UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

Curso de Bacharelado em Química

Trabalho de Conclusão de Curso

MICROESFERAS MAGNÉTICAS DE PECTINA E QUITOSANA: UM POTÊNCIAL CATALISADOR PARA A DEGRADAÇÃO DO ALARANJADO DE METILA

Camila das Neves Klumb

Pelotas, maio/2023

Camila das Neves Klumb

MICROESFERAS MAGNÉTICAS DE PECTINA E QUITOSANA: UM POTENCIAL CATALISADOR PARA A DEGRADAÇÃO DO ALARANJADO DE METILA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Químicas, Farmacêutica e de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Fajardo

Pelotas, maio/2023

Camila das Neves Klumb

Microesferas magnéticas de pectina e quitosana: Um potencial catalisador para a degradação do alaranjado de metila

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, com requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Química, Centro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 11 de maio, 2023

Banca examinadora:

_____

Prof. Dr. André Ricardo Fajardo (Orientador)

_____

Prof. Dr. Gracélie Aparecida Serpa Schulz

_____

Prof. Dr. William Boschetti

Agradecimentos

Primeiramente agradecer a Deus por estar sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais Ligiane das Neves Klumb e Rui César Peglow Klumb que jamais mediram esforços para que eu pudesse alcançar meus sonhos e que tantas vezes tiveram de abrir mão dos seus projetos em favor dos meus. A vocês, por todo amor e apoio, muito obrigada. À minha família, pessoas fundamentais em minha vida que tiveram paciência e jamais mediram esforços para me proporcionar uma educação de qualidade. Este trabalho é dedicado a vocês. Amo vocês!!

Agradeço ao meu namorado, Lucas Soares Priebe, pelo incentivo ao longo de toda jornada e por estar sempre presente com seu amor, Te Amo!!

Ao Prof. Dr. André Ricardo Fajardo pela confiança, paciência, amizade e apoio durante a minha caminhada no curso de Bacharelado em Química, aceitando me orientar nesta fase final do TCC, meu sincero agradecimento. Ao aluno de Doutorado do LaCoPol Henrique, por me ajudar na elaboração e correções do TCC. Aos colegas e amigos que encontrei durante essa jornada pela amizade, pelos risos e companhia nos momentos mais difíceis e importantes.

Resumo

KLUMB, Camila das Neves. **Microesferas magnéticas de Pectina e Quitosana: um potencial catalisador para a degradação do alaranjado de metila.** 2023. Trabalho de conclusão de curso – Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

O lançamento de resíduos e efluentes industriais é atualmente uma das principais formas de contaminação do meio aquático. Dentre esses resíduos, aqueles provenientes de indústrias têxteis podem promover a alteração da cor da água afetando diretamente animais e plantas. Os corantes são uns dos principais componentes desses resíduos e inúmeros problemas ambientais são associados aos mesmos. Dentre os corantes que impactam o meio aquoso, temos o alaranjado de metila (AM) como um dos mais recorrentes. O AM tem grande estabilidade frente aos processos de tratamento convencionais de água e possui difícil biodegradação. Ambas essas características limitam o processo de remoção deste corante de águas residuais. Alternativamente aos processos de tratamento convencionais (floculação/coagulação, filtração, adsorção, etc.), processos oxidativos avançados (POAs) têm-se mostrado promissores na degradação de contaminantes persistentes como é o caso do AM. Dentre os POAs, podemos citar as reações de Fenton, que geralmente usam catalisadores metálicos de Fe em meio homogêneo, um ponto não tão interessante quando pensamos do ponto de vista da remediação ambiental. Dessa forma, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para aplicação nesse tipo de reação tem sido explorado. Catalisadores heterogêneos tendem a evitar problemas de poluição secundária pois apresentam, de maneira geral, maior facilidade de manuseio e reuso. Com base no exposto, nesse trabalho foi preparado micropartículas para uso como catalisador heterogêneo. A Magnetita (Mag) foi aprisionada em uma matriz fisicamente reticulada de Quitosana (QT) que é capaz de estabilizar essas partículas de Mag devido suas multifuncionalidades. As microesferas denominadas QT-Mag foram também recobertas com pectina (Pec) a fim de aumentar a estabilidade e promover melhora nas propriedades de intumescimento. Análises de caracterização confirmaram a formação do material híbrido polímero-magnetita e um ensaio preliminar demonstrou o potencial do material preparado em catalisar uma reação de Fenton para a degradação do corante AM em meio aquoso.

Palavras-chave: Poluição; Corantes; Processos oxidativos avançados; Fenton; Magnetita; Polissacarídeos.

Abstract

KLUMB, Camila das Neves. **Magnetic microspheres of pectin and chitosan: A potential catalyst for the degradation of methyl orange**. 2023. Final paper – Center for Chemical, Pharmaceutical and Food Sciences, Federal University of Pelotas, 2023.

The release of waste and effluents from industries is currently one of the major contamination forms of the aquatic environment. Among these residues, those from textile activities can color the water, which affects the health of animals and plants. Chemical dyes are one of the main components of these effluents, and various environmental problems are associated with them. Among the dye examples that impact the aqueous environment, methyl orange (AM) is one of the most recurrent. AM has noticeable stability against conventional water treatment processes and is difficult to biodegrade. Both characteristics limit the process of removing this dye from wastewater. As an alternative to traditional treatment processes (flocculation/coagulation, filtration, adsorption, etc.), advanced oxidative processes (AOPs) have shown promise in reducing persistent contaminants such as AM. Among the AOPs, we can mention the Fenton reactions, which use Fe-based catalysts in homogeneous reactions. This approach is not-so-interesting considering all environmental remediation aspects. Thus, the development of heterogeneous catalysts for application in this kind of reaction has been searched. Beyond avoiding secondary pollution issues, heterogeneous catalysts can be re-utilized. Based on the above, in this work, a heterogeneous catalyst was prepared where magnetite (Mag) was entrapped in a physically cross-linked matrix of chitosan (QT) which is a great adsorbent of potentially toxic metals. QT-Mag microspheres were also coated with pectin (Pec) to increase their stability. Characterization analyses confirmed the formation of the hybrid-magnetite material, and a preliminary test confirmed the potential of the prepared material to catalyze a Fenton reaction for the degradation of the AM dye in the aqueous medium.

Keywords: Pollution; Dyes; Advanced oxidative processes, Fenton, Magnetite; Polysaccharides.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura química do alaranjado de metila (AM). 16
Figura 2: Esquema da sequência da reação de Fenton 17
Figura 3. Estrutura química da quitosana (QT).....18
Figura 4. Estrutura química da pectina (Pec). 19
Figura 5. Disposição geométrica da magnetita (Fe_3O_4).....20
Figura 6. Representação esquemática do espectro eletromagnético. 21
Figura 7. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg)..22
Figura 8. Imagens fotográficas das microesferas Pec/QT-Mag. 24
Figura 9. Esquema ilustrativo do processo de preparo e formação das microesferas Pec/QT-Mag. 28
Figura 10. Imagens de MEV obtidas para as microesferas (a) QT-Mag e (b) Pec/QT-Mag. 28
Figura 11. Espectros de FTIR obtidos para QT e Pec e para as microesferas QT-Mag e Pec/QT-Mag. 29
Figura 12. Difratograma de raios-X obtidos para QT, Pec e microesferas Pec/QT-Mag. 30
Figura 13. Curvas de intumescimento da microesfera Pec/QT-Mag em soluções tampão com diferentes pHs e água destilada. 31
Figura 14. (a) Curvas de TGA e (b) DTG obtidas para a Pec, microesferas QT-Mag e Pec/ QT-Mag/. 32
Figura 15. Espectros de UV-Vis no modo varredura para a solução de AM submetida à reação de Fenton em diferentes tempos reacionais.....33

