o corante aniônico Remazol brilliant.

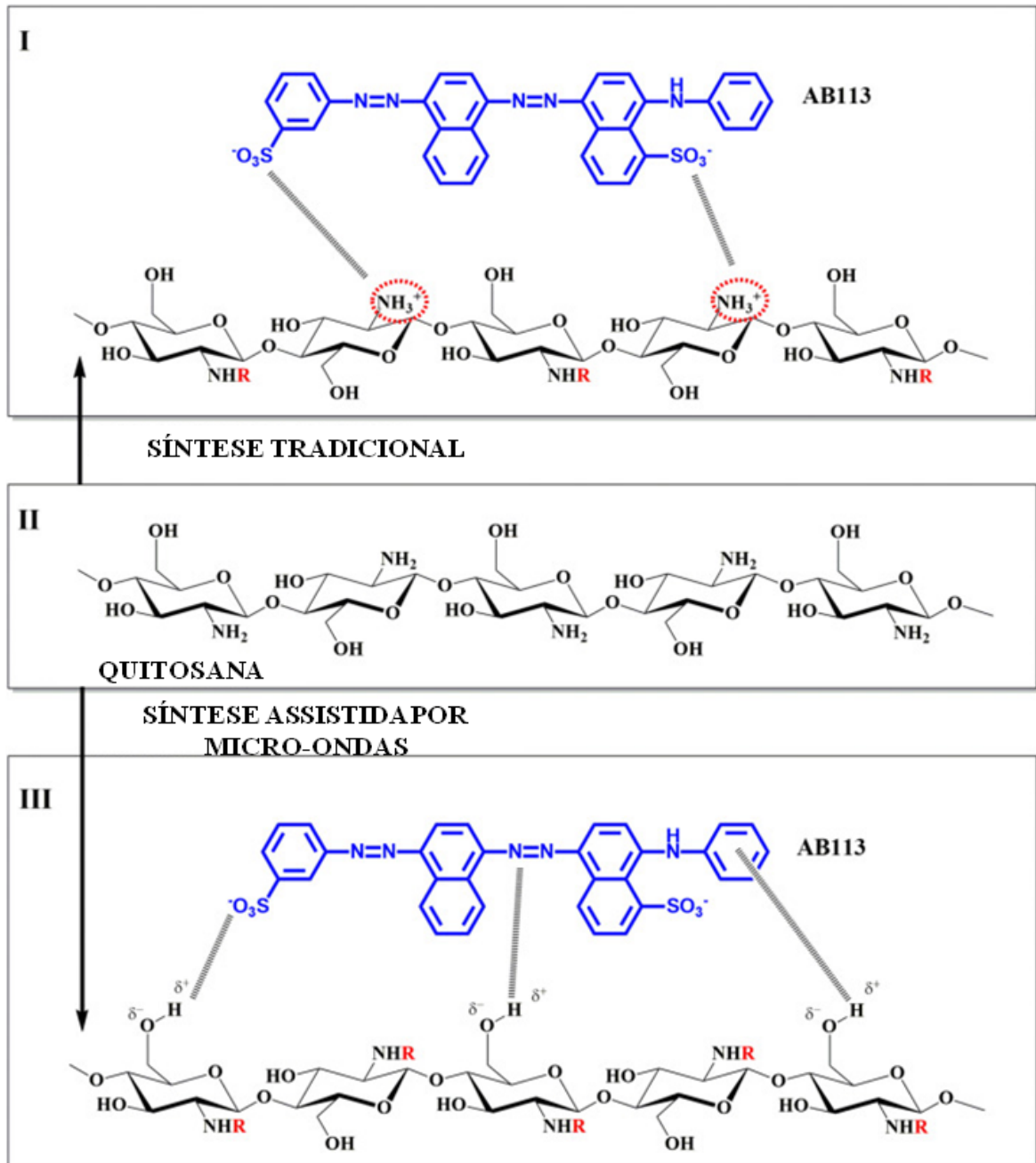
Tabela 18 – Eficiência de remoção do corante AB 113 para os hidrogéis PAMCh2.5M6x, PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 em três diferentes valores de pH.

pH	Eficiência de remoção (%)		
	PAMCh2.5M6x	PAMCh2.5M6xT-120	PAMCh2.5M6xST-120
2	85,5 ± 0,1	98,8 ± 0,3	98,3 ± 0,2
6	99,4 ± 0,3	96,7 ± 0,2	97,4 ± 0,1
10	54,8 ± 3,7	87,4 ± 0,2	80,3 ± 0,9

Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 24 mostra uma possível estrutura de quitosana antes e após a reação de enxerto. Para simplificar a discussão, o fragmento de quitosana (Figura 24II) contém apenas unidades de monossacarídeos desacetilados, embora o grau de desacetilação é de 85%. Quando a poliacrilamida é enxertada em quitosana por micro-ondas, o grau de enxerto é maior, o intumescimento (W) é menor e em pH 2 a eficiência de remoção é maior.

Figura 24 – Fragmento proposto da estrutura de quitosana, PAMCh2.5M6x e PAMCh2.5M6xT-120 em pH 6 (solução de corante natural) e possível interação principal entre esses hidrogêis e o corante AB 113. R = acrilamida (possibilidade maior) ou *N,N'*-metilenobisacrilamida (possibilidade menor).



