

REMOÇÃO DE CORANTES COM ADSORVENTES DE BIOPOLÍMEROS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO

**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 presente trabalho avaliou o desempenho do alginato de cálcio (CaA) como adsorvente na remoção do corante azul de metileno (AM) em soluções aquosas. O material foi sintetizado e caracterizado quanto à morfologia, composição química e grupos funcionais por técnicas como determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Ensaios de adsorção foram realizados para investigar o efeito do tempo de contato, efeito do pH na adsorção da solução e para determinar a porcentagem de remoção do corante, utilizando espectrofotometria UV-Vis. Os resultados mostraram uma adsorção rápida inicial, equilíbrio atingido em 24 horas, influência moderada do pH sobre a eficiência e uma remoção de 88,79%, atribuída à presença de grupos carboxílicos. Conclui-se que o CaA é um adsorvente promissor, sustentável e eficaz para aplicação no tratamento de efluentes industriais contendo corantes orgânicos.

Palavras-chave: Alginato de cálcio. Azul de metileno. Adsorção. Efluentes industriais.

Área do Conhecimento: Engenharias. Engenharia Química.

Introdução

A poluição hídrica causada por compostos orgânicos sintéticos, como corantes, constitui um desafio crescente para o meio ambiente. O AM também denominado cloreto de metiltionina ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), é um corante aromático heterocíclico amplamente empregado nas indústrias têxtil e farmacêutica. Quando lançado em corpos de água, pode provocar efeitos ecotóxicos, bioacumulação e prejuízos à fauna aquática, comprometendo a qualidade dos ecossistemas (Mundkur *et al.*, 2022).

Os métodos convencionais de tratamento, como processos físicos, químicos e biológicos, muitas vezes apresentam alto custo e baixa eficiência em baixas concentrações (Mani; Chowdhary; Bharagava, 2019; Qasem; Mohammed; Lawal, 2021). Nesse contexto, a adsorção surge como alternativa promissora, destacando-se pela simplicidade e baixo custo (Jagadeesh; Sundaram, 2023).

Biopolímeros, como quitosana, pectina, goma xantana e alginato, têm sido amplamente estudados como adsorventes sustentáveis e ecologicamente corretos, devido à abundância, baixo custo e elevada eficiência (Kanmani *et al.*, 2017; Baranwal *et al.*, 2022). O alginato, em especial, é um polissacarídeo natural, capaz de formar redes tridimensionais por reticulação iônica com íons metálicos, como Ca^{2+} , apresentando elevada capacidade de adsorção, rápida cinética e potencial de regeneração (Sivakumar; Lee, 2022). Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho do CaA na remoção de AM de soluções aquosas, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e acessíveis para o tratamento de efluentes industriais (Edathil; Pal; Banat, 2018).

Metodologia

O material adsorvente foi sintetizado pela dissolução de 3,20 g de alginato de sódio em 160 mL de água de osmose, sob agitação magnética por 60 min. Em seguida, preparou-se uma solução de 16,01 g de $CaCl_2$ em 800 mL de água, à qual a solução de alginato foi adicionada lentamente, formando esferoides mantidos sob agitação por 15 min. O sólido obtido foi filtrado e lavado a vácuo.

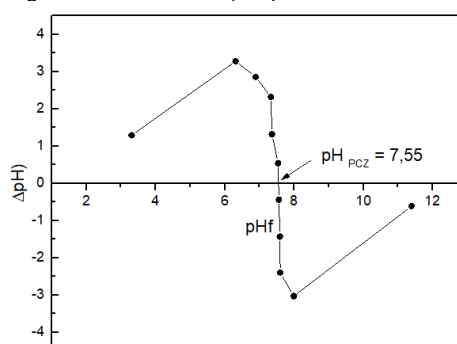
A caracterização foi realizada por MEV/EDS (JSM-IT200), após metalização das amostras por *gold sputtering* (Quorum 150R ES). As micrografias foram obtidas em ampliações 1500 x, 2000 x e 2500 x e os espectros de EDS registrados em regiões da superfície. A análise de FTIR foi conduzida por ATR, no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O pH_{PCZ} foi determinado em NaCl 0,1 M, empregando 0,10 g do material em 10 mL da solução (pH inicial 2,0-12,0), com ajuste por HCl ou NaOH, e medindo o pH final após 24 h.

Nos ensaios de adsorção, avaliou-se o efeito do tempo de contato (3–1440 min) em solução de AM (80 mg L^{-1}) e , utilizando 0,05 g de adsorvente em 10 mL de solução de corante. O efeito do pH na adsorção (2,0–12,0) também foi analisado quantificando a porcentagem de remoção do corante, utilizando 0,05 g de adsorvente em 10 mL de solução de AM (50 mg L^{-1}) por um período de contato de 1440 minutos. A concentração de corante remanescente das amostras foi analisada por espectrofotometria UV-Vis Thermo Fisher Scientific™ (GENESYS™ 10S) a 664 nm, sendo as concentrações calculadas pela curva de calibração.