Lista de abreviaturas e siglas

AM: Alaranjado de metila

DRX: Difração de raios-X

DTG: Primeira derivada da curva termogravimétrica

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Mag: Magnetita

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

Pec: Pectina

POAs: Processos oxidativos avançados

QT: Quitosana

TGA: Análise termogravimétrica

TPP: Tripolifosfato de sódio

Sumário

1 Introdução 11

2 Objetivos gerais..... 13

2.1 Objetivos específicos 13

3 Revisão da literatura 14

3.1 Contaminação aquática 14

3.2 Corantes 14

3.3 Alaranjado de metila (AM).....15

3.4 Processos oxidativos avançados (POAs) 16

3.5 Reação de Fenton.....16

3.6 Quitosana (QT) 18

3.7 Pectina (Pec).....19

3.8 Magnetita (óxido de ferro II, III) 19

3.9 Técnicas utilizadas para caracterização dos materiais 21

3.9.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 21

3.9.2 Difração de Raios-X (DRX).....21

3.9.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV). 22

3.9.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....23

4 Materiais e Métodos 23

4.1 Materiais utilizados.....23

4.2 Preparo das Microesferas Pec/QT-Mag.....23

4.3 Caracterização 24

4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 24

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....25

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV). 25

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....25

4.3.5 Espectrofotômetro UV-VIS.....25
4.4 Propriedades da microesfera.....26
4.4.1 Determinação do grau de intumescimento 26
4.4.2 Atividade catalítica.....26
5 Resultados e Discussão..... 26
5.1 Esquema das interações dos reagentes na microesfera. 26
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 28
5.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 29
5.4 Difração de Raio- X (DRX).....30
5.5 Ensaios de Intumescimento 31
5.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....32
5.7 Capacidade Adsorvente.....33
5.8 Perspectivas futuras.....34
6 Conclusão 35
7 Referências 36

1 Introdução

As indústrias têxteis são responsáveis pela maior parcela da poluição global e ocupam o segundo lugar entre outros setores industriais. Os produtos da indústria têxtil podem conter substâncias potencialmente tóxicas como corantes e pigmentos, sais, metais, biocidas e outras substâncias orgânicas e inorgânicas que podem afetar o ambiente aquático. Uma das principais formas de poluição do meio aquático advém do lançamento de resíduos no esgoto, alterando a cor da água, afetando diretamente a penetração da luz no corpo d'água, o que ocasiona efeitos tóxicos em animais e plantas, além de causar salinização e alcalinização das águas subterrâneas (LALNUNHLIMI E KRISHNASWAMY, 2016).

Os corantes tem alto tempo de residência no meio líquido porque possuem alta estabilidade à luz e ao calor, além de danos ambientais, e são frequentemente utilizados no tingimento de produtos. Estima-se que cerca de 8.000 pigmentos sintéticos diferentes sejam consumidos anualmente em todo o mundo, desses corantes chega a 800.000 toneladas e a quantidade de corante perdida no fluxo de resíduos e lançada no meio ambiente (PEIXOTO et al., 2013). Os corantes podem causar efeitos adversos mesmo quando não detectados a olho nu, sendo necessários estudos de toxicidade para estabelecer as melhores dosagens desses compostos para proteger a qualidade da água para a vida marinha. Os testes de toxicidade também podem ser usados para analisar corantes em água, o que pode ajudar a determinar os potenciais efeitos desses corantes no meio ambiente (PEIXOTO et al., 2013). Particularmente, o alaranjado de metila (AM) é um típico corante sintético com estrutura aromática, que de maneira geral apresenta alta estabilidade a processos fotoquímicos e degradação por fatores naturais, implicando em uma considerável dificuldade no processo de remoção deste em águas residuais (SÁ; 2020). Diversas técnicas têm sido utilizadas para a remoção de corantes sintéticos de águas residuais, tais como floculação, oxidação química, degradação fotocatalítica e adsorção (SÁ; 2020). Em função da resistência dos corantes frente aos tratamentos tradicionais, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($^{\bullet}OH$) (ARAÚJO; 2016). Estes processos (como, por

exemplo, as reações Fenton) têm sido aplicados com êxito para a degradação de poluentes (COELHO, 2014).

As reações de Fenton, segundo o conceito teórico, são formadas por duas reações. Sendo que uma possui uma via radicalar com a formação do radical hidroxila (•OH) e outra que possui uma via não radicalar que regenera o catalisador. O radical •OH é um oxidante não-seletivo forte, que é capaz de degradar uma grande variedade de poluentes. As reações de Fenton possuem vantagens como, por exemplo, forte poder oxidante, mineralização dos poluentes e oxidação de espécies inorgânicas, versatilidade e eficiência, decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes a produtos de menor impacto ao meio ambiente e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente (COELHO; 2014). As reações de Fenton também possuem algumas desvantagens, o alto consumo energético, podem necessitar de grande tempo de retenção, custo elevado, formação de subprodutos de reação (ARAÚJO, 2016). Compostos contendo o metal Fe também são muito utilizados como catalisadores em reações de Fenton, dentre os quais a magnetita (Fe_3O_4) se destaca (COELHO; 2014). Microesferas poliméricas magnéticas seriam o ideal, pois possuiriam baixa porosidade, ou mesmo ausência de porosidade, apresentando diâmetros muito pequenos, com capacidade de fixação e seletividade que poderiam ser devidamente controlados (CASTANHARO; 2012).

O uso de microesferas poliméricas como agente de estabilização de óxidos de ferro com a magnetita vem se destacando por possuir baixo custo e fazer pouco uso de reagentes. Nesse sentido, polissacarídeos podem ser utilizados no preparo dessas microesferas sendo a quitosana (QT) um exemplo. Esse polissacarídeo é obtido a partir da desacetilação total ou parcial da quitina, um biopolímeros amplamente disponível (PERGHER, 2005). O grupamento amino presente na estrutura da QT é responsável pelas propriedades adsorventes que esta apresenta para diferentes íons metálicos (TORRES, 2005), devido à protonação dos grupos amino na matriz polimérica, que pode adsorver o corante em solução por interação iônica entre os grupos da quitosana e dos corantes. No entanto, esta interação depende do pH da solução, o qual deve ser ajustado em torno de 3 devido a atividade da reação fenton, para protonação completa dos grupos amino. O pH da solução é um dos parâmetros mais importante que afeta o processo de adsorção quando se emprega quitosana como adsorvente (FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010). Nesse

estudo, a QT foi reticulada fisicamente com tripolifosfato de sódio (TPP), um sal polianiônico, e no interior da microesfera formada foram aprisionadas nanopartículas de magnetita (Mag). A Mag é um óxido de ferro magnético natural que apresenta em sua estrutura os íons ferro. Esse óxido pode ser constituído de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+}, espécies que catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nas reações de Fenton devido ao radical hidroxila que é a espécie oxidante da reação (VILLA, 2005). Além do seu papel catalítico em reações de Fenton, o caráter magnético da magnetita facilita a rápida recuperação e/ou separação das micropartículas do meio de adsorção (FELTRE,1999). A fim de aumentar a estabilidade das microesferas de QT-Mag, pectina (Pec) foi utilizada como agente de revestimento. Ainda, Pec é um polissacarídeo ramificado capaz de atrair e aprisionar moléculas de água, o que pode aumentar a capacidade de absorção do material e facilitar sua interação com o meio, uma vez que a QT tem certa limitação quanto a sua interação com a água em condições de pH próximas a neutralidade, pois a QT é uma base fraca insolúvel em água, mas solúvel em soluções ácidas diluídas abaixo do seu pH 6 (BRASIL, 2016).

Espera-se que as microesferas Pec/QT-Mag tenham potencial catalítico para atuarem como catalisadores nas reações de Fenton, as quais serão testadas para degradação do corante AM em meio aquoso.

2 Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver microesferas magnéticas recobertas com o Pec para que estas atuem como catalisador heterogêneo de reações Fenton para degradação do corante AM em meio aquoso.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Reticular a QT fisicamente com TPP e no interior das microesferas obtidas aprisionar nanopartículas de Mag.
- ✓ Recobrir as microesferas QT-Mag com a Pec.
- ✓ Caracterizar as propriedades físico-químicas e morfológicas das microesferas preparadas.

✓ Avaliar de preliminarmente a capacidade das microesferas contendo Mag como catalisador em reações de Fenton.

3 Revisão da literatura

3.1 Contaminação aquática

A poluição da água é a contaminação dos corpos d'água por substâncias físicas, químicas e biológicas que podem prejudicar os seres vivos, as plantas e as atividades humanas. Este é um problema muito sério, porque a água é essencial para a vida humana. A água também é importante para a produção de alimentos, de energia e diversos produtos industriais. Em resumo, é a coisa mais importante para a vida na terra e, portanto, deve-se evitar a poluição. Uma grande preocupação dessa poluição é que as águas subterrâneas, lagos, rios, oceanos e mares são o destino de poluentes solúveis que foram liberados no ar ou no solo. Portanto, além desses poluentes que deságuam diretamente na rede hídrica ainda recebe poluição da atmosfera e da litosfera (solo). São fatores humanos, como o descarte inadequado de produtos, liberação de toxinas e produtos químicos na água. A indústria têxtil é responsável pela maior poluição global da água (10%) e ocupa o segundo lugar entre outros setores industriais (alimentício e petroquímico). Os produtos da indústria têxtil contêm substâncias tóxicas como corantes e pigmentos, sal, metais, biocidas e outros nutrientes e substâncias que podem afetar o ambiente aquático (EREMEKTAR, 2007).