Fonte: elaborada pelo autor

Sabe-se que a enxertia de poliacrilamida na quitosana ocorre nos átomos de N do grupo NH_2 , pois a energia da ligação O-H é maior que a do N-H (SING *et al.*, 2006). Na síntese convencional, o grau de enxerto é menor e o intumescimento é maior. Apenas três

grupos NH_2 do fragmento reagem com a poliacrilamida. O grupo NH_2 disponível pode ser protonado. A repulsão entre esses grupos carregados (NH_3^+) por forças eletrostáticas causa maior intumescimento, como observado em PAMCh2.5M6x (EKICI; GUNTEKIN; SARADYDM, 2011). Em pH 2, os grupos sulfonato são protonados, $-\text{SO}_3\text{H}$, e a força atrativa entre a quitosana carregada positivamente e o corante diminui. Em pH 10, a carga superficial da quitosana deve ser negativa (CHATTERJEE *et al.*, 2007), o que dificulta a adsorção, uma vez que a força eletrostática predominante é a repulsão entre a molécula de corante com carga negativa e a quitosana. A eficiência de remoção diminui para aproximadamente metade.

Na síntese assistida por micro-ondas, também foi adicionado um iniciador químico de radicais livres, com o qual ocorre sinergia, levando a uma reação mais vigorosa, capaz de enxertar em quase todo o NH_2 disponível no fragmento de quitosana mostrado na Figura 24III. Espera-se que os grupos amina estejam ligados à poliacrilamida ou, em menor proporção, ao MBA nos hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120. A situação mostrada na Figura 24III não pode ser extrapolada para toda a cadeia polimérica. Portanto, isso não significa que todos os grupos NH_2 da molécula de quitosana reagirão para formar o enxerto. Portanto, poucos grupos NH_3^+ podem estar presentes. A baixa carga iônica na quitosana explicaria a baixa dependência da eficiência de remoção com o pH para os hidrogéis.

A principal interação entre o corante e os hidrogéis sintetizados por micro-ondas não é eletrostática. Wong *et al.*, (2003), consideram que o possível mecanismo do processo de adsorção de quitosana e corante ácido é por interação iônica, mas a sorção em vários grupos de superfície, como amino, acetil, hidroxil ou uma sorção puramente física, pode ser considerada. A possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre algum componente molecular do corante ácido, como N, S, O, anel benzeno e CH_2OH da molécula de quitosana, foi proposta por Chatterjee *et al.*, (2007) e Tahira *et al.*, (2019). O mecanismo de adsorção pode incluir ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, atração de empilhamento $n-\pi$ e ligação H de Yoshida.

Os resultados indicam que ambos os mecanismos contribuem para a adsorção do corante AB 113 nos hidrogéis. A interação eletrostática predomina no mecanismo de adsorção no PAMCh2.5M6x, e as ligações de hidrogênio prevalecem nos hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120. O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em locais específicos homogêneos e energeticamente equivalentes. Este modelo está em conformidade com a interação iônica $-\text{SO}_3^- \dots \text{NH}_3^+$ e o modelo proposto de Langmuir para adsorção PAMCh2.5M6x-AB 113. No modelo de Freundlich, o sistema é heterogêneo, a

distribuição de energia é desigual e não há limitações para a cobertura de monocamada de corante no adsorvente. Maior capacidade de adsorção, presença de diferentes grupos na quitosana e formação de ligação de hidrogênio poderia explicar o modelo diferente obtido para os hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120.

4.4.8 Parâmetros Termodinâmicos

Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) para adsorção de AB 113 pelo hidrogel PAMCh2.5M6x foram investigados pelas Equações 5, 6 e 7. Os parâmetros termodinâmicos são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante AB 113 pelo hidrogel PAMCh2.5M6x.

Hidrogel	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			25 °C	35 °C	45 °C
PAMCh2.5M6x	16,29	63,76	-2,71	-3,36	-3,99

Fonte: elaborada pelo autor

O valor negativo de ΔG° indica que o processo de adsorção é um processo espontâneo, e o grau de espontaneidade para esta reação aumenta com o aumento da temperatura. O valor positivo de ΔH° (16,29 kJ mol⁻¹) indica que a adsorção de AB 113 pelo hidrogel PAMCh2.5M6x é um processo endotérmico. Os valores positivos de ΔH de sorção refletem sua natureza endotérmica, que corresponde aos resultados de dois processos: (a) dessorção das moléculas de água previamente adsorvidas no corante e (b) adsorção de moléculas de corante no adsorvente. Cada molécula de corante tem que deslocar mais de uma molécula de solvente e o resultado líquido corresponde ao processo endotérmico (SING; RAWAT, 1994; TRAVLOU *et al.*, 2013). Em geral, a mudança de entalpia devido à adsorção química (> 20 kJ/mol) é consideravelmente maior do que aquela devida à adsorção física (< 20 kJ/mol) (LAZARIDIS *et al.*, 2007). O valor positivo de ΔS° (63,76 J mol⁻¹K⁻¹) indica o aumento da entropia durante o processo de adsorção, provavelmente porque o número de moléculas de água não adsorvidas é maior que o número de moléculas de AB 113 adsorvidas (CHAARI; MOUSSI; JAMOSSI, 2015).

4.4.9 Ciclos de adsorção e dessorção

A capacidade de um adsorvente de dessorver o poluente adsorvido e regenerar seus locais de adsorção é crucial, especialmente para aplicações industriais (MITTAL; MAITY; RAY, 2015a). A dessorção do adsorbato do adsorvente é de extrema importância, o que fornecerá, (i) reutilização do adsorvente, (ii) recuperação de poluentes, (iii) reduz o custo do processo, (iv) reduz a geração de resíduos secundários e (v) identifica o mecanismo de adsorção (REDDY; LEE, 2013).

Para alcançar com êxito o processo de dessorção, a seleção do eluente apropriado é um aspecto importante, e um eluente bem-sucedido deve ser não-reativo ao adsorvente, eficaz, econômico e ambientalmente amigável (REDDY; LEE, 2013). Se o corante adsorvido no adsorvente puder ser dessorvido pela água, pode-se dizer que a fixação do corante no adsorvente é por ligações fracas. Se ácido forte, como HNO_3 e HCl , ou bases fortes, como NaOH , podem dessorver o corante, pode-se dizer que a ligação do corante ao adsorvente é por troca iônica (MALL *et al.*, 2006).

