

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIANA MOSCHEN THOMAZZONI

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE *BEADS* DE LÍQUIDO IÔNICO NA ADSORÇÃO
E REMOÇÃO DE CROMO EM EFLUENTE SINTÉTICO**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

MARIANA MOSCHEN THOMAZZONI

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE *BEADS* DE LÍQUIDO IÔNICO NA ADSORÇÃO
E REMOÇÃO DE CROMO EM EFLUENTE SINTÉTICO**

**EVALUATION OF THE USE OF IONIC LIQUID BEADS IN THE ADSORPTION
AND REMOVAL OF CHROME IN SYNTHETIC EFFLUENT**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Maria Cassol

Coorientadora: Prof^a. Me. Priscila Soraia da
Conceição Ribeiro

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Michele Di Domenico

FRANCISCO BELTRÃO

2021

MARIANA MOSCHEN THOMAZZONI

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE *BEADS* DE LÍQUIDO IÔNICO NA ADSORÇÃO
E REMOÇÃO DE CROMO EM EFLUENTE SINTÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 25 de Agosto de 2021

Tania Maria Cassol
Doutorado em Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Michele Di Domenico
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Priscila Soraia da Conceição Ribeiro
Mestre em Engenharia Civil
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação encontra-se assinada na coordenação do curso de Engenharia Química”.

FRANCISCO BELTRÃO

2021

Dedico este trabalho a cada uma das 569.581 pessoas (e contando) que perderam a batalha contra o Vírus SARS-Cov-2 durante a pandemia. Que suas memórias permaneçam vivas no coração de seus entes queridos e, que cada família possa enxergar na ciência a luz que não se apaga frente a tempos sombrios.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Otenila Moschen, por seu apoio incondicional, sua compreensão e seu amparo. Sua certeza em ter criado um ser humano excepcional foi o que me fez acreditar que era possível.

Ao Professor Doutor André Zuber, que em um momento de extrema dificuldade, se recusou a me deixar desistir e me incentivou a seguir em frente. Ao enxergar em mim todo o potencial que eu jamais acreditei ter, foi meu amparo, meu amigo e meu exemplo. Nunca esquecerei de suas palavras. Aqui deixo minha eterna gratidão.

À minha orientadora, Professora Doutora Tania Maria Cassol, que por acreditar na minha capacidade me convidou para o mundo dos líquidos iônicos. Sua paciência e sabedoria foram minha base.

À Professora Mestre Priscila Soraia da Conceição Ribeiro, que gentilmente aceitou ser coorientadora deste trabalho. Saber que além de professora, posso ter a honra de te chamar de amiga, vale ouro. E à Professora Doutora Michele Di Domenico por sua delicadeza e precisão empregados na correção deste trabalho.

A todos os amigos que fiz durante a graduação, citar cada um e o quanto foram importantes nessa jornada, seria impossível, mas deixo aqui o registro da minha amizade verdadeira e reconhecimento pelos momentos, emoções vividas, angústias compartilhadas e vitórias comemoradas.

Às irmãs e irmãos que a UTFPR me presenteou, que direta ou indiretamente compartilharam o caminho comigo, agradeço imensamente. Passar pelas adversidades e enfrentar as batalhas diárias foi um pouco mais fácil por ter vocês. Por tantas e tantas vezes que me escutaram sem julgamentos, meu muito obrigada.

“Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto
você não tem condições melhores para fazer melhor
ainda!” – Mario Sérgio Cortella