Diversos tipos de compostos podem causar contaminação dos corpos hídricos. Além de contaminantes tradicionais, como metais pesados, óleos, hidrocarbonetos e corantes, os contaminantes emergentes são uma crescente preocupação mundial (LUO, 2014).

3.2 Corantes

Os corantes são uma das principais causas de poluição ambiental na água e tem aplicações em diversos processos industriais como, por exemplo, em resíduos de têxteis, alimentos e cosméticos. No Brasil, as empresas têxteis consomem cerca de 20 toneladas por ano de corantes. O principal motivo desse uso é a manutenção

adição insuficiente de cor à fibra durante o processo de coloração (GUARATINI; ZANONI. 2000). Os corantes comercialmente usados mostram resistência a biodegradação, a fotodegradação, possuem estrutura aromática complexa e propriedades xenobióticas. Uso de corantes pode afetar a poluição da água por não permitir a entrada da luz solar na água, também podem ser tóxicos para a vida aquática devido à presença de metais com cloretos, além disso, podem ser cancerígenos e mutagênicos. Devido a esses problemas, é importante que se aplique tratamentos prévios a esses resíduos de corantes gerados, antes de desalojar em água. Por causa desses problemas, é muito importante remover os corantes da água antes de se misturarem com o meio aquático (GUARATINI; ZANONI. 2000).

Os corantes podem ser classificados de acordo com o método de aplicação e sua estrutura química e solubilidade. Entre os corantes solúveis em meio aquoso podem-se classificar como corantes aniônicos e catiônicos. Para o presente trabalho foi selecionado o corante alaranjado de metila (AM) que é um corante aniônico e apresenta alta estabilidade a processos fotoquímicos e degradação por fatores naturais, implicando em uma considerável dificuldade no processo de remoção deste de águas residuais.

3.3 Alaranjado de metila (AM)

O alaranjado de metila é um corante que pode ser utilizado como indicador de pH, ele pertencente ao grupo dos corantes sintéticos, os azo corantes que são compostos orgânicos aromáticos com um ou mais grupos azo (-N=N-) em sua cadeia, muito empregado em ensaios de fotocatálise heterogênea. Este corante tem várias aplicações, entre eles, podemos citar: análise de substâncias químicas e farmacêuticas, principalmente na titulação de ácidos, como corante em produtos têxteis e tecidos biológicos. O alaranjado de metila possui toxicidade aguda segundo (Sigma-Aldrich), onde ele presente em água, pode ser tóxico por ingestão. O indicador de pH alaranjado de metila tem um estado físico sólido e pode ser dissolvido em água, sendo assim, solúvel em água. É laranja-amarelado e não possui cheiro. Sua estrutura química é representada abaixo conforme a Figura 1.

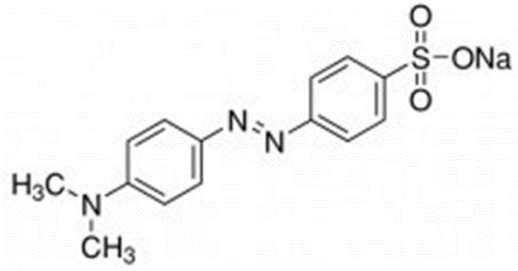

Figura 1. Estrutura química do alaranjado de metila (AM).
Fonte: Vhtex, 2023.

3.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs são amplos e existem inúmeros radicais gerados e têm recebido destaque como processos de tratamento a degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxila. Segundo PIGNATELLO et al. (2006), os POAs caracterizam-se por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. O uso dos POAs apresenta muitas vantagens como: forte poder oxidante, mineralização dos poluentes e oxidação de espécies inorgânicas, versatilidade e eficiência, decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente (ARAÚJO et al., 2016). Vários métodos classificados como POAs têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir poluentes orgânicos, como fotólise, onde ocorre reações de oxidação/redução se a energia eletromagnética fornecida for equivalente à energia necessária para promover os elétrons do estado fundamental para o estado excitado; fotocatálise, que ocorre com o auxílio de um fotocalisador e envolve a fotoexcitação dessas partículas de semicondutor por radiação UV, oxidação Fenton, entre outros (PUC, 2014).

3.5 Reação de Fenton

O reagente de Fenton foi desenvolvido pelo químico britânico Henry John Horstman Fenton em 1894, onde, o reagente de Fenton ($FeH_4O_6S^{2+}$) é uma mistura de H_2O_2 e íon de Fe^{2+}, que foi usada por Fenton em seus experimentos para oxidar o

ácido tartárico, usando uma decomposição solúvel catalisada por ferro em peróxido de hidrogênio diluído em condições ácidas (COELHO, 2014).

Esse composto atua como catalisador que é capaz de degradar poluentes presentes em águas residuais. Segundo a teoria proposta, o reagente de Fenton é formado por 2 reações, sendo que uma possui uma via radicalar, considerando a formação do radical $^{\bullet}OH$ e, a outra possui uma via não radicalar, considerando a redução do íon Fe^{3+}, formando o oxido de Fe^{2+} (COELHO, 2014). A Figura 2 ilustra ambos as reações mencionadas.

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$$
$$O_2^- + Fe^{3+} \longrightarrow O_2 + Fe^{2+}$$

Figura 2: Esquema da sequência da reação de Fenton
Fonte: JGEIGE, 2013.

A reação de Fenton na degradação de poluentes se dá principalmente pela formação de um radical $^{\bullet}OH$, o qual é um oxidante não-seletivo capaz de degradar uma grande variedade de poluentes orgânicos. Sendo que estudos abordam a aplicabilidade do reagente de Fenton para degradação de poluentes e remediação de áreas contaminadas (COELHO, 2014).

O reagente de Fenton é um dos métodos mais efetivos na oxidação de poluentes orgânicos. Sendo ele um dos métodos mais adequado para o tratamento de águas residuais resistentes ao tratamento biológico para os microrganismos. Uma alternativa é o uso de óxidos de Fe como a Mag, que beneficiam a rápida recuperação e/ou separação do catalisador do meio de tratamento. Ainda, o uso de materiais poliméricos com suporte desses óxidos pode ampliar as vantagens desse tipo de catalisador além de assegurar sua estabilização mecânica e química. Dentre os polímeros utilizados para essa finalidade, se destacam os polissacarídeos (celulose, quitosana, alginato, etc.).

3.6 Quitosana (QT)

A QT é um polissacarídeo obtido a partir da desacetilação total ou parcial da quitina (PERGHER, 2005), onde a desacetilação ocorre com os grupamentos acetamida ($-NHCOCH_3$) da quitina são transformados em graus variados, e, grupos amino ($-NH_2$), dando origem a quitosana (FERREIRA, 2016). Sua estrutura química é composta por unidades 2-amino2-desoxi-D-glicopiranose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose, as quais são unidas por ligações glicosídicas mostrados na Figura 3. De modo geral, a QT apresenta importantes propriedades biológicas tais como baixa toxicidade, não causa alergia, pode ser empregado como anticoagulante, é biodegradável, biocompatível e possui propriedades antibacterianas (JANEGITZ, 2007).

O grupamento amino presente na estrutura da QT é responsável pelas propriedades adsorventes que esta apresenta para diferentes íons metálicos (TORRES, 2005). Por ser uma fonte de matéria-prima sintetizada a partir de uma fonte renovável e economicamente viável, a quitosana atualmente está sendo utilizada em diversas áreas, como medicina, agricultura, biotecnologia, indústria de cosméticos, produtos alimentícios e como adsorvente na remoção de corantes.

A quitosana é insolúvel em água, bases, álcool e acetona, sendo completamente solúvel em soluções ácidas como por exemplo o ácido acético em pH menor que 6 pois, na presença de soluções diluídas de ácidos, a quitosana comporta-se como um polieletrólito catiônico. Ela além de abundante e de baixo custo é um ótimo adsorvente de metais potencialmente tóxicos, possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de amino-grupos presentes em sua estrutura (JANEGITZ, 2007).

