

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO ALGINATO/QUARTZITO COM POTENCIAL ADSORVENTE PARA CORANTES

Manuela Moura Amorim, Amanda Vargas dos Passos, Nathália Tavares Vieira, Joyce de Almeida Carminati, Lucas Destefani Paquini, Demetrius Profeti e Luciene Paula Roberto Profeti.

¹Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, manuamorm94@gmail.com, amandavargas516@gmail.com, ntavaresv@gmail.com, joyceacarminati@gmail.com, lucasdestefanip@hotmail.com, demetrius.profeti@ufes.br, luciene.profeti@ufes.br.

Resumo

O reaproveitamento de resíduos industriais e o uso de biopolímeros vêm se destacando como alternativas sustentáveis no tratamento de efluentes. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar um compósito de alginato/quartzito (CaAQ) visando seu potencial como material adsorvente. O compósito foi analisado por técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análises termogravimétricas (TGA/DTG). Os resultados indicaram que o CaAQ apresenta superfície rugosa e porosa, combinação da rigidez do quartzito com a morfologia porosa do alginato, preservação dos grupos funcionais de ambos os materiais e maior estabilidade térmica em comparação ao alginato de cálcio (CaA) puro. Essas características sugerem que o compósito possui sítios ativos abundantes, boa robustez estrutural e potencial para aplicação em adsorção de corantes em soluções aquosas, oferecendo uma alternativa promissora e sustentável para tratamentos ambientais.

Palavras-chave: Adsorção. Resíduos. Biopolímeros. Tratamento de efluentes.

Área do Conhecimento: Engenharias. Engenharia Química.

Introdução

A crescente poluição de águas por corantes e metais tóxicos tem impulsionado a busca por adsorventes eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis. Nesse contexto, biopolímeros naturais como o alginato, extraído de algas marrons, apresentam propriedades hidrofílicas, biocompatíveis e não tóxicas, sendo capazes de formar hidrogéis tridimensionais através da interação com cátions divalentes (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), o que favorece a adsorção de contaminantes em soluções aquosas (Hassan; Abdel-Mohsen; Fouda, 2014; Edathil; Pal; Banat, 2018; Sivakumar; Lee, 2022). A versatilidade do alginato o torna uma matéria-prima promissora para a síntese de adsorventes sustentáveis e biodegradáveis, capazes de remover corantes (Othman *et al.*, 2020).

Materiais inorgânicos à base de sílica, incluindo sílica gel, aerogéis e quartzito, possuem elevada área superficial, porosidade, estabilidade química e baixa toxicidade, sendo amplamente utilizados como adsorventes (Pagliaro, 2009; Yuan *et al.*, 2019; Asmussen *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2021). Entre os materiais silicáticos possíveis de serem utilizados, o quartzito, rocha metamórfica rica em dióxido de silício (80–95% SiO_2) que gera grandes volumes de resíduos durante a extração - cerca 92% do material extraído causando impactos ambientais - surge como material alternativo. Devido à sua alta dureza, resistência química e estrutura granular, o quartzito apresenta potencial para ser reaproveitado como adsorvente na remoção de corantes em efluentes, contribuindo para a economia e para o desenvolvimento de tecnologias ambientais eficientes e acessíveis (Hussain Amin; Khan, 2020; Donkadokula *et al.*, 2020; Pan *et al.*, 2022; Martins; Peixoto; Mendes, 2023).

A combinação de biopolímeros e materiais inorgânicos tem se mostrado uma estratégia eficaz para a produção de compósitos com propriedades sinérgicas, como maior estabilidade mecânica, resistência térmica e disponibilidade de sítios ativos para adsorção (Lee; Yoo, 2016; Coura; Profeti; Profeti, 2020;

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Heybet *et al.*, 2021). Compósitos de alginato com quartzito podem superar limitações dos biopolímeros isolados, permitindo a remoção eficiente de corantes de efluentes (Khademian *et al.*, 2020; Cui *et al.*, 2021).

Diante disso, o presente trabalho propõe investigar o potencial do compósito CaAQ como adsorvente para corantes em soluções aquosas. A abordagem busca unir sustentabilidade e eficiência, aproveitando resíduos industriais de rochas ornamentais e explorando as propriedades físico-químicas do alginato, oferecendo uma alternativa promissora para o tratamento de águas residuais.

Metodologia

As amostras de resíduos de quartzito foram coletadas em uma indústria de mármore e granitos em Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil. O material foi filtrado, lavado com água de osmose reversa e seco a 105 °C por 24 h. Em seguida, 65 g de quartzito foram tratados com 300 mL de NaOH 25% (m/V) em sistema fechado à temperatura ambiente por 72 h. Após esse período, as amostras foram filtradas a vácuo e lavadas até que o pH atingisse aproximadamente 5,5.