RESUMO

Sais orgânicos à temperatura ambiente, também chamados de líquidos iônicos (LI), vem sendo estudados para a produção de *beads* poliméricos na última década. Líquidos iônicos são amplamente estudados, devido à maleabilidade de sua estrutura, na complexação com diversos tipos de compostos químicos, incluindo metais pesados. Visando a obtenção de um novo material direcionado ao tratamento avançado de efluentes industriais, *beads* poliméricos de hidrogel sensíveis ao pH foram produzidos à base de alginato de sódio, utilizando o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio como agente reticulante. Foram realizados três ensaios distintos para avaliar a capacidade de adsorção dos *beads*. Sendo, adsorção, quimissorção e gelificação iônica em solução híbrida contendo líquido iônico e cromo trivalente. No método testado, o líquido iônico resultou na formação de *beads* através de interação com o alginato de sódio. O sistema *beads*+LI foi caracterizado anteriormente através de espectroscopias de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR), de Raman e de ressonância magnética nuclear (RMN), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Testes de variação dos parâmetros de adsorção demonstraram que sob pH natural da solução em aproximadamente 3,63 os *beads* mantiveram sua integridade física, mostrando-se resistentes a ambientes ácidos. Além disso, a adsorção de cromo trivalente foi de 678,78 mg.g⁻¹, obtendo como remoção máxima 67,87%. A quimissorção instantânea confirmou a alta capacidade de remoção de cromo trivalente pelo LI utilizado neste estudo. Por fim, a gelificação iônica em solução híbrida demonstrou capacidade para aprisionamento de compostos de interesse dentro da matriz do hidrogel. No geral, os resultados obtidos indicam que este material apresenta potencial aplicação na remoção de metais pesados, em específico, o cromo trivalente.

Palavras-chave: alginato; metais pesados; quimissorção, gelificação iônica [TEA][HSO₄].

ABSTRACT

Room temperature organic salts, also called ionic liquids (ILs), have been studied to produce polymeric beads in the last decade. Ionic liquids are widely studied, due to the malleability of their structure, in the complexation with various types of chemical compounds, including heavy metals. Aiming to obtain a new material directed to the advanced treatment of industrial effluents, pH-sensitive polymeric hydrogel beads were produced based on sodium alginate, using the ionic liquid triethylammonium hydrogen sulfate as cross-linking agent. Three different assays were performed to evaluate the adsorption capacity of the beads. These were adsorption, chemisorption, and ionic gelling in a hybrid solution containing ionic liquid and trivalent chromium. In the tested method, the ionic liquid resulted in the formation of beads through interaction with sodium alginate. The beads+LI system was previously characterized through fourier transform infrared (FT-IR), Raman and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Tests of varying adsorption parameters demonstrated that under natural solution pH at approximately 3.63 the beads maintained their physical integrity, proving to be resistant to acidic environments. Furthermore, the adsorption of trivalent chromium was 678.78 mg.g⁻¹, with a maximum removal of 67.87%. The instantaneous chemisorption confirmed the high removal capacity of trivalent chromium by the LI used in this study. Finally, ionic gelling in hybrid solution demonstrated ability for entrapment of compounds of interest within the hydrogel matrix. Overall, the results obtained indicate that this material has potential application in the removal of heavy metals, in particular trivalent chromium.

Keywords: alginate; heavy metals; chemisorption; ionic gelling; [TEA][HSO₄].