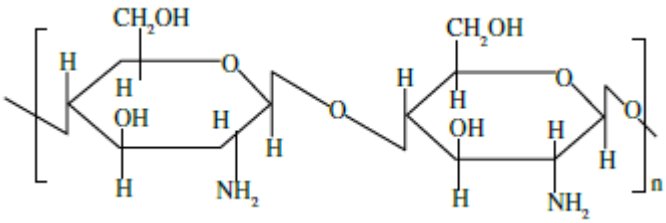

Figura 3. Estrutura química da quitosana (QT).

Fonte: Trovatti, 2016.

3.7 Pectina (Pec)

A pectina consiste em complexos de polissacarídeos estruturais presentes em vários tecidos vegetais, as quais fazem parte de uma variada classe de substâncias denominadas de pécticas. As principais fontes para a extração comercial de pectina constituem-se na polpa de maçã e cascas de frutas cítricas (Brasil, 2014). Um dos parâmetros a ser levado em consideração é a fonte utilizada para extrair a pectina, o que pode causar variação na sua composição e tamanho de cadeia.

Dentre as propriedades deste polissacarídeo se destacam a biodegradabilidade, atoxicidade, hidrofílicidade, habilidade de ser facilmente moldável. A Pectina é um polissacarídeo ramificado capaz de atrair e aprisionar moléculas de água, pois em sua estrutura molecular estão presentes grupos polares (hidroxilas) ela pode atuar como um complexante, pois ela tem cargas parciais negativas em sua estrutura, que envolvem uma grande quantidade de água, produzindo uma solução gelatinosa. A baixo na Figura 4 mostra a estrutura da pectina.

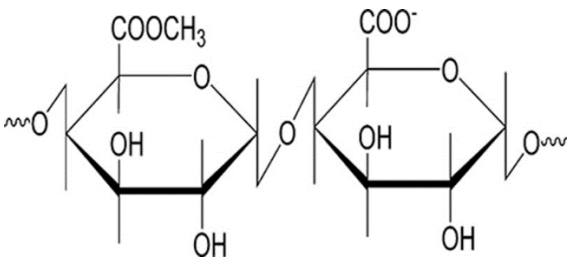

Figura 4. Estrutura química da pectina (Pec).
Fonte: KHALAF, 2017.

3.8 Magnetita (óxido de ferro II, III)

A magnetita é um óxido de ferro magnético natural que apresenta em sua estrutura os íons ferro e oxigênio tendo como fórmula química Fe_3O_4, mostradas na Figura 5. Os materiais magnéticos são bons adsorventes e apresentam grande potencial de aplicação na remoção de levedura de meio aquoso, purificação da água de fonte, tratamento de água doméstico e de água subterrânea. A magnetita tem sido estudada para reter metais tóxicos de águas contaminadas. Esta característica adsortiva juntamente com o seu caráter fortemente magnético faz com que a

magnetita possa ser aplicada nos processos de descontaminação da água e na remoção de metais de efluentes aquosos, combinando as técnicas de adsorção e a separação magnética (LEAL, 2012)

A magnetita (Fe_3O_4) apresenta estrutura octaédrica, sendo usualmente maciça e granular. Um mineral de brilho metálico, de elevada dureza, traço preto e caráter fortemente magnético, comportando-se como um imã natural. Ela apresenta propriedades magnéticas desejáveis para a sua utilização. A maioria dos óxidos de ferro apresentam o Fe no estado de oxidação 3+. Uma vez que o Fe no estado de oxidação 2+ é o que catalisa com maior eficiência a decomposição do H_2O_2 (Oliveira; 2013).

Diversos óxidos de ferro como, hematita, goethita, ferridrita e a magnetita têm sido usados em substituição ao sistema com o Fe^{2+} solúvel. A utilização destes óxidos objetiva a possibilidade do emprego de um material de baixo custo, que opere em pH próximo da neutralidade, que possa ser reciclado (Oliveira; 2013).

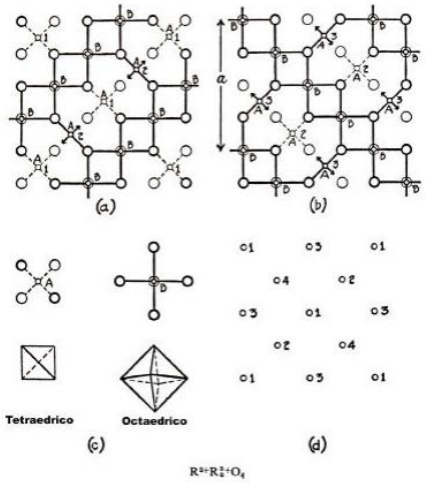

Figura 5. Disposição geométrica da magnetita (Fe_3O_4).
Fonte: Oliveira, 2013.

3.9 Técnicas utilizadas para caracterização dos materiais

3.9.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica importante para identificação de compostos e moléculas orgânicos. O número de modos com que uma molécula pode vibrar está relacionado com a quantidade e tipo de ligações que ela possui. As bandas de absorção do espectro correspondem às frequências de vibrações entre as ligações químicas dos átomos presentes na amostra.

Ocorre na faixa entre o visível e micro-ondas, sendo que a faixa de maior interesse se encontra na região de 4000 a 400 cm^{-1} conforme a Figura 6.

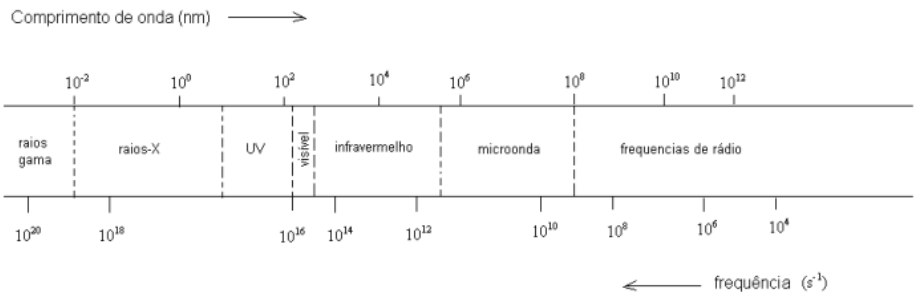

Figura 6. Representação esquemática do espectro eletromagnético.
Fonte: COSMOTEO, 2020.

3.9.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ, chamado de ângulo de Bragg, tem-se na (Equação 2):

$$n\,\lambda = 2\,d\,sen\,\theta \qquad \textbf{(Equação 2)}$$

onde, *θ* corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, *d* é a distância entre os planos de átomos e *n* é a ordem de difração. A Figura 7 representa a lei de Bragg. A Lei de Bragg interpreta a difração das ondas eletromagnéticas por um cristal. O processo de difração é a reação das ondas em contato com um obstáculo que não é totalmente transparente. A lei determina correlação entre a distância entre os átomos de um cristal e os ângulos sob os quais são principalmente difratados os raios X transmitidos sobre o cristal (De melo campos júnior, 2014).

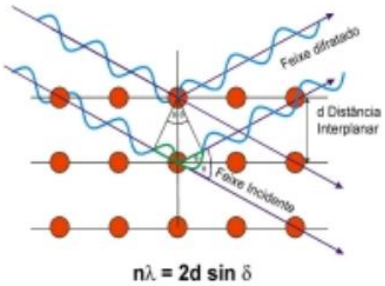

Figura 7. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (Lei de Bragg).
Fonte: Campos júnior, 2014

3.9.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um tipo de microscopia na qual o feixe de elétrons é focado para a superfície da amostra. Com base na interação com o material são produzidos sinais que fornecem informações sobre a morfologia do material (MIAGUSUKU, 2020).

O princípio de funcionamento do teste está relacionado à interação entre elétrons e matéria. Portanto, graças ao detector no instrumento, é possível analisar a energia dos elétrons durante sua interação com a superfície (que é definida pelo instrumento e a criação de uma imagem de alta resolução) (MIAGUSUKU, 2020).