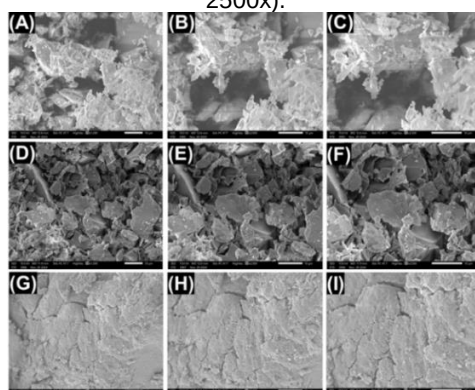
O alginato de cálcio (CaA) foi sintetizado dissolvendo 3,20 g de alginato de sódio (NaA) em 160 mL de água de osmose sob agitação magnética, seguido da adição gota a gota em 800 mL de solução de CaCl_2 (16,01 g). As esferas formadas permaneceram 15 min em agitação antes de serem filtradas e lavadas a vácuo. Para o compósito CaAQ, 8 g de quartzito foram incorporados à solução de alginato antes da adição à solução de CaCl_2 , formando esferas do compósito que foram igualmente filtradas e lavadas a vácuo.

As caracterizações incluíram análise morfológica e composição elementar por MEV/EDS (JSM-IT200), após metalização das amostras por *gold sputtering* (Quorum 150R ES). Identificação de grupos funcionais por FTIR conduzida por ATR, no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . (4000–600 cm^{-1}) e avaliação da estabilidade térmica por TGA/DTG (30–900 °C, atmosfera de nitrogênio).

Resultados

As caracterizações morfológicas, químicas, estruturais e térmicas do quartzito, do CaA e do compósito CaAQ foram realizadas com o objetivo de avaliar como a incorporação do quartzito altera as propriedades do biopolímero. A análise por MEV revelou diferenças significativas entre os materiais, quartzito (Figura 1 A, B, C) apresentou estrutura aleatória, com partículas de formatos agudos e superfícies irregulares, características de sua estrutura cristalina. O CaA (Figura 1 D, E, F) exibiu morfologia escamosa e porosa, com textura rugosa e cavidades que indicam elevada área superficial. O compósito CaAQ (Figura 1 G, H, I), exibiu uma superfície formada por aglomerados delgados e lamelas distribuídas sobre uma estrutura rígida, combinando a rigidez do quartzito com a porosidade e recobrimento do CaA.

Figura 1 – Análise de MEV evidenciando a morfologia superficial das amostras: quartzito (A: 1500x, B: 2000x, C: 2500x); CaA (D: 1500x, E: 2000x, F: 2500x) e do composto CaAQ (G: 1500x, H: 2000x, I: 2500x).



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A análise de composição química por EDS revelou que o quartzito é composto principalmente por oxigênio e silício, com pequenas quantidades de alumínio e potássio, enquanto o CaA foi composto principalmente de oxigênio e cálcio, com pequenas quantidades de carbono, sódio e cloro. No composto CaAQ, apresentou oxigênio e silício predominantes, além de cálcio proveniente do CaA, como pode ser observado na Tabela 1.

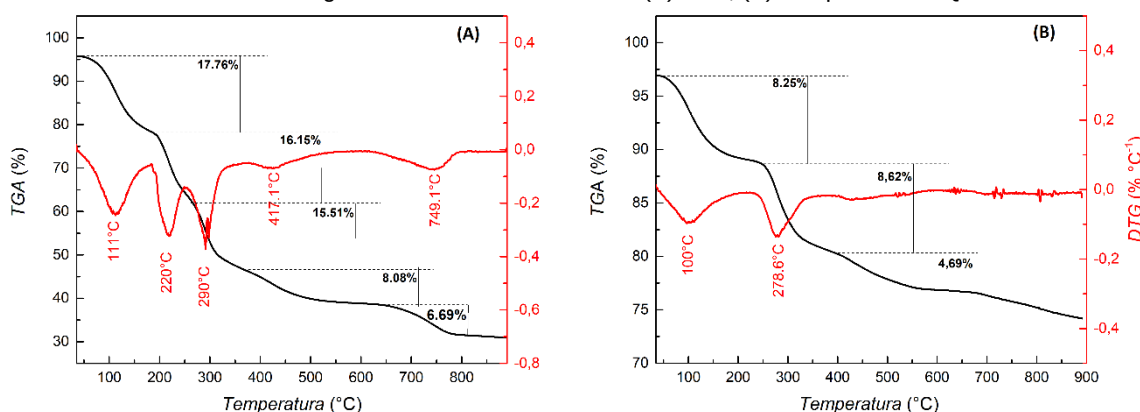
Tabela 1 - Análise elementar dos materiais: quartzito, composto CaAQ, CaA obtidos pela análise de EDS.