Resultados

A Figura 1, apresenta a variação do ΔpH em função do pH final, gerando uma curva sigmoidal, sendo identificado no ponto de interseção com o eixo x o valor de 7,55. Esse resultado fornece uma indicação importante sobre a carga superficial do material e orienta a interpretação dos ensaios de adsorção.

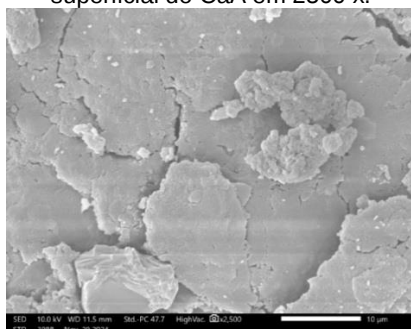
Figura 1 - Determinação pH_{PCZ} do CaA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

A análise morfológica, realizada por MEV, conforme demonstrado na Figura 2, revelou que o CaA apresenta uma estrutura escamosa e porosa, característica favorável para processos de adsorção devido ao aumento da área superficial disponível. Adicionalmente, a composição química do material avaliada por EDS (Tabela 1), identificou oxigênio e cálcio como elementos predominantes, além da presença de carbono, sódio e cloro.

Figura 2 - Análise de MEV evidenciando a morfologia superficial do CaA em 2500 x.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Tabela 1 – Análise elementar de EDS para o CaA.

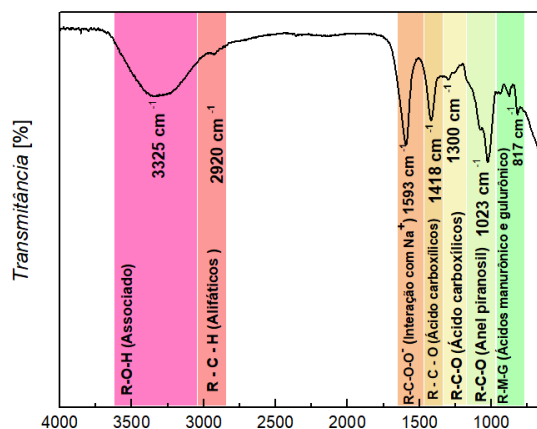
Elemento Químico	CaA
Cálcio (Ca)	30,49 ± 0,62
Carbono (C)	7,27 ± 0,14
Cloro (Cl)	19,80 ± 0,36
Oxigênio (O)	41,50 ± 0,43
Sódio (Na)	0,95 ± 0,14

Fonte: Elaborado pela própria autora.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Para compreender melhor as interações entre o corante e a superfície do material, foi realizada a análise por FTIR, conforme demonstrado na Figura 3. O espectro apresentou bandas em 3325 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1593 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} e 1023 cm^{-1} . Além de absorções entre 800 e 700 cm^{-1} , com destaque para um pico em 817 cm^{-1} , indicando grupos funcionais que podem atuar como sítios ativos de adsorção.

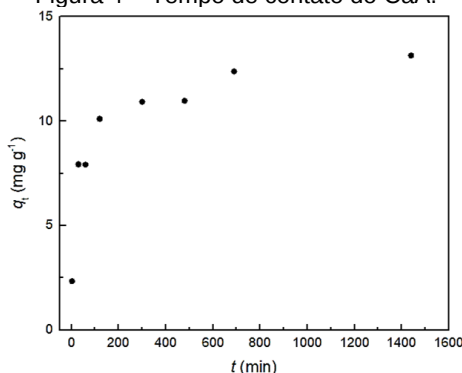
Figura 3 – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier proveniente da análise do CaA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

O efeito do tempo de contato na remoção de AM está ilustrado na Figura 4. Observa-se uma adsorção rápida nos primeiros minutos, seguida por um aumento gradual até cerca de 400 minutos, quando a taxa de remoção começa a se estabilizar. Entre 1400 e 1500 minutos ocorre um acréscimo mais sutil, evidenciando que o equilíbrio é atingido em aproximadamente 1440 minutos (24 h).

Figura 4 – Tempo de contato do CaA.

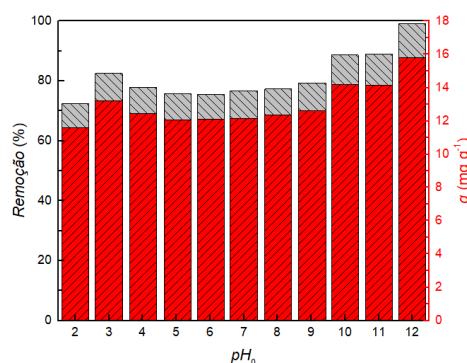


Fonte: Elaborado pela própria autora.