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fontes de constituintes e contaminantes que ocorrem naturalmente no abastecimento de água potável	20
Figura 2 – Consumo de água por setor à nível nacional	21
Figura 3 – Os quatro passos de adsorção	29
Figura 4 – Ilustração esquemática para a microencapsulação de compostos	31
Figura 5 – Estrutura do alginato de sódio	32
Figura 6 – Ilustração do modelo "caixa de ovo"	33
Figura 7 – Aparato experimental da síntese do líquido iônico	36
Figura 8 – Rotaevaporador em funcionamento	36
Figura 9 – Esquema de preparação dos <i>beads</i>	38
Figura 10 – Diluições para construção da curva de calibração	39
Figura 11 – Esquema utilizado para o ensaio 1	40
Figura 12 – Esquema utilizado para o ensaio 1, imagem ampliada	41
Figura 13 – Esquema utilizado para o ensaio 2	42
Figura 14 – Esquema utilizado para o ensaio 2, imagem ampliada	42
Figura 15 – Detalhamento da reticulação do ensaio 3	43
Figura 16 – Estrutura proposta para o LI	45
Figura 17 – Sistema <i>beads</i> /LI formado	46
Figura 18 – Comparativo entre <i>beads</i> pré e pós secagem	47
Figura 19 – Curva de calibração cromo III	48
Figura 20 – Decaimento da concentração de cromo III em função da massa de <i>beads</i> adicionado	49
Figura 21 – Configuração proposta para a reticulação iônica do LI com o alginato de sódio	52
Figura 22 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton do [TEA][HSO ₄]	63
Figura 23 – Espectro de infravermelho do sistema <i>beads</i> /[TEA][HSO ₄], juntamente com o alginato e LI	64
Figura 24 – Configuração proposta para a reticulação iônica do LI com o alginato de sódio	65
Figura 25 – Espectro Raman obtido para o sistema <i>beads</i> /[TEA][HSO ₄] em comparação com o LI e o alginato	66
Figura 26 – Curvas de TGA do sistema <i>beads</i> /[TEA][HSO ₄] nas concentrações de LI a 25%, 50% e 75%	67
Figura 27 – Imagens MEV obtidas para: bead (A) e aumento na superfície do bead (C), (D) e (E).	69
Figura 28 – Imagens de microscopia óptica obtidas para o sistema <i>beads</i> /[TEA][HSO ₄] após a secagem	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais formas de emissões antrópicas de metais nos corpos d'água	22
Tabela 2 – Níveis máximos de contaminantes (NMC) de alguns compostos químicos inorgânicos	23
Tabela 3 – Padrões de lançamento de efluentes	25
Tabela 4 – Massa de beads formado por processo de reticulação	46
Tabela 5 – Remoção de cromo III por massa de beads	50
Tabela 6 – Comparação entre metodologias utilizadas na remoção de metais pesados	51
Tabela 7 – Curva de calibração para cloreto de cromo III	61
Tabela 8 – Absorbâncias obtidas e concentração final de cromo no ensaio 1	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[TEA][HSO ₄]	Hidrogenossulfato de Trietilamônio
[TOMA][Cl]	Cloreto de Trioctilmetilamônio
ANA	Agência Nacional de Águas
Beads	Esferas de líquido iônico encapsulado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	Environmental Protection Agency
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
LI	Líquido iônico
m/v	Relação massa por volume
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Nanômetro
NMC	Níveis máximos de contaminante
pH	Potencial Hidrogeniônico
RMN-1H	Ressonância Magnética Nuclear
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Ultravioleta – Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
As	Arsênio
B	Boro
Ba	Bário
Cd	Cádmio
CN	Cianeto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Et ₃ N	Trietilamina
F	Fluoretos
Fe	Ferro
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
Hg	Mercúrio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio amoniacal
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
S	Sulfetos
Se	Selênio
Sn	Estanho
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	Águas naturais	19
3.2	Metais pesados	22
3.3	Legislação ambiental	24
3.4	Tratamento de efluentes	26
3.4.1	Tratamento Preliminar	26
3.4.2	Tratamento Primário	27
3.4.3	Tratamento Secundário	27
3.4.4	Tratamento Terciário ou Avançado	27
3.5	Adsorção	28
3.6	Líquidos iônicos	30
3.7	Encapsulação	31
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	35
4.1	Síntese do líquido iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio	35
4.2	Produção dos <i>beads</i>	37
4.3	Espectroscopia de absorção UV-Vis	38
4.4	Construção da curva de calibração de cromo III	39
4.5	Análise da capacidade de adsorção	40
4.5.1	Ensaio 1 – Adsorção	40
4.5.2	Ensaio 2 – Quimissorção	41
4.5.3	Ensaio 3 – Reticulação de <i>beads</i> de líquido iônico em solução híbrida	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Síntese do líquido iônico Hidrogenossulfato de Trietilamônio	45
5.2	Produção dos <i>beads</i>	46
5.3	Construção da curva de calibração de cromo III	48
5.4	Análise da capacidade de adsorção	45
5.4.1	Ensaio 1 – Adsorção	49
5.4.2	Ensaio 2 – Quimissorção	51