3.9.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste em uma técnica de caracterização de materiais poliméricos que analisa as propriedades e o comportamento deles ao serem submetidos à uma determinada temperatura. Permite medir a temperatura de degradação de uma amostra polimérica por meio da variação da massa sofrida em relação tempo e a temperatura a que está exposta. A Análise Termogravimétrica (TGA) é usada para caracterizar as propriedades físicas e químicas dos materiais como uma função da temperatura em uma atmosfera controlada com precisão. O método fornece informações valiosas para controle de qualidade, desenvolvimento e pesquisa (ENGEMAT, 2019).

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados

Quitosana (QT) com grau de desacetilação de 85%; Magnetita (Mag) em pó; Pectina (Pec) em pó extraída da laranja, segundo dissertação de (Lessa, 2017), Ácido Acético Concentrado 97%; Tripolifosfato de Sódio (TPP) em pó.

4.2 Preparo das Microesferas Pec/QT-Mag

Foi preparado uma solução de QT (1,5 % m/m) em solução de ácido acético (1,5% v/v), a qual foi mantida sob agitação a 50 ºC. Após a completa dissolução da QT, foi adicionado a Mag (1 % em relação a massa de QT) e o sistema foi agitado por 5 min até homogeneização. A solução QT-Mag foi gotejada sobre uma solução de TPP (10 % m/m) para reticulação da QT. As microesferas eram formadas imediatamente após o contato com a solução de TPP. Após o gotejamento, as microesferas formadas foram mantidas na solução de TPP por 24 h para a maturação delas. Posteriormente, recolheu-se as microesferas, lavou-se em água destilada e secas em estufa a 35 °C por 24 h. Para o recobrimento das microesferas, preparou-se uma solução de Pec (2% m/m) que foi mantida sob agitação magnética a 50°C até sua completa dissolução. Após, ela foi filtrada e seu pH foi ajustado para um valor em

torno de 5-6. As microesferas de QT-Mag foram primeiramente imersas em uma solução de ácido acético (2 % v/v) por 30 minutos, recolhidas e imersas na solução de Pec. O sistema foi mantido a temperatura ambiente por 2 h. Ao fim, as microesferas foram recolhidas e lavadas com água destilada e secas em estufa a 35°C (Figura 8). As microesferas preparadas segundo esta metodologia foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

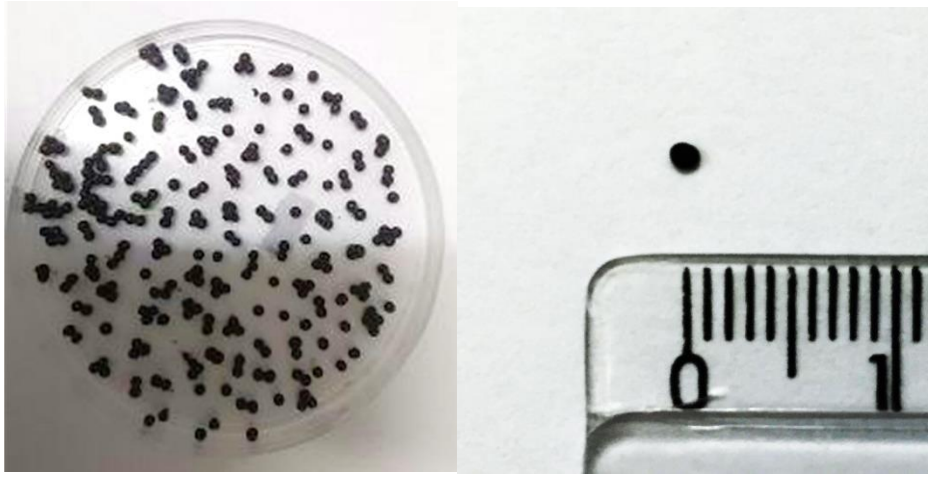

Figura 8. Imagens fotográficas das microesferas Pec/QT-Mag.

4.3 Caracterização

4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As microesferas de Pec/QT-Mag foram avaliadas por FTIR utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR-Affinity^{-1} (Japão). Para as análises, foram preparadas pastilhas contendo as amostras sólidas previamente maceradas e misturadas a KBr anidro. As análises foram realizadas em um intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} com 64 varreduras por amostra.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de DRX foram geradas em um difratômetro da marca Siemens, modelo D500 (Alemanha) equipado com uma fonte de radiação Cu-Kα (λ = 1,54 Å), utilizando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 1,75 mÅ. As medidas foram feitas em um ângulo de varredura (2theta) de 5 a 70°, com resolução de 0,02° e velocidade de varredura de 2 °/min. As amostras foram analisadas na forma solida.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A avaliação morfológica realizada com auxílio de um MEV da marca JEOL, modelo JSM - 6610LV (EUA). Para a obtenção das imagens de MEV, a porção superficial de cada amostra foi previamente metalizada com uma fina camada de Au em um metalizador da marca DentonVacuum, modelo Desky (EUA). As imagens foram obtidas a partir de regiões de superfície e de fratura utilizando uma aceleração potencial de 10 kV.

4.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas foram realizadas no equipamento SDT Q600, da marca TA Instruments, modelo TA60 (EUA) em uma faixa de temperatura de 30 a 500 °C, sob um fluxo de N_2(g) de 100 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Amostras com peso entre 0,1 e 10,0 mg foram pesadas previamente e, então, colocadas em um porta amostra de platina hermeticamente fechado.

4.3.5 Espectrofotômetro UV-VIS

A absorbância do corante foi medida em um espectrofotômetro UV-Vis (Perkin Elmer, modelo Lambda 25, USA). As medidas de absorbância (modo varredura) foram feitas no intervalo de comprimento de onda (λ) de 300 a 600 nm.

4.4 Propriedades da microesfera

4.4.1 Determinação do grau de intumescimento

Para sabermos a capacidade de absorção de água pelas microesferas de Pec/QT-Mag foi utilizando um procedimento gravimétrico. Onde, as amostras secas e pesadas (50 mg aproximadamente) foram imersas em soluções tampão de diferentes tipos de pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12) e em água destilada (cada frasco contendo aproximadamente 50 mL), mantidas a temperatura ambiente sob agitação suave. Em intervalos de tempo pré-determinados (30 min, 1h, 2h e 3h), estas amostras foram recolhidas e aferida sua massa. Antes da pesagem o excesso de água na superfície das microesferas foi cuidadosamente removido utilizando papel absorvente. A partir dos dados coletados, foi calculado o grau de intumescimento das microesferas utilizando a Equação 1, descrita abaixo:

$$Grau\ de\ Intumescimento\ (\%) = \frac{m_{int} - m_s}{m_s}\ x\ 100 \qquad \textbf{(Equação 1)}$$

onde, m_{int} (g) é a massa da amostra intumescida em um certo intervalo de tempo e m_s (g) é a massa da amostra seca.

4.4.2 Atividade catalítica

A atividade catalítica das microesferas Pec/QT-Mag foi testada na degradação do corante AM em meio aquoso. Nesse sentido, amostras das microesferas (50 mg) foram inseridas em Erlenmeyers contendo solução aquosa do corante (25 mL) juntamente com H_2O_2 em pH ~ 3. O sistema (solução de AM + microesferas) foi mantido a temperatura ambiente e sob agitação (mesa agitadora, 110 rpm). Em intervalos de tempo pré-determinados (30 min, 1h, 2h e 3h).

5 Resultados e Discussão

5.1 Esquema das interações dos reagentes na microesfera.

A Pectina é um polissacarídeo ramificado capaz de atrair e aprisionar moléculas de água, o que pode aumentar a capacidade de adsorção do material e

facilitar sua interação com o meio, uma vez que a QT tem certa limitação quando a sua interação com a água em condições de pH próximas a neutralidade (Brasil, 2014).

Segundo o esquema da Figura 9, a partir do momento em que a (quitosana + Mag) entram em contato com a solução de tripolifosfato de sódio (10% m/v) são formados reticulações, onde a estrutura se torna mais rígida nos ligamentos internos. A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar quando elas entram em contato com ácido acético sua camada externa.

A presença de grupos amino presentes na quitosana propicia inúmeras modificações químicas da superfície do polímero. A dissolução de tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) em uma solução de quitosana induz uma reticulação iônica entre os íons tripolifosfato (TPP) e os grupos amino protonados da QT. A reticulação da quitosana previne que o polímero seja dissolvido em meio ácido e introduz grupos fosfatos, os quais possuem sítios básicos que poderão interagir com íons H_3O^+ e íons metálicos em solução aquosa podendo aumentar sua capacidade de remediação de ambientes aquáticos contaminados (Laus; 2006). A magnetita é um membro da classe espinélio de minerais que contêm ânions e cátions. Portanto, a quitosana é capaz de interagir com moléculas carregadas negativamente, como os grupos hidroxila (Fe-OH) na superfície das partículas de magnetita. Os grupos amino disponíveis na quitosana atuam como nucleófilos, reagindo com os grupos carbonila do agente reticulante (Laus; 2006).