Para investigar a reutilização do adsorvente, a dessorção de moléculas de corante adsorvida foi examinada utilizando diferentes agentes eluentes como HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L. A Tabela 20 mostra a variação da eficiência de remoção do corante AB 113, utilizando os eluentes HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L, ao longo dos ciclos.

Tabela 20 - Variação da eficiência de remoção do corante AB 113, utilizando os eluentes HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L, ao longo dos ciclos.

	Eficiência de remoção (%)	
	1º ciclo	2º ciclo
NaOH	97,44 ± 1,67	0,98 ± 1,45
HCl	98,19 ± 0,15	19,87 ± 1,26

Fonte: elaborada pelo autor

Após a primeira utilização do hidrogel PAMCh2.5M6x na remoção do AB 113, a eficiência de remoção no 2º ciclo de adsorção foi muito baixa, principalmente quando utiliza-se como eluente a solução de NaOH . A baixa eficiência de remoção para o 2º ciclo de adsorção é reflexo da baixa dessorção do adsorvente. Os baixos valores de eficiência de remoção para o corante AB 113 no 2º ciclo de adsorção impossibilita o uso do hidrogel PAMCh2.5M6x e a recuperação do corante.

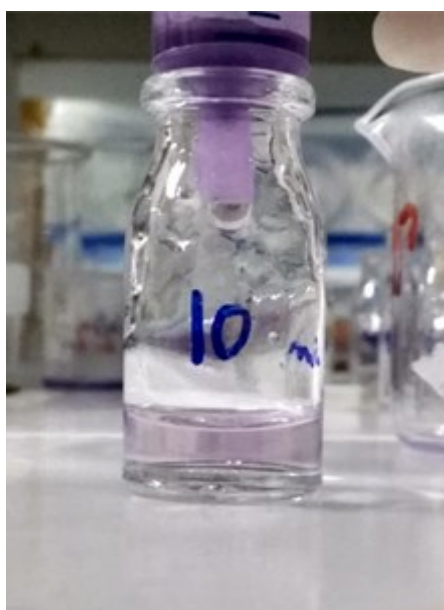
Como a dessorção não foi eficiente em meios ácido e alcalino, significa que a ligação do corante com o adsorvente não envolve troca iônica. Esta afirmação se baseia no fato de que a mudança de pH altera a carga superficial do adsorvente e esta alteração não afetou a dessorção.

No trabalho de Wawrzekiewicz; Bartczak; Jesionowski, (2017) os autores tiveram uma baixa eficiência de regeneração para o corante Direct Blue 71 utilizando os eluentes HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L para um bioadsorvente a base de quitina/lignina, os autores atribuem essa baixa eficiência de regeneração como sendo a quimissorção, dominante no mecanismo de adsorção.

4.5 Estudo de colunas

A remoção de poluentes da água por uma coluna de adsorção é uma técnica atraente porque permite a operação ininterrupta (CHEN *et al.*, 2013). O hidrogel PAMCh2.5M6x foi utilizado para empacotar uma coluna para remover o corante Acid Blue 113 da água por filtração (Figura 25). Foi utilizado uma massa de 30 mg do adsorvente para um volume de 50 mL de solução com 20 mg/L de concentração.

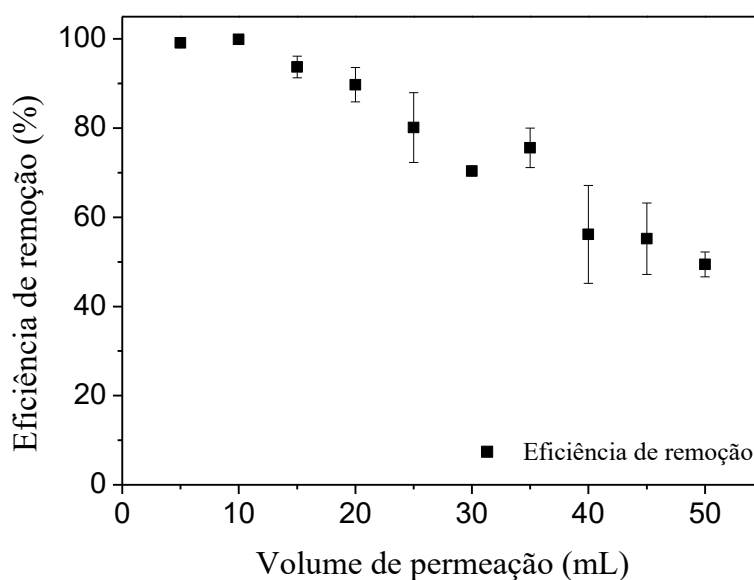
Figura 25 – Coluna utilizada no experimento de adsorção



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 26 mostra a Eficiência de remoção em função do volume do efluente após a passagem pela coluna de adsorção (alíquota de 5 mL), observa-se que a eficiência de remoção nas duas primeiras alíquotas são excelentes indicando uma cinética de adsorção rápida. No entanto, com o aumento do volume de permeação, a eficiência de remoção diminui isto ocorre porque os locais de adsorção presentes no hidrogel estão saturados com corante. Devido ao empacotamento do hidrogel dentro da coluna, alguns sítios de adsorção não estão disponíveis para o processo de adsorção, de modo que a eficiência de remoção diminui com o aumento do volume de permeação. Outro fator a ser considerado é que o processo de adsorção depende da agitação do sistema (CHEN *et al.*, 2013).

Figura 26 – Eficiência de remoção para cada alíquota após a passagem pela coluna de adsorção



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 27 mostra as alíquotas recolhidas após a passagem pela coluna de adsorção, sendo que da esquerda para a direita observa-se um aumento gradativo na coloração das alíquotas indicando uma menor eficiência de remoção em função do aumento do volume de permeação.