5.4.3	Ensaio 3 – Reticulação de <i>beads</i> de líquido iônico em solução híbrida	52
6	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	56
	APÊNDICE A – Tabelas complementares	60
	ANEXO A – Caracterização do sistema <i>beads</i>/[TEA][HSO₄]	62

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso valiosíssimo para a humanidade e a qualidade dos recursos hídricos tem sido motivo de preocupação nas últimas décadas. A água se trata de um recurso renovável imprescindível, sendo utilizada em um largo espectro de atividades humanas, como o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola e, também, na produção de energia elétrica. Diante desse panorama, temas como o tratamento de efluentes visando a não poluição de corpos hídricos e a preservação das coleções de água vêm ganhando cada vez mais importância (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2015; AMIEL, 2019; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009; NUNES, 2012).

A preocupação quanto à preservação dos recursos hídricos e ao risco potencial de contaminação da água de abastecimento público, tem incentivado estudos com o objetivo de identificar os poluentes e, desenvolver tratamentos eficientes para removê-los. Apesar de já existirem métodos bem estabelecidos para a remoção de compostos metálicos, como a precipitação química, os 12 princípios da Química Verde trazem como proposta a redução do uso excessivo de produtos químicos nas plantas industriais (AMIEL, 2019; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

Como as cidades estão cada vez maiores, mais indústrias são necessárias para fornecer o conforto essencial à população e, com isso, mais resíduos líquidos são lançados nos corpos d'água. Neste cenário, entre os compostos mais preocupantes que podem acabar sendo lançados juntamente com o efluente nas coleções de água, estão os metais pesados (LEME, 2014; TUCCI, 2007).

Os metais pesados possuem como característica a bioacumulação ou biomagnificação. Devido a este fenômeno e à interligação da cadeia alimentar, uma série de consequências à saúde humana pode ser causada pela ingestão de cargas elevadas de metais, sendo que alguns destes compostos tem apresentado propriedades carcinogênicas, além de eventos de intoxicação, devido ao contato ou ingestão de alimentos contaminados (LIBÂNIO, 2010; NUNES, 2012).

Com base nisso, é imprescindível o desenvolvimento de alternativas para a remoção de metais pesados em efluentes, que não puderam ser eliminados apenas com tratamentos primários e secundários convencionais, de forma a devolver o rejeito líquido para a natureza com o mínimo de alteração dos recursos hídricos e,

além disso, prevenir a longo prazo a bioacumulação de metais no meio ambiente (NUNES, 2012).

Portanto, neste cenário, o tratamento correto de resíduos líquidos é de suma importância para a indústria, a qual deve adequar-se aos novos tempos e às novas tecnologias. Trazer para o cotidiano os tratamentos avançados de resíduos líquidos é abraçar a ciência e respeitar a natureza. Uma maneira de minimizar esses impactos é a criação e implementação de novas leis que definam limitações mais rígidas no descarte de efluentes em corpos hídricos. Em contrapartida, tecnologias eficazes precisam ser desenvolvidas para que sejam aplicadas de forma a realizar um tratamento adequado desses efluentes (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Nesse contexto, solventes verdes podem ser escolhidos para compor a gama de tecnologias disponíveis na indústria para a remoção de metais pesados como meio de tratamento desse efluente. Sendo assim, os líquidos iônicos podem ser considerados solventes verdes, visto sua capacidade de recuperação e reutilização nos processos. Devido à sua baixa pressão de vapor e cadeia extremamente maleável, os LI's comportam-se como excelentes complexadores de metais, e apresentam-se como mais uma alternativa na remoção de metais pesados dos efluentes (ALMEIDA, 2019; RAMOS, 2018; SILVA, 2020).