Após adicionados a pec na microesfera magnética pode-se perceber através de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura que ocorreu a obtenção da suspensão de polieletrólitos a partir da mistura. Onde a pectina interage com a camada externa da microesfera.

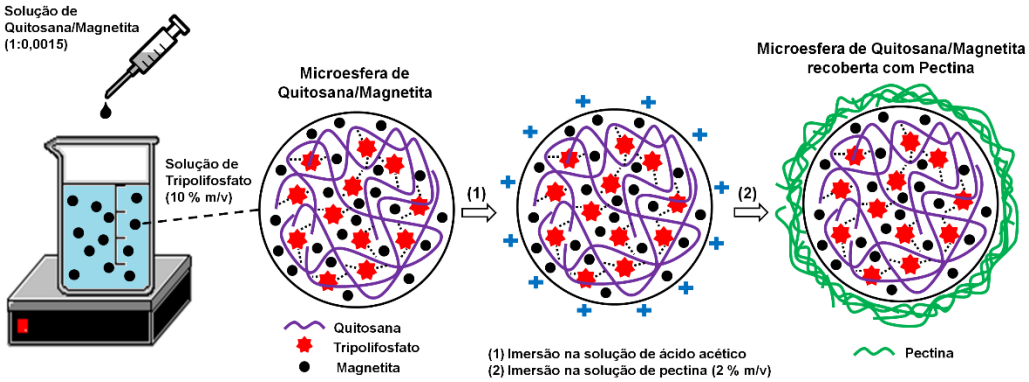

Figura 9. Esquema ilustrativo do processo de preparo e formação das microesferas Pec/QT-Mag.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

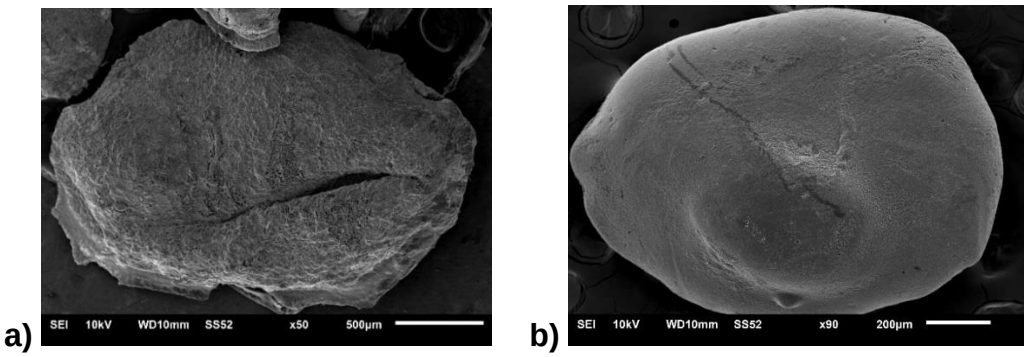

Figura 10. Imagens de MEV obtidas para as microesferas (a) QT-Mag e (b) Pec/QT-Mag.

As modificações morfológicas causadas pelo recobrimento das microesferas de QT-Mag com Pec foram investigadas por meio de imagens obtidas por MEV. A Figura 10 (a, b) apresentam imagens de superfície das microesferas de QT-Mag e Pec/QT-Mag, respectivamente. Como observado, nota-se que maior irregularidade e aspecto rugoso na porção superficial das microesferas quando estas não estão recobertas com Pec. Por outro lado, após o recobrimento das mesmas a superfície da microesfera apresentou maior homogeneidade, maior esfericidade e

menor rugosidade. Esta análise sugere que o recobrimento da microesfera foi efetivo e esse altera as propriedades de superfície da microesfera.

5.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

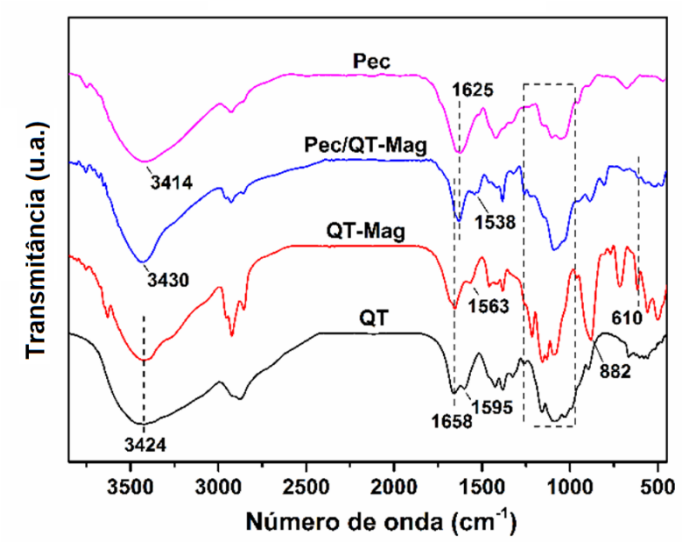

Figura 11. Espectros de FTIR obtidos para QT e Pec e para as microesferas QT-Mag e Pec/QT-Mag.

A Figura 11 apresenta os espectros de FTIR obtidos para os polissacarídeos QT e Pec e para as microesferas de QT-Mag e de Pec/QT-Mag. O espectro da QT apresentou as bandas características desse polissacarídeo em 1658 cm^{-1} não sendo observada nenhuma discrepância deste espectro. O espectro da Pec apresentou estiramento simétrico e assimétrico C=O na banda em 1624 cm-1. O espectro da microesfera QT-Mag apresentou as bandas provenientes da QT, porém, algumas alterações são evidenciadas. Nota-se que o deslocamento da banda referente a ligação amida de 1595 cm-1 para 1563 cm-1 devido a interação dos grupos com carga negativa; também, o aparecimento da banda em 610 cm-1 característica do estiramento Fe-O da Mag. Logo, confirma-se a reticulação física da QT com TPP e o aprisionamento da Mag na microesfera. Após o recobrimento das microesferas com Pec, observa-se no espectro Pec/QT-Mag o deslocamento das bandas relativas ao estiramento –OH para 3430 cm-1 e da ligação amida I para 1538 cm^{-1}

provavelmente devido a formação de ligações de hidrogênio entre a QT e a Pec e interações eletrostáticas entre os grupos amino protonados da QT e os grupos carboxilato da Pec. Dessa forma, pode ser confirmado o recobrimento das microesferas com Pec.

5.4 Difração de Raio- X (DRX)

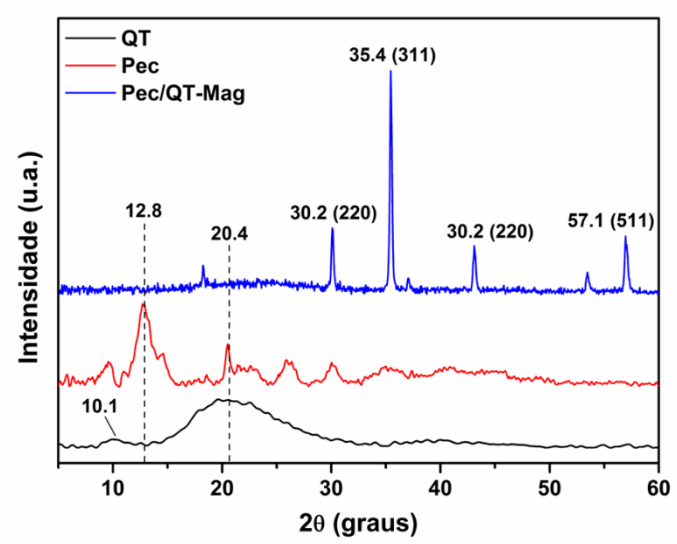

Figura 12. Difratograma de raios-X obtidos para QT, Pec e microesferas Pec/QT-Mag.