A Figura 5 apresenta a influência do pH inicial na adsorção, evidenciando dois comportamentos distintos. Em meio ácido (2,0 a 3,0) e alcalino (10,0 a 12,0), houve remoções mais elevadas e maior carga adsorvida, enquanto na faixa intermediária (4,0 a 9,0) a remoção permaneceu praticamente constante, com média de 79,4% e carga de $8,00\text{ mg g}^{-1}$. Esse padrão sugere que a carga superficial do adsorvente e a forma iônica do corante influenciam significativamente a eficiência do processo.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Figura 5 – Efeito pH na adsorção do CaA.



Fonte: Elaborado pela própria autora.

Por fim, os resultados preliminares dos ensaios de adsorção, realizados conforme descrito na metodologia, indicaram que o CaA alcançou 88,79% de remoção, com um carregamento de 8,75 mg g⁻¹. Esse desempenho é atribuído à presença de grupos funcionais, como carboxilas, que interagem eficientemente com as moléculas do corante.

Discussão

O pHPZ do CaA fornece informações fundamentais sobre a carga superficial do adsorvente. Abaixo do valor determinado na Figura 1, a superfície do material adquire carga positiva, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas, enquanto acima do pHPZ a carga superficial torna-se negativa, promovendo interação com moléculas catiônicas, influenciando a eficiência da adsorção (Guimarães *et al.*, 2020). Resultados similares são encontrados em compósitos de alginato encapsulando materiais inorgânicos, como zeólitas, onde o pHPZ varia entre 6,2 e 6,5, isso ocorre devido à presença de grupos carboxílicos e hidroxila, que modulam a carga superficial em função do pH do meio (Kragovic *et al.*, 2019).

A morfologia observada na Figura 2, indica uma superfície escamosa e porosa, característica típica de biopolímeros adsorventes. Essa topografia favorece a interação com moléculas em solução e aumenta a disponibilidade de sítios ativos. Coura, Profeti e Profeti (2020) relatam que biopolímeros com superfícies rugosas facilitam a difusão do adsorvato e potencializam a adsorção, reforçando o papel da estrutura física na eficiência do material.

A caracterização por FTIR (Figura 3) identifica grupos funcionais importantes para a interação com o corante, como a banda em 3325 cm⁻¹ que está associada às ligações hidroxilas (O–H), indicando interações poliméricas. A banda em 2920 cm⁻¹ corresponde às vibrações C–H alifáticas de grupos metila (CH₃) e metileno (CH₂), enquanto a banda em 1593 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento assimétrico do grupo carboxilato. As bandas em 1418 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹ indicam C–O de ácidos carboxílicos, e a banda em 1023 cm⁻¹ é característica do homopolimanuronato, relacionada à vibração C–O do anel piranosil (Pavia *et al.*, 2010; Daemi; Barikani, 2012). Além disso, absorções entre 800 e 700 cm⁻¹, destacando o pico em 817 cm⁻¹, evidenciam a presença de ácidos manurônico e gulurônico (Larosa *et al.*, 2018). Esses grupos funcionais são fundamentais para as interações eletrostáticas e de ligação com o corante.

Ensaio de tempo de contato (Figura 4) mostram como a morfologia e os grupos funcionais influenciam o desempenho do adsorvente. Esses estudos são importantes para determinar o tempo necessário e a quantidade de adsorvato requerida para que o sistema atinja o equilíbrio (Khan *et al.*, 2013). A rápida adsorção inicial indica alta disponibilidade de sítios ativos, enquanto a diminuição da taxa de adsorção após 400 minutos indica aproximação do equilíbrio. A variação da eficiência de adsorção com o pH (Figura 5) evidencia o papel da carga superficial e da forma iônica do corante, corroborando achados anteriores com alginato de cálcio (Destefani Paquini *et al.*, 2025; Gonçalves dos Santos *et al.*, 2025). Em condições ácidas, a superfície positivamente carregada favorece a atração de corantes aniônicos, enquanto em pH alcalino, a degradação do corante pode contribuir para a remoção

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

observada. Para aplicações práticas, uma faixa de pH próxima à de efluentes reais é recomendada, evitando ajustes desnecessários do pH.

O alto desempenho do CaA na remoção de AM decorre da elevada quantidade de grupos funcionais, especialmente carboxilas, que promovem interações eletrostáticas e de complexação com as moléculas do corante (Alver; Metin; Brouers, 2020; Othman *et al.*, 2020). Além disso, a matriz polimérica do CaA fornece uma rede tridimensional de sítios ativos favorecendo a difusão do corante na estrutura do adsorvente (Edathil; Pal; Banat, 2018; Chaima *et al.*, 2024).