Mais uma possibilidade de tratamento inclui as tecnologias híbridas que são utilizadas visando atingir a máxima eficiência de remoção dos contaminantes, uma vez que certos metais não são completamente removidos por tratamentos de estágio único. Como exemplo, pode-se aliar solventes verdes como os LI's com técnicas de adsorção de compostos químicos (LIMA, 2016).

A adsorção é conhecida por ser uma forma de remoção de substâncias, podendo ser aplicado a efluentes industriais. Este método de remoção pode ser realizado utilizando a técnica de reticulação em alginato de sódio, também chamado de gelificação iônica (MAGALHÃES; VENDRAMINI, 2018; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005). E, de acordo com trabalhos recentes de Silva (2020), costuma apresentar boa eficiência.

Tendo em vista os impactos causados pela presença de metais no ambiente, fica claro a importância de se buscar tecnologias que possam ser empregadas no tratamento de águas residuárias contendo estes componentes e, a partir dessas tecnologias, criar rotas utilizando diferentes combinações com o objetivo de remoção

total dos metais pesados em efluentes, aliando ciência à visão de preservação ambiental.

Portanto, utilizar líquidos iônicos reticulados em alginato como forma de adsorver os metais pesados é uma alternativa que pode ser levada em conta no momento de desenvolver e adequar os processos industriais aos novos tempos, e seu estudo pode contribuir de forma positiva no âmbito da química ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Propor uma tecnologia inédita de tratamento avançado de efluentes para remoção de cromo trivalente, a partir da adsorção em microesferas de alginato de sódio utilizando líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio como agente reticulante.

2.2 Objetivos específicos

De forma a cumprir o objetivo geral, delineiam-se os seguintes objetivos específicos:

- Definir uma metodologia para microencapsular o líquido iônico na matriz do alginato de sódio e realizar a reticulação dos *beads*;
- Quantificar a adsorção do metal cromo trivalente.
- Avaliar a utilização do líquido iônico [TEA][HSO₄] como agente reticulante na formação de materiais adsorventes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente tópico abordará em suas seções as águas naturais, metais pesados, legislação ambiental, tratamentos de efluentes, adsorção, líquidos iônicos e por fim, a encapsulação.