Segundo os difratogramas da QT, Pec e Pec/QT-Mag apresentados na Figura 12, nota-se que a QT apresenta um perfil de difração característico, com o aparecimento de um halo, devido a sua característica amorfa (OLIVEIRA; FERNANDES; CARVALHO; 2021). Já a Pec apresenta um padrão de difração característico de material semicristalino, porém com a formação da microesfera de Pec/QT-Mag verifica-se que o padrão de difração mostra-se predominantemente cristalino, o que pode ser atribuído a presença da Mag. Nota-se o aparecimento dos picos de difração em 30,2° (220), 35,4° (311) e 57,1° (511) característicos da estrutura cristalina da magnetita (FURMANSKI, L.M- 2014). Observa-se também que após a formação da microesfera, os picos de difração nos ângulos de 12,8° e 20,4º, que anteriormente eram observados nos difratogramas de Pec e da QT estão praticamente ausentes. Este fator pode ser atribuído a reticulação da QT como o TPP e a interação

eletrostática da Pec com a QT, o que reduz a organização destes polissacarídeos após a formação das microesferas.

5.5 Ensaios de Intumescimento

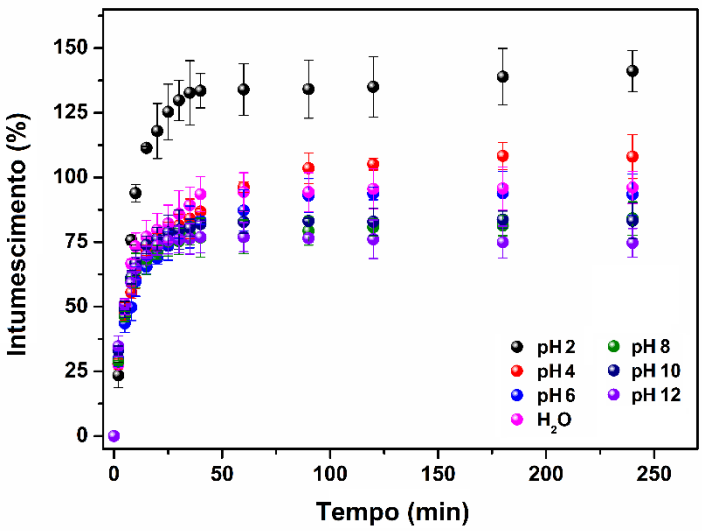

Figura 13. Curvas de intumescimento da microesfera Pec/QT-Mag em soluções tampão com diferentes pHs e água destilada.

A capacidade de absorção de água (intumescimento) das microesferas Pec/QT-Mag foi avaliada por meio de ensaios de intumescimento realizados em solução tampão com diferentes tipos de pH a temperatura ambiente. As curvas de intumescimento confeccionadas a partir dos dados coletados em diferentes intervalos de tempos são apresentadas na Figura 13. A curva de intumescimento das microesferas em pH ácido (2) demonstram que elas possuem uma cinética de absorção rápida. Cerca de 80 % de todo o líquido absorvido durante o experimento foi atingido nos primeiros 20-50 min após a imersão, indicando que os resultados foram bons.

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

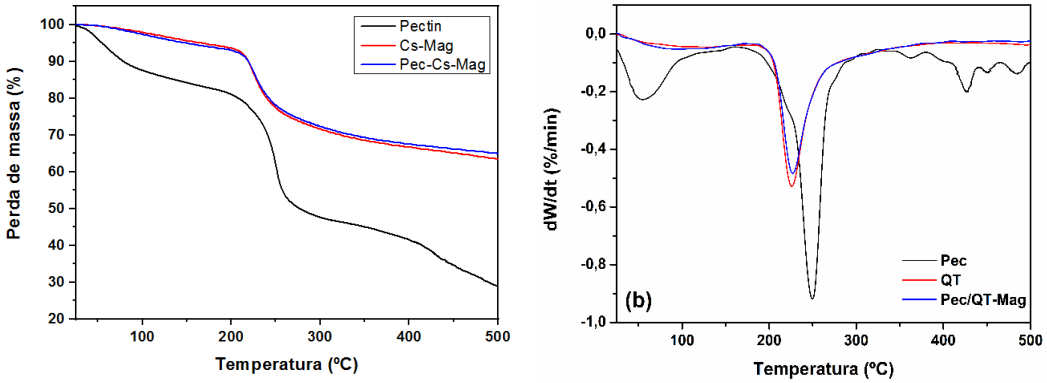

Figura 14. (a) Curvas de TGA e (b) DTG obtidas para a Pec, microesferas QT-Mag e Pec/ QT-Mag/.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para determinar quais alterações ocorreram na estrutura química dos materiais conforme a variação da temperatura. O comportamento térmico dos materiais na medida em que ocorre aumento de temperatura é apresentado na Figura 14 (a) (b).

As curvas TGA apresentaram dois estágios principais de perda de massa na faixa de temperatura analisada (30–500 ºC). Para Pec, o primeiro estágio observado até 150 °C é atribuído à desidratação dos materiais (ou seja, eliminação de água). O segundo estágio de perda de massa foi observado na faixa de 200-300 ºC e é relacionado com a despolimerização (diminuição do tamanho da cadeia polimérica) da estrutura da pectina. Em QT-Mag e Pec/QT-Mag apresenta uma perda de massa entre 200 °C e 280 °C, atribuída principalmente a perda de água, corresponde à degradação e desacetilação da quitosana.

A curva DTG da Pec revela que ela apresenta uma temperatura máxima de despolimerização em 250 °C, enquanto a curva DTG da Pec/QT-Mag apresenta temperatura, 225 °C (pode ser relacionada à despolimerização das cadeias de Pec livre).

5.7 Capacidade Adsorvente

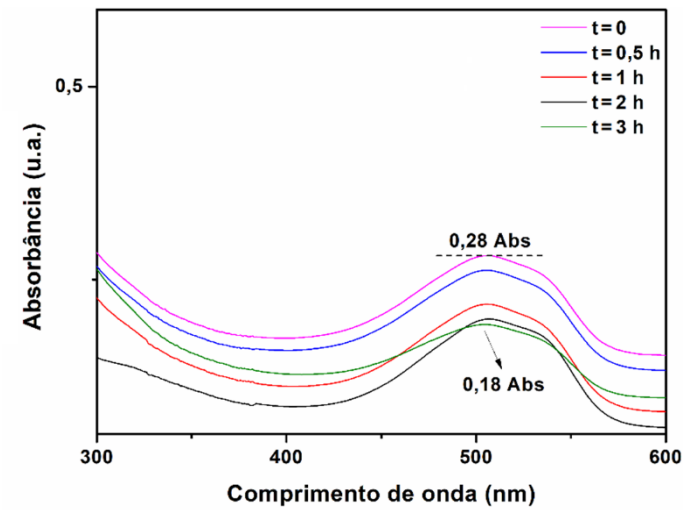

Figura 15. Espectros de UV-Vis no modo varredura para a solução de AM submetida à reação de Fenton em diferentes tempos reacionais.

O processo de descoloração baseado na reação do tipo Fenton pode ser resumido como uma reação onde H_2O_2 é convertido em uma espécie radical pelo seu contato ativo com o íon Fe. Então, a partir desse contato ativo, são geradas espécies radicais, sendo os radicais $^{\bullet}OH$ os mais reativos de todos os oxidantes produzidos. Então os radicais $^{\bullet}OH$ podem promover a oxidação e degradação de poluentes orgânicos, como o corante AM. Além disso, em reações Fenton heterogêneas, os radicais $^{\bullet}OH$ são comumente gerados na superfície do catalisador, e o processo de descoloração é um processo mediado pela superfície. Diante disso, a adsorção da molécula orgânica na superfície do catalisador é crucial para o seu processo de descoloração (MOTA et al. 2020). Conforme avaliado, com o avanço do tempo reacional a intensidade da banda de absorbância em λ próximo à 500 nm reduz, o que pode ser associado à degradação da estrutura do AM devido à reação de Fenton. Comparativamente, após 3 h de reação, a banda sofreu uma redução de cerca de 35% da sua intensidade. De forma preliminar, esse resultado confirma a ação catalítica das microesferas preparadas.

5.8 Perspectivas futuras

Vale informar que outros aspectos experimentais devem ser avaliados a fim de elevar o percentual de eficiência desse processo. Ainda, características físico-químicas do processo (cinética, por exemplo) deverão ser avaliadas, assim como os subprodutos da reação de degradação.