Conclusão

O estudo demonstrou que o CaA é um adsorvente altamente eficiente para a remoção do AM em soluções aquosas. A caracterização física e química do material evidenciou uma superfície porosa e escamosa, associada à presença de grupos funcionais, especialmente carboxilas, capazes de promover interações eletrostáticas e de complexação com o corante. O ponto pH_{PCZ} indicou que a carga superficial do CaA influencia a adsorção, embora em condições de pH próximas à neutra a eficiência se mantenha elevada, o que é relevante para aplicações em efluentes reais.

Os ensaios de tempo de contato mostraram uma rápida adsorção inicial, seguida de estabilização do sistema, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 24 horas. A porcentagem de remoção alcançou 88,79%, confirmando o alto desempenho do material, enquanto a matriz polimérica tridimensional favoreceu a difusão e a disponibilidade de sítios ativos.

Dessa forma, o CaA se apresenta como uma alternativa sustentável, econômica e eficaz para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes, contribuindo para a mitigação da poluição hídrica e para o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente responsáveis.

Referências

ALVER, E.; METIN, A. Ü.; BROUERS, F. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. **Int. J. Biol. Macromol.**, Elsevier, v. 154, p. 104–113, 2020.

BARANWAL, J.; BARSE, B.; FAIS, A.; DELOGU, G. L.; KUMAR, A. Biopolymer: A sustainable material for food and medical applications. **Polym.**, MDPI, v. 14, n. 5, p. 983, 2022.

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.

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.

DESTEFANI PAQUINI, L.; MARCONSINI, L. T.; DE LIMA, B. S.; PROFETI, L. P. R.; RIBEIRO, J.; PROFETI, D. Synthesis, characterization, and application of an ecofriendly C/TiO₂ composite to efficiently remove Reactive Black 5 (RB-5) textile dye from aqueous solutions. **ACS Omega**, v. 10, n. 12, p. 12241–12259, 2025.

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.

GONÇALVES DOS SANTOS, M.; DESTEFANI PAQUINI, L.; QUINTELA, P. H. L.; PROFETI, L. P. R.; GUIMARÃES, D. Eco-friendly synthesis of zeotype from reused diatomaceous earth: characterization and adsorptive potential evaluation. **Chem. Eng. Commun.**, p. 1–17, 2025.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

GUIMARÃES, T.; PAQUINI, L. D.; FERRAZ, B. R. L.; PROFETI, L. P. R.; PROFETI, D. Efficient removal of cu (ii) and cr (iii) contaminants from aqueous solutions using marble waste powder. **J. Environ Chem Eng.**, Elsevier, v. 8, n. 4, p. 103972, 2020.

JAGADEESH, N.; SUNDARAM, B. Adsorption of pollutants from wastewater by biochar: a review. **J. Hazard. Mater. Adv.**, Elsevier, v. 9, p. 100226, 2023.

KANMANI, P.; ARAVIND, J.; KAMARAJ, M.; SURESHBABU, P.; KARTHIKEYAN, S. Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: A comprehensive outlook. **Bioresour. Technol.**, Elsevier, v. 242, p. 295–303, 2017.

KHAN, T. A.; NAZIR, M.; KHAN, E. A. Adsorptive removal of rhodamine B from textile wastewater using water chestnut (*Trapa natans* L.) peel: adsorption dynamics and kinetic studies. **Toxicol. Environ. Chem.**, v. 95, n. 6, p. 919–931, 2013. Taylor & Francis.

KRAGOVIC, M.; STOJMENOVIC, M.; PETROVIC, J.; LOREDO, J.; PAŠALIC, S.; NEDELJKOVIC, A.; RISTOVIC, I. Influence of alginate encapsulation on point of zero charge (phpzc) and thermodynamic properties of the natural and fe (iii)-modified zeolite. **Procedia Manuf.**, Elsevier, v. 32, p. 286–293, 2019.

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.

MANI, S.; CHOWDHARY, P.; BHARAGAVA, R. N. Textile wastewater dyes: toxicity profil and treatment approaches. **Emerging and eco-friendly approaches for waste management**, Springer, p. 219–244, 2019.

MUNDKUR, N.; KHAN, A. S.; KHAMIS, M. I.; IBRAHIM, T. H.; NANCARROW, P. Synthesis and characterization of clay-based adsorbents modified with alginate, surfactants, and nanoparticles for methylene blue removal. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Elsevier, v. 17, p. 100644, 2022.

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

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

QASEM, N. A.; MOHAMMED, R. H.; LAWAL, D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. **Npj Clean Water**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–15, 2021.

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

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.