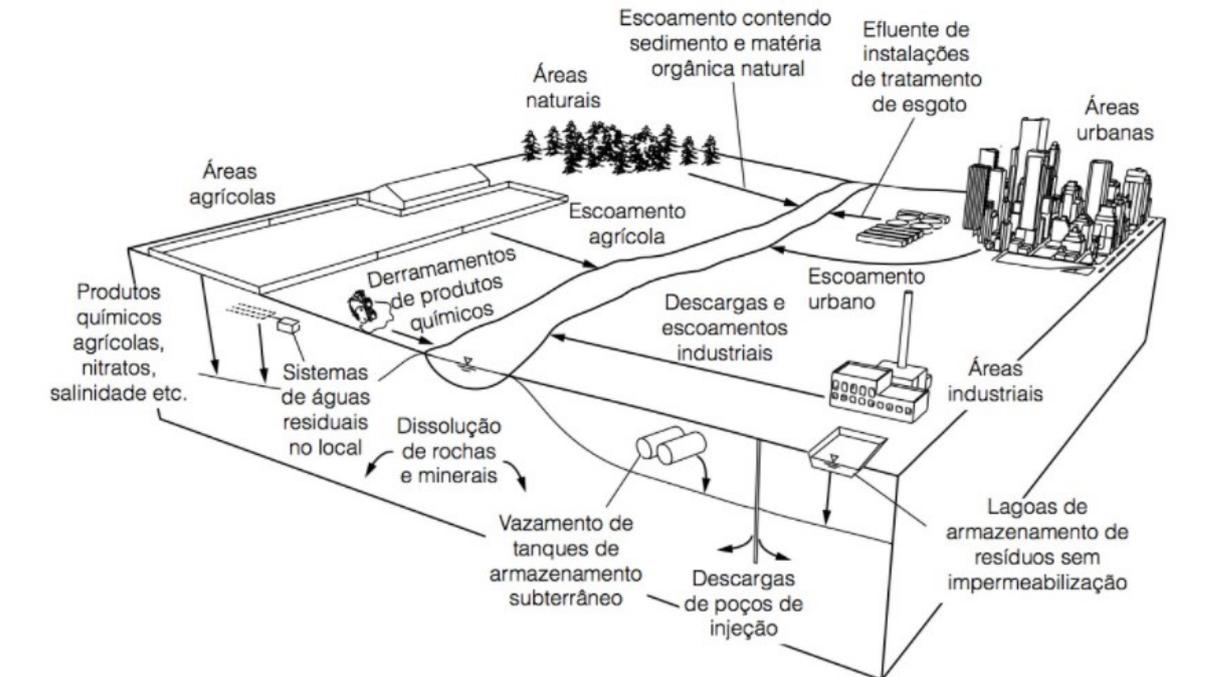
3.1 Águas naturais

A água é o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva e constitui-se também no solvente universal. Diversas características das águas naturais ocorrem devido a capacidade de solubilização. O que diferencia um corpo d'água de outro são as características do solo da bacia hidrográfica pela qual essa água passa. Como consequência, o corpo d'água será um conjunto de características geológicas, morfológicas, hidrológicas, de vegetação, do clima predominante e, principalmente, das atividades antrópicas desenvolvidas ao longo de seu percurso (CONAMA, 2005; LIBÂNIO, 2010; VON SPERLING, 2005).

Quando alguma substância estranha a este meio ambiente natural ao percurso do corpo d'água se faz presente, pode ocorrer a poluição e/ou a contaminação. Usualmente a contaminação de mananciais superficiais e subterrâneos se deve aos efluentes urbanos, como o esgoto cloacal, pluvial e os resíduos sólidos. Um dos motivos pelos quais isso acontece é a baixa fiscalização do esgoto doméstico, que devido à precariedade e/ou escassez de saneamento básico em certas regiões do país, acabam sendo despejados inadequadamente nos corpos d'água (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; TUCCI, 2007).

Existem diversas formas de contaminação das águas, como escoamento agrícola, urbano e industrial, além, é claro, do escoamento contendo sedimento e matéria orgânica natural, entre outras, que podem ser observados na Figura 1. Visto que a água atua como meio de transporte, seja pelo escoamento superficial ou subterrâneo, as características das águas naturais são fruto dessa série de processos que ocorrem no corpo hídrico e na bacia hidrográfica (GIRARD, 2013; LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009; LIBÂNIO, 2010).

Figura 1 – Fontes de constituintes e contaminantes que ocorrem naturalmente no abastecimento de água potável