6 Conclusão

Em suma, a metodologia utilizada foi eficiente e simples para a obtenção das microesferas com Mag. As microesferas magnéticas recobertas com Pec apresentam maior homogeneidade, menos rugosidade e maior esfericidade. As análises de caracterização (FTIR, DRX e TGA/DTG) confirmaram a formação das microesferas e a presença da Mag no interior das mesmas. As microesferas Pec/QT-Mag apresentaram grande capacidade de absorção de líquidos aquosos mesmo em diferentes condições de pH. Essa característica pode ser associada à natureza hidrofílica dos polissacarídeos. Os grupos funcionais da Pec e QT pode atuar como ponto de interação com o corante (via adsorção), o que é importante para a posterior reação de degradação. Os experimentos preliminares demonstraram que as microesferas Pec/QT-Mag possuem capacidade de catalisar a reação de Fenton nas condições experimentais testadas. No futuro, estudos adicionais devem ser realizados para que a degradação do AM mediada pelas microesferas Pec/QT-Mag atinja percentuais maiores e maior eficiência.

7 Referências

Alaranjado de Metila P.A./ACS 25 g, **Resolução – CNNPA n°12, de 1978**. Disponível em: <https://www.vhtex.com.br/index.php?route=product/product&product_id=200319>. Acesso em: 19 maio. 2023.

Brasil, F. F. I. (Ed.). **Pectinas - Propriedades E Aplicações**. Insumos, junho 2016. v. 29

Cajuste, L. J., Carrillo, R. G., Cota, E. G., Laird, R. J. A distribuição ou metais a partir de águas residuais na VALLEY Maxican DE Mezquital. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 57, p. 763-771, 1991.

Castanharo, J. A. et al. Preparação e caracterização de microesferas poliméricas magnéticas à base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 303–309, 2012.

Chang, S.H., Wang, K.S., Li, H.C., Wey, M.Y., Chou, J.D. Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation, **J. Hazard. Mater**. 172, p.1131–1136, 2009.

Chhonkar, P.K; Datta, S.P; Joshi, H.C; Pathak, H; Impact of industrial effluents on soil health and agriculture—Indian experience: Part II—tannery and textile industrial effluents. J. Sci. Ind. Res. India 59, 446– 454, 2000.

Coelho, P. Reagente de Fenton e o seu Uso na Remediação de Áreas Contaminadas. 2014.

Cosmoteo. **Vendo O Invisível: Espectro Eletromagnético**. Disponível em: <https://horadeberear.com.br/2020/07/31/vendo-o-invisivel-espectro-eletromagnetico/>. Acesso em: 22 maio. 2023.

De Araújo, K. S. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.

Campos júnior, l. **Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica**. Rua gabriel monteiro da silva. Alfenas, mg: universidade federal de alfenas, 2014.

Do Nascimento Chinelato, N. **Síntese De Híbridos De Quitosana, Magnetita E Nanopartículas De Prata Para Uso Na Adsorção E Degradação Do Corante Violeta De Metila 2b**. Blumenau, Ufsc: Universidade Federal De Santa Catarina, 2022.

Dos Santos, C. R. **Integração Dos Processos Fenton E Adsorção Para O Tratamento De Efluentes Do Tingimento De Ágatas Contendo O Corante Rodamina B**. Lume, Ufrgs: Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, 2017

Ecycle, E. **Poluição da água: tipos, causas e consequências**. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/poluicao-da-agua/>. Acesso em: 24 abr. 2023.

ENGEMAT. **Análise Termogravimétrica (TGA)**. **engemat solucoes**, 2019. Disponível em: <http://engematsolucoes.com.br/analise-termogravimetrica-tga/>. Acesso em: 23 abr. 2023.

Eremektar, G; Selcukb, H; Mericc, S. Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: effect of preozonation. **Desalination** 211, 314–320, 2007.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. DA. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Quimica nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.

Feltre, R. **Química Geral 1 - Metais pesados em soluções**. São Paulo: Moderna, 1999.

FERREIRA, I. L. **Preparação e caracterização de biomateriais poliméricos para avaliaçãoda viabilidade de uso como phantom biológico**. Library: UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, 2016.

Furmanski, L. M., Benedet, K. M., Santos, K. G., D E Noni Jr, A., Arnt, A. B. C. Análise térmica do sulfato ferroso obtido a partir de carepa. In: **Congresso Brasileiro de Química**, Goiânia, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Quimica nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

Guohui, Y. et al. International Conference on Future Energy, Environment, and Materials Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Calcium Alginate/Multi-walled Carbon Nanotubes Composite Fibers. **Energy Procedia,** v.16, p. 863-868, 2012.

Janegitz, B. C., Lourenção, B. C., Lupetti, K. O., Fatibello, O. F. Desenvolvimento de um Método Empregando Quitosana para Remoção de Íons Metálicos de Água Residuárias. **Quimica Nova**, São Paulo, V. 30, N. 4, P1- 6, 2007.

Jia, Z. et al. Adsorption performance and mechanism of methylene blue on chemically activated carbon spheres derived from hydrothermally-prepared poly(vinyl alcohol) microspheres. **Journal of Molecular Liquids,** v. 220, p.56-62, 2016.

JREIGE, A. **Hipertensão, Saúde Vascular e Óxido Nítrico**. Disponível em: <http://hipertensaoesaude.blogspot.com/2013_06_01_archive.html>. Acesso em: 19 Maio. 2023.

Khalaf, M. N. **Green Polymers And Environmental Pollution Control**. Canada: Apple Academic Press Inc, 2017.

Lalnunhlimi, S.; Krishnaswamy, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology,** v. 47, p. 39-46, 2016.

Laus, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Quimica nova**, v. 29, n. 1, p. 34–39, 2006.

Leal, R. **Estudo Da Magnetita Como Material Adsorvedor De Íons Uranilo**. Autarquia Associada À Universidade De São Paulo: instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2012.

LESSA, E. F. **Desenvolvimento e Aplicação de Biossorventes no Tratamento de Soluções Aquosas Contaminadas por Azul de Metileno**. Pelotas, RS: Universidade Federal de Pelotas, 2017.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment**. Sci. Total Environ.** 473–474, 619–641, 2014.

MIAGUSUKU, M. D. **MEV: Entenda o que faz a Microscopia Eletrônica de Varredura? Afinko**, 16 jul. 2020. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-microscopia-eletronica-mev/>. Acesso em: 23 maio. 2023

Mota, H. P. et al. Polysaccharide/Fe (III)-porphyrin hybrid film as catalyst for oxidative decolorization of toxic azo dyes: An approach for wastewater treatment. **Arabian journal of chemistry**, v. 13, n. 7, p. 5923–5938, 2020.

Naidu, R., Andres, V., Espana, A., Liu, Y., Jit, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management**. Chemosphere** 154, 350–357, 2016.
Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Quimica nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

Oliveira, M. Z. F. Da S.; Fernandes, T. S. M.; Carvalho, T. V. Síntese e caracterização de beads de quitosana comercial reticulados com glutaraldeído. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, p. e12961, 2021.

Ortiz, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais CU^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, e Cd^{2+} em solução**. Tese de doutorado – programa de Ciências e Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, 2000.

Peixoto, F; Marinho, G; Rodrigues, K. Corantes têxteis: uma revisão. Holos, v.5, 2013.
Pergher, S. B. C., Oliveira, L. C. A., Smaniotto, A., Petkowicz, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 1-10, 2005.

Pignatello, J. J.; Oliveros, S. E.; Mackay, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology,** v. 36, p. 1-84, 2006.

Sá, M. L. De Et Al. Remoção do alaranjado de metila em meio aquoso por microcristais de h-MoO3 obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico. **Ceramica**, v. 66, n. 378, p. 197–207, 2020.

Spinelli, V. A.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; Kimura, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 15, p. 218-223, 2005.

Torres, M. A., Vieira, R. S., Beppu, M. M., Santana, C. C. Polímeros com condutividade iônica; Desafios Fundamentais e potencial tecnológico **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.15, p.306-312, 2005.

Trovatti, E. (Ed.). **Biopolímeros: Aplicações farmaceûtica e biomédica**. Eclética química journal, 2016. v. 41

Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P. Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com DDT. **Eclética Química Journal**, v. 30, n. 2, p. 69–75, 2005.

Y7rik. **Laranja de metila: características, síntese e aplicações**. **Maestrovirtuale.com**, 3 jan. 2020. Disponível em: <https://maestrovirtuale.com/laranja-de-metila-caracteristicas-sintese-e-aplicacoes/>. Acesso em: 24 abr. 2023