Elemento Químico	% m m ⁻¹ Quartzito	% m m ⁻¹ CaAQ	% m m ⁻¹ CaA
Alumínio (Al)	0,77 ± 0,05	1,74 ± 0,13	-
Cálcio (Ca)	-	8,27 ± 0,43	30,49 ± 0,62
Carbono (C)	-	3,27 ± 0,15	7,27 ± 0,14
Cloro (Cl)	-	5,97 ± 0,26	19,80 ± 0,36
Oxigênio (O)	40,73 ± 0,20	30,89 ± 0,36	41,50 ± 0,43
Potássio (K)	0,81 ± 0,08	1,01 ± 0,24	-
Silício (Si)	57,70 ± 0,30	48,86 ± 0,52	-
Sódio (Na)	-	-	0,95 ± 0,14

Fonte: Elaborado pela própria autora.

A análise térmica TGA/DTG revelou que CaA (Figura 2 A) apresentou perda de massa inicial de 17,76% entre 30 e 200 °C, seguida de degradação da estrutura orgânica entre 200 e 400 °C e perda gradual acima de 400 °C. Enquanto, o composto CaAQ (Figura 2 B) apresentou menor perda inicial (8,25%), degradação foi mais moderada e maior resistência térmica, indicando efeito estabilizador do quartzito sobre a matriz polimérica.

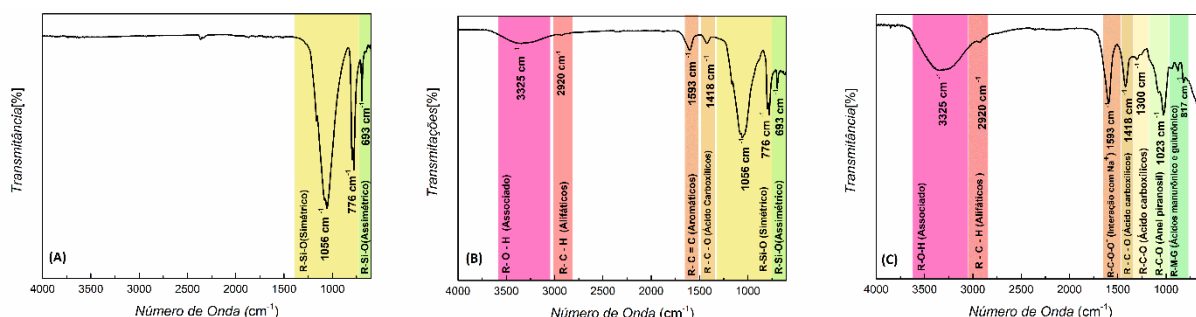
Figura 2 – Análise TGA e DTG: (A) CaA; (B) composto CaAQ.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Os espectros de FTIR demonstram que o quartzito (Figura 3 A) apresentou bandas em 1056 e 776 cm⁻¹, Si–O (simétrico) e 693 cm⁻¹ (Si–O assimétrico) (Pavia *et al.*, 2010; Silverstein & Bassler, 1962). O composto CaAQ (Figura 3 C) manteve todas as bandas do quartzito e do CaA, evidenciando a preservação das funcionalidades estruturais e o deslocamento das bandas de carboxilato devido à substituição de Na⁺ por Ca²⁺. O CaA (Figura 3 B) apresentou bandas em 3325 cm⁻¹ (O–H), 2920 cm⁻¹ (C–H alifático), 1593 cm⁻¹ (carboxilato), 1418 e 1300 cm⁻¹ (C–O de ácidos carboxílicos) e 1023 cm⁻¹ (C–O do anel piranosil) com pico em 817 cm⁻¹ relacionado a ácidos manurônico e gulurônico (Daemi & Barikani, 2012; Larosa *et al.*, 2018).