Figura 27 – Alíquotas recolhidas após passarem pela coluna de adsorção



Fonte: elaborada pelo autor

Tendo como referência o hidrogel PAMCh2.5M6x, os hidrogéis apresentados neste trabalho são uma boa alternativa para o uso em preenchimento de colunas de adsorção, pois os materiais não intumescem muito na presença de água e as colunas poderiam ser preenchidas com uma maior quantidade de adsorvente, outro fator a ser ressaltado é que em meio ácido favorece a eficiência de remoção assim como o aumento da temperatura e o aumento da força iônica.

5 CONCLUSÃO

É possível obter hidrogéis de acrilamida e quitosana com diferentes teores de quitosana e reticulante MBA por meio de síntese tradicional, sendo também possível obter hidrogéis por meio de síntese assistida por micro-ondas. O tempo de reação via micro-ondas é bem inferior, o rendimento da reação é maior e ocorre maior incorporação de quitosana na estrutura do hidrogel do que a síntese pelo método tradicional.

O grau de intumescimento em água destilada dos hidrogéis é influenciado pela presença da quitosana, rota sintética e tempo de micro-ondas, entretanto a variação no teor de reticulante não interfere no grau de intumescimento.

A eficiência de remoção do corante AB 113 perante os hidrogéis é dependente do teor de quitosana, reticulante e tempo de micro-ondas. A eficiência de remoção para os três hidrogéis de referência sintetizados por diferentes rotas de síntese são similares e em torno de 98 %, sendo necessária uma baixa dosagem do adsorvente para excelente eficiência de remoção, mas os hidrogéis via micro-ondas apresentam uma maior capacidade de adsorção e menor sensibilidade ao efeito do pH.

Um modelo cinético de pseudo segunda ordem descreve o processo de adsorção para os hidrogéis selecionados. O modelo de isoterma de Langmuir é o mais satisfatório para o hidrogel PAMCh2.5M6x, enquanto que para os hidrogéis PAMCh2.5M6xT-120 e PAMCh2.5M6xST-120 o modelo de Freundlich é o mais adequado. Os espectros de FTIR não mostraram diferenças entre os hidrogéis, porém as imagens de MEV mostraram diferenças nas superfícies dos materiais, sendo que a análise de confocal mostrou a distribuição da quitosana por toda a estruturado hidrogel PAMCh2.5M6x. O processo de adsorção para o hidrogel PAMCh2.5M6x mostrou-se espontâneo e os resultados são satisfatórios com o aumento da força iônica e temperatura.

Os hidrogéis obtidos são uma boa alternativa para o uso em preenchimento de colunas de adsorção para o corante AB 113, pois os materiais não intumescem muito na presença de água e as colunas poderiam ser preenchidas com uma maior quantidade de adsorvente.

REFERÊNCIAS

- ADEGOKE, K. A., & BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. **Water Resources and Industry**, 12, 8–24, 2015
- ALBADARIN, A. B., *et al.* Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, 307, 264–272, 2017
- ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, 213(1-4), 251–273, 2010
- ALLAH, M.A.H.D., TAQUI, S.N., SYED, U.T., SYED, A.A. Development of sustainable acid blue 113 dye adsorption system using nutraceutical industrial *Tribulus terrestris* spent, **SN Appl. Sci.** 1, 330, 2019
- ALLEN, S. J.; KOUMANOVA, B. Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 40, 175-192, 2005
- ATTIA, A. A., RASHWAN, W. E., & KHEDR, S. A. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. **Dyes and Pigments**, 69(3), 128–136, 2006
- AZIAM, R., *et al.* Kinetic modeling, equilibrium isotherm and thermodynamic studies on a batch adsorption of anionic dye onto eco-friendly dried *Carpobrotus edulis* plant. **The European Physical Journal Special Topics**, 226(5), 977–992, 2017
- BHATTACHARYYA, R., RAY, S. K., & MANDAL, B. A systematic method of synthesizing composite superabsorbent hydrogels from crosslink copolymer for removal of textile dyes from water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19(4), 1191–1203, 2013
- CARDOSO, N. F., *et al.* Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, 92(4), 1237–1247, 2011
- ÇELEKLI, A., İLGÜN, G., & BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*. **Chemical Engineering Journal**, 191, 228–235, 2012
- CHAARI, I., MOUSSI, B., & JAMOSSI, F. Interactions of the dye, C.I. direct orange 34 with natural clay. **Journal of Alloys and Compounds**, 647, 720–727, 2015
- CHANG, R. & GOLDSBY, K. A. Química. **Editora Mcgraw Hill**, - 11^a Ed, 2013
- CHATTERJEE, S., CHATTERJEE, S., CHATTERJEE, B.P., GUHA, A.K. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.** 299, 146–152, 2007
- CHEN, Y., *et al.* Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. **Journal of Materials Chemistry A**, 1(6), 1992–2001, 2013