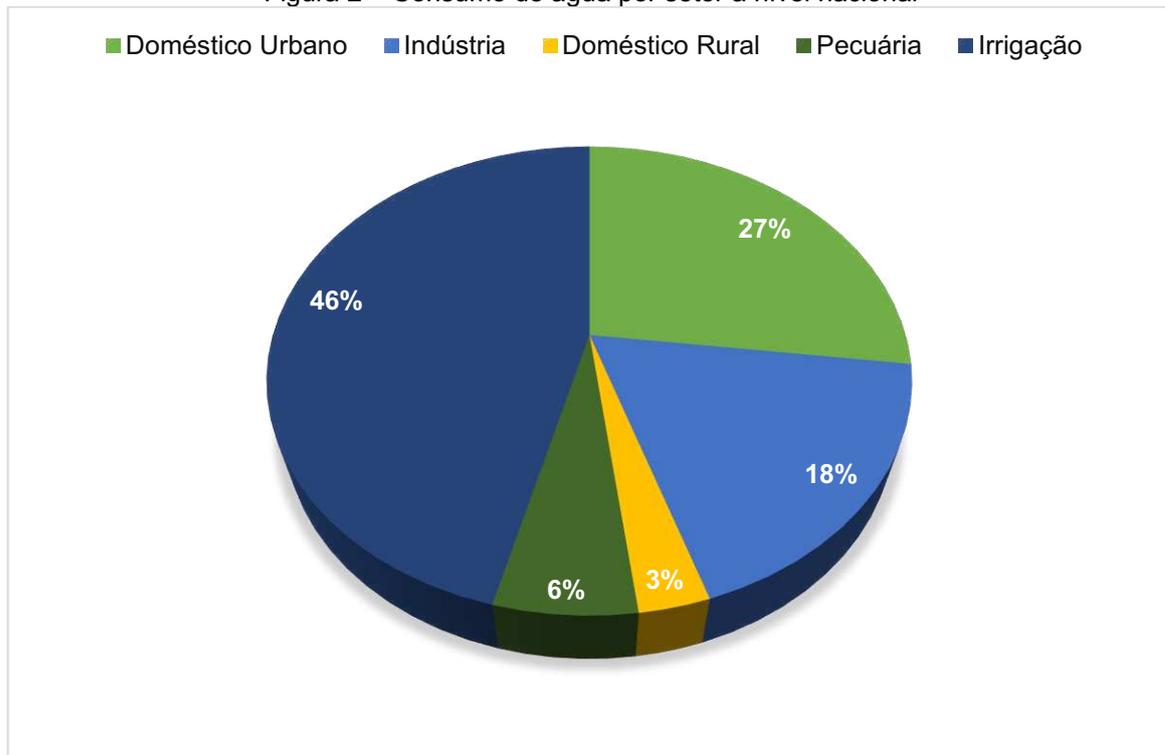
Fonte: Libânio (2010).

Existe ainda a possibilidade de os poluentes chegarem aos corpos d'água a partir de fontes pontuais, que caracteriza o lançamento de poluentes em locais específicos, geralmente por meio de tubos, ou por fontes difusas, que liberam poluentes em uma área ampla por meio do escoamento superficial (*runoff*). Apesar de as descargas das fontes difusas serem geralmente mais diluídas do que aquelas oriundas de fontes pontuais, elas são mais difíceis de ser identificadas e controladas (GIRARD, 2013).

Conforme salientado, as águas naturais apresentam capacidade de dissolução de grande diversidade de substâncias. A relevância das substâncias dissolvidas presentes nas águas naturais se relaciona diretamente com o tipo de uso ao qual essa água foi empregada e com as atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica (LIBÂNIO, 2010).

Em nível mundial, do volume total de água coletada que é utilizada para consumo responde apenas por 10%, sendo a menor parcela e, seu maior volume de uso é para fins agrícolas cerca de 69%, seguido do uso industrial com 21% (LIBÂNIO, 2010). No Brasil, tais percentuais apresentam-se ligeiramente distintos de acordo com a Figura 2.

Figura 2 – Consumo de água por setor à nível nacional



Fonte: Adaptado de Libânio (2010).

Falando especificamente do setor industrial, a água é a matéria prima utilizada de forma mais ampla e abundante, por isso, o cuidado com este recurso é de extrema importância. Segundo a Agência Nacional de Águas (2015), e por definição da Resolução Nº 430/11 do CONAMA, efluente é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos, todo líquido que escoar para fora de um recipiente ou de outro sistema, bem como águas que saem de uma estação de tratamento podem ser consideradas efluente. Sendo assim, o descarte incorreto deste rejeito líquido pode alterar a fauna local prejudicando o ecossistema, por isso, o tratamento apropriado do efluente é indispensável (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2015).

Diversos metais pesados são encontrados na forma dissolvida nas águas naturais, resultado de ações antrópicas, como lançamento de efluentes industriais (líquidos e gasosos), de fertilizantes e da lixiviação de áreas de garimpo e mineração, com agravante de não conferir sabor ou odor à água de consumo, conforme observa-se na Tabela 1. Distinto de quando o aporte advém de fontes naturais em razão do intemperismo das rochas, pois neste caso, apresentam-se usualmente complexados à matéria orgânica, maximizando a sedimentação e

reduzindo a cor e turbidez das águas superficiais (LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009; LIBÂNIO, 2010; VON SPERLING, 2005).