Figura 3: Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier proveniente da análise dos materiais: (A) quartzito; (B) CaAQ; (C) CaA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Discussão

A heterogeneidade do quartzito, evidenciada nas micrografias de MEV (Figura 1 A, B, C), contribui para aumentar a área superficial do material, enquanto a morfologia escamosa e porosa do CaA (Figura 1 D, E, F) amplia os sítios ativos disponíveis para adsorção de contaminantes. No compósito CaAQ, a combinação da rigidez do quartzito com a porosidade do CaA gera uma estrutura híbrida que pode potencializar a retenção de contaminantes. Estas características indicam que a integração de biopolímeros com quartzito melhora tanto a estabilidade mecânica quanto pode favorecer a adsorção de corantes, como já demonstrado em estudos anteriores (Coura, Profeti; Profeti, 2020; Chaima *et al.*, 2024). A análise de EDS (Tabela 1) confirmou a presença de cálcio no compósito, evidenciando a integração eficiente do CaA à estrutura silicosa do quartzito. Esta incorporação cria sítios ativos adicionais, aumentando a afinidade do material por corantes catiônicos.

A maior estabilidade térmica observada no compósito (Figura 2), com perda de massa inicial reduzida e degradação mais uniforme em relação ao CaA puro, indica que o quartzito atua como suporte, aumentando a resistência do material a temperaturas elevadas. Esse comportamento confere robustez ao material, o que é particularmente relevante para aplicações que envolvem regeneração térmica ou operação sob condições ambientais mais severas (Ye *et al.*, 2008; Chaima *et al.*, 2024).

Além disso, a preservação das bandas de FTIR (Figura 3 B) indica que a incorporação do quartzito no CaA não comprometeu suas características funcionais, mantendo potenciais sítios ativos para adsorção, enquanto os deslocamentos das vibrações de carboxilatos e hidroxilas sugerem formação de interações entre Ca^{2+} e grupos poliméricos, reforçando a estabilidade estrutural e potencial adsorvente do compósito (Mandal *et al.*, 2012; Daemi; Barikani, 2012; Fabryanty *et al.*, 2017; Larosa *et al.*, 2018; Allahkarami *et al.*, 2023).

Em conjunto, os resultados morfológicos, composicionais, estruturais e térmicos demonstram que o compósito CaAQ apresenta características superiores aos materiais individuais, combinando alta área superficial, abundância de sítios ativos, funcionalidades químicas preservadas e maior estabilidade térmica. Esses fatores tornam o compósito um candidato promissor para a remoção de corantes de soluções aquosas, reforçando seu potencial em aplicações ambientais e industriais.

Conclusão

As análises morfológicas, químicas e estruturais indicaram que a incorporação do quartzito ao CaA resultou em um material com superfície rugosa e porosa, combinando a rigidez do mineral com a morfologia escamosa do biopolímero, favorecendo a exposição de sítios ativos para adsorção. A composição química do compósito, confirmada por EDS, revelou a integração eficiente do CaA ao quartzito, enquanto o FTIR mostrou que os grupos funcionais essenciais foram preservados, sugerindo estabilidade estrutural e potencial para interações com moléculas em solução. As análises térmicas TGA/DTG indicaram maior resistência do compósito em relação ao CaA puro, com perda de massa

inicial reduzida e degradação mais gradual, evidenciando robustez térmica adequada para aplicações ambientais e industriais.

Em conjunto, os resultados demonstram que o compósito CaAQ apresenta alta área superficial, sítios ativos abundantes, preservação de funcionalidades químicas e estabilidade térmica aprimorada, indicando seu potencial como material adsorvente e sua relevância para futuras aplicações em remoção de contaminantes.

Referências

ALLAHKARAMI, E.; ALLAHKARAMI, E.; AZADMEHR, A. Enhancing the efficiency of ni (ii), cd (ii), and cu (ii) adsorption from aqueous solution using schist/alginate composite: batch and continuous studies. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, Springer, v. 30, n. 48, p. 105504–105521, 2023.

ASMUSSEN, R. M.; MATYAŠ, J.; QAFOKU, N. P.; KRUGER, A. A. Silver-functionalized sílica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments. **J. Hazard. Mater.**, Elsevier, v. 379, p. 119364, 2019.

CHAIMA, H.; EDDINE, B. C.; FAOUZIA, B.; RANA, H.; SALAH, B. A.; GIL, A.; IMENE, B.-A.; FERHAT, D.; RIADH, B.; MOKHTAR, B. Adsorptive removal of cationic dye from aqueous solutions using activated carbon prepared from crataegus monogyna/sodium alginate/polyaniline composite beads: Experimental study and molecular dynamic simulation. **J. Mol. Liq.**, Elsevier, v. 408, p. 125372, 2024.

CHEN, K.; FENG, Q.; MA, D.; HUANG, X. Hydroxyl modification of silica aerogel: an effective adsorbent for cationic and anionic dyes. **Colloids Surf. A: Physicochem Eng. Asp.**, Elsevier, v. 616, p. 126331, 2021.