- CHENG, W., *et al.* An intelligent gel designed to control the spontaneous combustion of coal: Fire prevention and extinguishing properties. **Fuel**, 210, 826–835, 2017a
- CHENG, W.-M., *et al.* Preparation and swelling properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) composite hydrogels. **e-Polymers**, 17(1), 95-106, 2017b
- CORAZZARI, I., *et al.* Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. **Polymer Degradation and Stability**, 112, 1–9, 2015
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, 97(9), 1061–1085, 2006
- 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**, 33(4), 399–447, 2008
- CUI, G., *et al.* Microwave assisted synthesis and characterization of a ternary flocculant from chitosan, acrylamide and lignin. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 123, 269–275, 2017
- DAŹBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, 93(1-3), 135–224, 2001
- DAI, J., *et al.* Simple method for preparation of chitosan/poly(acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper(II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, 165(1), 240–249, 2010
- DAWOOD, S., SEN, T. Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. **J. Chem. Process Eng**, 1, 1-7, 2014
- DRAGAN, E. S., PERJU, M. M., & DINU, M. V. Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes. **Carbohydrate Polymers**, 88, 270–281, 2012
- EKICI, S., GUNTEKIN, G., SARAYDIN, D. The removal of textile dyes with cross-linked chitosan-poly(acrylamide) adsorbent hydrogels, **Polym.-Plast. Technol.** 50, 1247–1255, 2011
- EL QADA, E. N., ALLEN, S. J., & WALKER, G. M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, 124(1-3), 103–110, 2006
- ELBARBARY, A. M., *et al.* Radiation induced cross-linking of polyacrylamide incorporated low molecular weights natural polymers for possible use in the agricultural applications. **Carbohydrate Polymers**, 176, 19–28, 2017
- EREN, E. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, 166(1), 88–93, 2009
- EREN, Z., & ACAR, F. N. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution:

equilibrium and kinetic studies. **Desalination**, 194(1-3), 1–10, 2006

FREITAS, T. K. F. S., *et al.* Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. **Industrial Crops and Products**, 76, 538–544, 2015

FREUNDLICH, H.M.F. On the adsorption in solution, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 57, 385-471, 1906

GALÁN, J., *et al.* Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, 219, 62–68, 2013

GARG, V., KUMAR, R., & GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. **Dyes and Pigments**, 62(1), 1–10, 2004

GIRI, T. K., VERMA, P., & TRIPATHI, D. K. Grafting of vinyl monomer onto gellan gum using microwave: synthesis and characterization of grafted copolymer. **Advanced Composite Materials**, 24(6), 531–543, 2014

GONÇALVES, J. O., SILVA, K. A., RIOS, E. C., CRISPIM, M. M., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. Chitosan hydrogel scaffold modified with carbon nanotubes and its application for food dyes removal in single and binary aqueous systems. **International Journal of Biological Macromolecules**, 142, 85-93, 2020

GONÇALVES, J. O., SANTOS, J. P., RIOS, E. C., CRISPIM, M. M., DOTTO, G. L., & PINTO, L. A. A. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, 225, 265–270, 2017

GONÇALVES, J. O., SILVA, K. A. DA, RIOS, E. C., CRISPIM, M. M., DOTTO, G. L., & PINTO, L. A. DE A. Single and binary adsorption of food dyes on chitosan/activated carbon hydrogels. **Chemical Engineering & Technology**, 42, 454-464, 2019

GUO, Y., *et al.* Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**, 219, 69–77, 2013

GUPTA, V. K., *et al.* A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. **Journal of Hazardous Materials**, 186(1), 891–901, 2011

GUPTA, V. K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HO, Y. S. & MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34, 451–465, 1999

HUACAI, G., WAN, P., & DENGKE, L. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency. **Carbohydrate Polymers**, 66(3), 372–378, 2006

HUNGER, K. *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.

HUSSAIN, R.; IMAN, M.; MAJI, T. K. Determination of Degree of Deacetylation of Chitosan and Their effect on the Release Behavior of Essential Oil from Chitosan and Chitosan-Gelatin Complex Microcapsules. **International Journal of Advanced Engineering Applications**, Vol.2, 4-12, 2013

IRANI, M., ISMAIL, H., & AHMAD, Z. Preparation and properties of linear low-density polyethylene-g-poly(acrylic acid)/organo-montmorillonite superabsorbent hydrogel composites. **Polymer Testing**, 32, 502–512, 2013

JAIN, S. N., & GOGATE, P. R. Acid Blue 113 removal from aqueous solution using novel biosorbent based on NaOH treated and surfactant modified fallen leaves of *Prunus Dulcis*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5(4), 3384–3394, 2017

JOSEPHINE, G. A. S. *et al.* Nanocrystalline semiconductor doped rare earth oxide for the photocatalytic degradation studies on Acid Blue 113 : A di-azo compound under UV slurry photoreactor. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 67–72, 2015.

KAPPE, C. O., DALLINGER, D., MURPHREE, S. S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists : Strategies, Instruments, and Protocols*, Wiley, 2009

KARMAKAR, M., *et al.* Fabrication of semisynthetic collagenic materials for mere/synergistic adsorption: A model approach of determining dye allocation by systematic characterization and optimization. **International Journal of Biological Macromolecules**, 102, 438–456, 2017

KAUR, S., JINDAL, R., & BHATIA, K. J. Synthesis and RSM-CCD optimization of microwave-induced green interpenetrating network hydrogel adsorbent based on gum copal for selective removal of malachite green from waste water. **Polymer Engineering and Science**, 5, 1–11, 2018

KENNEDY, J. R. M., KENT, K. E., & BROWN, J. R. Rheology of dispersions of xanthan gum, locust bean gum and mixed biopolymer gel with silicon dioxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, 48, 347–353, 2015

KESKIN, N. O. S.; CELEBIOGLU, A.; UYAR, T.; TEKINAY, T. Microalgae immobilized by nanofibrous web for removal of reactive dyes from wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 5802-5809, 2015

KHAN, M., & LO, I. M. C. A holistic review of hydrogel applications in the adsorptive removal of aqueous pollutants: Recent progress, challenges, and perspectives. **Water Research**, 106, 259–271, 2016

KRISHNAN, J., *et al.* Effect of pH, inoculum dose and initial dye concentration on the removal of azo dye mixture under aerobic conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 119, 16–27, 2017

KUMAR, A. S. K., *et al.* Microwave assisted preparation of n-butylacrylate grafted chitosan

and its application for Cr (VI) adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, 66, 135–143, 2014

KUMAR, P. S., *et al.* Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, 261(1-2), 52–60, 2010

KUMARI, H. J., *et al.* An efficient removal of crystal violet dye from waste water by adsorption onto TLAC/Chitosan composite: A novel low cost adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, 96, 324–333, 2017

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, 24, 1-39, 1898

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 38, 2221-2295, 1916

LAZARIDIS, N. K., *et al.* Chitosan Derivatives as Biosorbents for Basic Dyes. **Langmuir**, 23(14), 7634–7643, 2007

LEE, L. Y., *et al.* Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe *Cucumis sativus* peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue. **Journal of Cleaner Production**, 113, 194–203, 2016

LEE, L. Y., *et al.* Evaluation of *Abelmoschus esculentus* (lady's finger) seed as a novel biosorbent for the removal of Acid Blue 113 dye from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, 94, 329–338, 2015

LI, A., *et al.* An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion. **Carbohydrate Polymers**, 148, 272–280, 2016

LI, C., *et al.* Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, 106, 768–774, 2018

LI, H.; ZHANG, R.; TANG, L.; ZHANG, J.; MAO, Z. In vivo and in vitro decolorization of synthetic dyes by laccase from solid state fermentation with *Trametes* sp. SYBC-L4. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, p. 2597-2605, 2014.

LI, J. *et al.* Adsorption of reactive red 136 onto chitosan/montmorillonite intercalated composite from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 167, p. 9–22, 2019

LI, S., *et al.* Facile preparation of poly(acrylic acid–acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution. **Desalination**, 280 (1-3), 95–102, 2011

LIN, L.Y. Discussion on application of advanced oxidation technology in printing and dyeing wastewater treatment. **Liaoning. Chem. Ind**, 1–6, 2014

LIU, L. *et al.*, Removal of methyl blue by magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles prepared via the novel solution combustion process. **Advanced Science, Engineering and Medicine**, 8, 188–

195, 2016

LIU, Y., ZHENG, Y., & WANG, A. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. **Journal of Environmental Sciences**, 22(4), 486–493, 2010

LOU, T., *et al.* Synthesis of a terpolymer based on chitosan and lignin as an effective flocculant for dye removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 537, 149–154, 2018

MA, J., *et al.* Efficient Removal of Heavy Metal Ions with An EDTA Functionalized Chitosan/Polyacrylamide Double Network Hydrogel. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 5(1), 843–851, 2016

MAGALHÃES, A. S. G., *et al.* Superabsorbent hydrogel composite with minerals aimed at water sustainability. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 24, 304–313, 2013

MAHMOUD, M. E., ABOU ALI, S. A. A., & ELWESHAYH, S. M. T. Microwave functionalization of titanium oxide nanoparticles with chitosan nanolayer for instantaneous microwave sorption of Cu(II) and Cd(II) from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, 111, 393–399, 2018

MAITI, M., *et al.* Synthesis of graft copolymers of binary vinyl monomer mixtures onto acetylated *Saccharum spontaneum* L and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, 121(4), 2060–2071, 2011

MAITY, J., & RAY, S. K. Enhanced adsorption of methyl violet and congo red by using semi and full IPN of polymethacrylic acid and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, 104, 8–16, 2014

MAKHADO, E., *et al.* Fast microwave-assisted green synthesis of xanthan gum grafted acrylic acid for enhanced methylene blue dye removal from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, 176, 315–326, 2017

MAKHADO, E., *et al.* Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly(acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 513, 700–714, 2018

MAKHADO, E., PANDEY, S., & RAMONTJA, J. Microwave assisted synthesis of xanthan gum-cl-poly (acrylic acid) based-reduced graphene oxide hydrogel composite for adsorption of methylene blue and methyl violet from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, 119, 255–269, 2018

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., KUMAR, G. V. A., & MISHRA, I. M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 278, 175–187, 2006

MANDAL, B., & RAY, S. K. Swelling, diffusion, network parameters and adsorption properties of IPN hydrogel of chitosan and acrylic copolymer. **Materials Science and**

Engineering: C, 44, 132–143, 2014

MISHRA, S., RANI, G. U., & SEN, G. Microwave initiated synthesis and application of polyacrylic acid grafted carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 87(3), 2255–2262, 2012

MITTAL, H., MAITY, A., & RAY, S. S. Effective removal of cationic dyes from aqueous solution using gum ghatti-based biodegradable hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, 79, 8–20, 2015a

MITTAL, H., MAITY, A., & RAY, S. S. Gum ghatti and poly(acrylamide-co-acrylic acid) based biodegradable hydrogel-evaluation of the flocculation and adsorption properties. **Polymer Degradation and Stability**, 120, 42–52, 2015b

MOHAMMED, N., *et al.* Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. **Carbohydrate Polymers**, 136, 1194–1202, 2016

MOKHTAR, A., ABDELKRIM, S., DJELAD, A., SARDI, A., BOUKOUSSA, B., SASSI, M., & BENGUEDDACH, A. Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads. **Carbohydrate Polymers**, 229, 115399, 2020

MOURA, D. C. DE, *et al.* Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂ - nanotubes decorated with PbO₂ as anode. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, 5, 13–20, 2016

MOUSAVI, S. H., SHOKOOFEHPOOR, F., & MOHAMMADI, A. Synthesis and characterization of γ -CD-modified TiO₂ nanoparticles and its adsorption performance for different types of organic dyes. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 64, 135-149, 2019

MUKHOPADHYAY, P., *et al.* pH sensitive N-succinyl chitosan grafted polyacrylamide hydrogel for oral insulin delivery. **Carbohydrate Polymers**, 112, 627–637, 2014

NAGARPITA, M. V., *et al.* Synthesis and swelling characteristics of chitosan and CMC grafted sodium acrylate-co-acrylamide using modified nanoclay and examining its efficacy for removal of dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, 102, 1226–1240, 2017