COURA, J. C.; PROFETI, D.; PROFETI, L. P. R. Eco-friendly chitosan/quartzite composite as adsorbent for dye removal. **Mater. Chem. Phys.**, Elsevier, v. 256, p. 123711, 2020.

DAEMI, H.; BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. **Scientia Iranica**, Elsevier, v. 19, n. 6, p. 2023–2028, 2012.

DONKADOKULA, N. Y.; KOLA, A. K.; NAZ, I.; SAROJ, D. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. **RESB**, Springer, v. 19, p. 543–560, 2020.

EDATHIL, A. A.; PAL, P.; BANAT, F. Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solutions. **Appl. Clay Sci.**, Elsevier, v. 156, p. 213–223, 2018.

FABRYANTY, R.; VALENCIA, C.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; KURNIAWAN, A.; JU, Y.-H.; ISMADJI, S. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite–alginate composite. **J. Environ. Chem. Eng.**, Elsevier, v. 5, n. 6, p. 5677–5687, 2017.

HASSAN, A.; ABDEL-MOHSEN, A.; FOUUDA, M. M. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydr. Polym.**, Elsevier, v. 102, p. 192–198, 2014.

HUSSAIN, S.; AMIN, N. ul; KHAN, S. A. Quartzite an efficient adsorbent for the removal of anionic and cationic dyes from aqueous solutions. **Arab. J. Chem.**, Elsevier, v. 13, n. 3, p. 4731–4740, 2020.

HEYBET, E. N.; UGRASKAN, V.; ISIK, B.; YAZICI, O. Adsorption of methylene blue dye on sodium alginate/polypyrrole nanotube composites. **Int. J. Biol. Macromol.**, Elsevier, v. 193, p. 88–99, 2021.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

KHADEMIAN, E.; SALEHI, E.; SANAEPPUR, H.; GALIANO, F.; FIGOLI, A. A systematic review on carbohydrate biopolymers for adsorptive remediation of copper ions from aqueous environments-part a: Classification and modification strategies. **Sci. Total Environ.**, Elsevier, v. 738, p. 139829, 2020.

LAROSA, C.; SALERNO, M.; LIMA, J. S. de; MERI, R. M.; SILVA, M. F. da; CARVALHO, L. B. de; CONVERTI, A. Characterisation of bare and tannase-loaded calcium alginate beads by microscopic, thermogravimetric, ftir and xrd analyses. **Int. J. Biol. Macromol.**, Elsevier, v. 115, p. 900–906, 2018.

LEE, D. W.; YOO, B. R. Advanced silica/polymer composites: Materials and applications. **J. Ind. Eng. Chem.**, Elsevier, v. 38, p. 1–12, 2016.

MANDAL, S.; PATIL, V. S.; MAYADEVI, S. Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis, characterization and application studies. **Micropor. Mesopor. Mat.**, Elsevier, v. 158, p. 241–246, 2012.

MARTINS, L. M.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C. Quartzite tailings in civil construction materials: a systematic review. **Clean. Technol. Envir. Policy.**, Springer, v. 25, n. 6, p. 1807–1824, 2023.

OTHMAN, I.; HAIJA, M. A.; KANNAN, P.; BANAT, F. Adsorptive removal of methylene blue from water using high-performance alginate-based beads. **Water Air Soil Poll.**, Springer, v. 231, p. 1–16, 2020.

PAGLIARO, M. **Silica-based materials for advanced chemical applications**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2009.

PAN, X.; LI, S.; LI, Y.; GUO, P.; ZHAO, X.; CAI, Y. Resource, characteristic, purification and application of quartz: a review. **Min Eng.**, Elsevier, v. 183, p. 107600, 2022.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia: Tradução da 4ª edição norteamericana**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

SIVAKUMAR, R.; LEE, N. Y. Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. **Chemosphere**, Elsevier, v. 286, p. 131890, 2022.

YE, X.; ZHOU, Y.; SUN, Y.; CHEN, J.; WANG, Z. Structure and infrared emissivity of collagen/sio2 composite. **Appl Surf Sci.**, Elsevier, v. 254, n. 18, p. 5975–5980, 2008.

YUAN, N.; CAI, H.; LIU, T.; HUANG, Q.; ZHANG, X. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using coal fly ash-derived mesoporous silica material. **Adsorp. Sci. Technol.**, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 37, n. 3-4, p. 333–348, 2019.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), à CAPES, ao CNPq e à FAPES, assim como ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pelo suporte e pelas análises realizadas, e ao Laboratório de Engenharia Química 1, pelas análises termogravimétricas (TGA/DTG) realizadas.