NAKHJIRI, M. T., MARANDI, G. B., & KURDTABAR, M. Poly(AA-co-VPA) hydrogel cross-linked with N -maleyl chitosan as dye adsorbent: Isotherms, kinetics and thermodynamic investigation. **International Journal of Biological Macromolecules**, 117, 152–166, 2018

NGAH, W. S. W., TEONG, L. C., & HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, 83(4), 1446–1456, 2011

NGULUBE, T., *et al.* An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, 191, 35–57, 2017

OZAY, O., *et al.* Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water Research**, 43(17), 4403–4411, 2009

PANIC, V. V., *et al.* Poly(methacrylic acid) based hydrogels as sorbents for removal of cationic dye basic yellow 28: Kinetics, equilibrium study and image analysis. **Chemical Engineering Journal**, 217, 192–204, 2013

PANSWAD, T., TECHOVANICH, A., & ANOTAI, J. Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic+anaerobic/aerobic SBR activated sludge processes. **Water Science and Technology**, 43(2), 355–362, 2001

PARK, R. D., *et al.* Adsorption of toluidine blue O onto chitosan. **Agricultural Chemistry and Biotechnology**, 38, 447–5, 1995

PAULETTO, P. S., GONÇALVES, J. O., PINTO, L. A. A., DOTTO, G. L., & SALAU, N. P. G. Single and competitive dye adsorption onto chitosan-based hybrid hydrogels using artificial neural network modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, 560, 722–729, 2020

PEHLIVAN, E., & CETIN, S. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV–visible spectrophotometer. **Journal of Hazardous Materials**, 163(1), 448–453, 2009

PELLÁ, M. C. G., *et al.* Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, 196, 233–245, 2018

PEYDAYESH, M., & RAHBAR-KELISHAMI, A. Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 21, 1014–1019, 2015

PICCIN, J. S., *et al.* Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, 95(1), 16–20, 2009

PUJANA, M. A., *et al.* Biodegradable chitosan nanogels crosslinked with genipin. **Carbohydrate Polymers**, 94(2), 836–842, 2013

PURKAIT, M. K., DASGUPTA, S., & DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. **Journal of Environmental Management**, 76(2), 135–142, 2005

REDDY, B. V. & RAO, G. R. Vibrational spectra and modified valence force field for N,N'-methylenebisacrylamide. **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, 46, 611–616, 2008

REDDY, D. H. K., & LEE, S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 201–202, 68–93, 2013

RIVA, R., *et al.* Chitosan and Chitosan Derivatives in Drug Delivery and Tissue Engineering. **Advance Polymer Science**, 19–44, 2011

ROBINSON, T., *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, 77(3), 247–255, 2001

RODRIGUES, F. H. A.; BRITO, C. W. DE Q.; FERNANDES, M. V. S.; SILVA, L. R. D. RICARDO, N. M. P. S. FEITOSA, J. P. A. Síntese e caracterização de hidrogéis compósitos a partir de copolímeros acrilamida-acrilato e caulim: efeito da constituição de diferentes caulins do nordeste brasileiro. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 40-45, 2013.

RODRÍGUEZ, D. E., *et al.* Synthesis and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(acrylamide) and poly(γ -glutamic acid). **Materials Letters**, 60(11), 1390–1393, 2006

RUDZINSKI, W. *et al.* Hydrogels as controlled release devices in agriculture. **Designed Monomers and Polymers**, v. 5, p. 39-65, 2002

SADEGHI, S., MOGHADDAM, A. Z., & MASSINAEI, M. Novel tunable composites based on bentonite and modified tragacanth gum for removal of acid dyes from aqueous solutions. **Royal Society of Chemistry Advances**, 5(69), 55731–55745, 2015

SAID, M., *et al.* Environmentally Friendly Chitosan-g-poly(acrylic acid-co acrylamide)/Ground Basalt Superabsorbent Composite for Agricultural Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, 26(9), 3937–3948, 2018

SAIFUDDIN, N., YASUMIRA, A.A.N. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide molecularly imprinted polymer (MIP) for selective extraction of antioxidants, **E-J. Chem**, 7, 1362 - 1374, 2010

SALLEH, M. A. M., *et al.* Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, 280(1-3), 1–13, 2011

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, 25, 660-667, 2002

SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., & SUBBURAAM, C. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of Hazardous Materials**, 136(3), 800–808, 2006

SHAMRAIZ, U., HUSSAIN, R. A., BADSHAH, A., RAZA, B., & SABA, S. Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from Water. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, 159, 33–41, 2016

SHARMA, K., *et al.* Synthesis and properties of poly(acrylamide-aniline)-grafted gum ghatti based nanospikes. **Royal Society of Chemistry Advances**, 3, 25830–25839, 2013

SHI, Y., *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution by sorption on lignocellulose-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite three-dimensional cross-linked polymeric network hydrogels. **Polymer Bulletin**, 70(4), 1163–1179, 2013

SHIRZAD-SIBONI, M., *et al.* Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**,

20(4), 1432–1437, 2014

SINGH, B. K., & RAWAT, N. S. Comparative sorption kinetic studies of phenolic compounds on fly ash and impregnated fly ash. **Journal of Chemical Technology AND Biotechnology**, 61(1), 57–65, 1994

SINGH, V., & TRIPATHI, D. N. Microwave promoted grafting of acrylonitrile onto *Cassia siamea* seed gum. **Journal of Applied Polymer Science**, 101, 2384–2390, 2005

SINGH, V., *et al.* Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide. **Polymer**, 47(1), 254–260, 2006

SINGH, V., KUMAR, P., & SANGHI, R. Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides – A review. **Progress in Polymer Science**, 37(2), 340–364, 2012

SINGH, V., SHARMA, A. K., & SANGHI, R. Poly(acrylamide) functionalized chitosan: An efficient adsorbent for azo dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, 166(1), 327–335, 2009

SOARES, P. A. G., *et al.* Development and characterization of hydrogels based on natural polysaccharides: Policaju and chitosan. **Materials Science and Engineering: C**, 42, 219–226, 2014

SONG, L., *et al.* Temperature- and pH-Sensitive Nanocomposite Gels with Semi-Interpenetrating Organic/Inorganic Networks. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 209(15), 1564–1575, 2008

SOSNIK, A., GOTELLI, G., & ABRAHAM, G. A. Microwave-assisted polymer synthesis (MAPS) as a tool in biomaterials science: How new and how powerful. **Progress in Polymer Science**, 36(8), 1050–1078, 2011

SUN, X.F., *et al.* Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, 118, 16–23, 2015

TAHIRA, I., ASLAM, Z., ABBAS, A., MONIM-UL-MEHBOOB, M., ALI, S., ASGHAR, A. Adsorptive removal of acidic dye onto grafted chitosan: a plausible grafting and adsorption mechanism, **Int. J. Biol. Macromol.** 136, 1209 – 1218, 2019

THOMBARE, N., *et al.* Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications. **Carbohydrate Polymers**, 185, 169–178, 2018

TRAVLOU, N. A., *et al.* Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. **Chemical Engineering Journal**, 217, 256–265, 2013

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**, 286(1), 90–100, 2005

- VAGHANI, S. S., PATEL, M. M., & SATISH, C. S. Synthesis and characterization of pH-sensitive hydrogel composed of carboxymethyl chitosan for colon targeted delivery of ornidazole. **Carbohydrate Research**, 347(1), 76–82, 2012
- VAKILI, M., *et al.* Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, 113, 115–130, 2014
- VARAPRASAD, K., *et al.* Nano-hydroxyapatite polymeric hydrogels for dye removal. **RSC Advances**, 8(32), 18118–18127, 2018
- WANG, J., WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. **J. Environ. Manag.** 182, 620–640, 2016
- 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**, 80, 1028–1036, 2010
- WANG, X., *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of methyl blue using MCM-41-Fe/Al supported Mn oxides. **RSC Advances**, 6(31), 26155–26162, 2016b
- WANG, X., *et al.* Protein-Directed Synthesis of Bifunctional Adsorbent-Catalytic Hemin-Graphene Nanosheets for Highly Efficient Removal of Dye Pollutants via Synergistic Adsorption and Degradation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 9(1), 684–692, 2016a
- WAWRZKIEWICZ, M. Anion-Exchange Resins for C.I. Direct Blue 71 Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters: Effects of Basicity and Matrix Composition and Structure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 53(29), 11838–11849, 2014
- WAWRZKIEWICZ, M., BARTCZAK, P., & JESIONOWSKI, T. Enhanced removal of hazardous dye from aqueous solutions and real textile wastewater using bifunctional chitin/lignin biosorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, 99, 754–764, 2017
- WEBER, T. W., & CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbents. **AIChE Journal**, 20(2), 228–238, 1974
- WONG, Y.C., SZETO, Y.S., CHEUNG, W.H., MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan, **Langmuir**. 19, 7888 – 7894, 2003
- XING, J., *et al.* Preparation of micro-nanofibrous chitosan sponges with ternary solvents for dye adsorption. **Carbohydrate Polymers**, 198, 69–75, 2018
- XU, B., *et al.* Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) grafted magnetic chitosan microspheres: Preparation, characterization and dye adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, 112, 648–655, 2018
- XU, J., *et al.* Design and characterization of antitumor drug paclitaxel-loaded chitosan nanoparticles by W/O emulsions. **International Journal of Biological Macromolecules**, 50(2), 438–443, 2012

YAGUB, M. T., *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 209, 172–184, 2014

YU, P., *et al.* Self-Assembled Sponge-like Chitosan/Reduced Graphene Oxide/Montmorillonite Composite Hydrogels without Cross-Linking of Chitosan for Effective Cr(VI) Sorption. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 5(2), 1557–1566, 2017b

YU, S., *et al.* A novel pH-induced thermosensitive hydrogel composed of carboxymethyl chitosan and poloxamer cross-linked by glutaraldehyde for ophthalmic drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, 155, 208–217, 2017a

ZHANG, Q., *et al.* Removal of crystal violet by clay/PNIPAm nanocomposite hydrogels with various clay contents. **Applied Clay Science**, 90, 1–5, 2014

ZHANG, X., *et al.* Self-assembled three-dimensional graphene-based materials for dye adsorption and catalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, 3(18), 10031–10037, 2015

ZHAO, S-P., *et al.* pH- and thermo-sensitive semi-IPN hydrogels composed of chitosan, N-isopropylacrylamide, and poly(ethylene glycol)-co-poly(ϵ -caprolactone) macromer for drug delivery. **Polymer Bulletin**, 66(8), 1075–1087, 2010

ZHOU, C., & WU, Q. A novel polyacrylamide nanocomposite hydrogel reinforced with natural chitosan nanofibers. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 84(1), 155–162, 2011

ZHOU, J., *et al.* Preparation and characterization of nano-TiO₂/chitosan/poly(N-isopropylacrylamide) composite hydrogel and its application for removal of ionic dyes. **Separation and Purification Technology**, 176, 193–199, 2017

ZHU, C., XIA, Y., ZAI, Y., DAI, Y., LIU, X., BIAN, J., ... LI, G. Adsorption and desorption behaviors of HPEI and thermoresponsive HPEI based gels on anionic and cationic dyes. **Chemical Engineering Journal**, 369, 863–873, 2019

ZHU, M., *et al.* High tensibility and pH-responsive swelling of nanocomposite hydrogels containing the positively chargeable 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate monomer. **Reactive and Functional Polymers**, 70(5), 267–271, 2010

ZLOTORZYNSKI, A. The Application of Microwave Radiation to Analytical and Environmental Chemistry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 25(1), 43–76, 1995