Tabela 1 – Principais formas de emissões antrópicas de metais nos corpos d'água

Metal	Principais emissores
Arsênio	Mineração, combustão de carvão, resíduos químicos, erosão de depósitos naturais, escoamento de pomares, escoamento de resíduos de produção de vidro e eletrônicos
Cádmio	Galvanoplastia, queima de carvão, incineração de plásticos, corrosão de tubos galvanizados, erosão de depósitos naturais, descarga de refinarias de metal, escoamento de desperdício de baterias e tintas
Chumbo	Emissões automotivas, resíduos industriais, mineração, corrosão do encanamento doméstico, erosão de depósitos naturais
Cobre	Galvanização de metais, mineração, resíduos industriais, fungicidas, corrosão do encanamento doméstico, erosão de depósitos naturais
Cromo	Emissão industrial, galvanização de metais
Mercúrio	Queima de carvão, resíduos industriais, mineração, garimpo, erosão de depósitos naturais, descarga de refinarias e fábricas, escoamento de aterros e lavouras
Níquel	Corrosão de tubos galvanizados, erosão de depósitos naturais, descarga de refinarias de metal
Zinco	Resíduos industriais, galvanização de metais, encanamentos

Fonte: Adaptação do conteúdo de Baird; Cann (2011), Environmental Protection Agency (2009), Girard (2013), Lenzi; Favero; Luchese (2009).

3.2 Metais pesados

Segundo Nunes (2012), metais pesados são substâncias que possuem peso específico maior que 5 g.cm^{-3} ou possuem número atômico maior que 20. Estes diferenciam-se dos outros elementos por não serem totalmente degradáveis em formas não tóxicas (BAIRD; CANN, 2011; LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009; NUNES, 2012).

A *Environmental Protection Agency* (2009), que é a Agência de proteção Ambiental Americana, considera como prioritária a remoção de arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e zinco (Zn), antes que ocorra o descarte do efluente no corpo hídrico receptor, como parâmetros internacionais a serem seguidos (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

No que versa sobre o cenário nacional, a Resolução Nº 430/2011 do CONAMA é ainda mais restritiva e, considera como prioritária a remoção de todos os metais citados acima e inclui bário (Ba), boro (B), cianeto (CN), estanho (Sn), ferro (Fe), fluoreto (F), manganês (Mn), nitrogênio amoniacal (N), prata (Ag), selênio (Se) e sulfeto (S), na lista de parâmetros inorgânicos aos quais o efluente deve estar enquadrado (CONAMA, 2011).

Contudo, a toxicidade na água é dependente do grau de oxidação do íon metálico e da forma que se encontra, de forma que estes metais, quando encontrados nos efluentes industriais, devem ser removidos antes do lançamento em corpos d'água ou antes do tratamento biológico, uma vez que sua presença pode inibir a ação dos microrganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica (NUNES, 2012).

Sabe-se que metais são substâncias elementares que não podem ser degradados em formas mais simples e menos tóxicas, persistindo inalterados na natureza por anos causando a bioacumulação de elementos tóxicos. Além disso, os metais são biomagnificados por organismos aquáticos, ocorrendo o acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro, ao longo de uma cadeia alimentar (GIRARD, 2013).

Embora alguns metais possam desempenhar importantes funções aos integrantes do bioma aquático, como por exemplo, magnésio e cobre que são integrantes da clorofila e dos citocromos, a quase totalidade apresenta algum grau de toxicidade aos organismos, mesmo em concentrações muito baixas (BAIRD; CANN, 2011; GIRARD, 2013; LIBÂNIO, 2010; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Alguns exemplos de compostos químicos estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Níveis máximos de contaminantes (NMC) de alguns compostos químicos inorgânicos

Metal	Principais efeitos na saúde	NMC (mg/L)
Arsênio	Efeitos de toxicidade dérmica, efeitos no sistema nervoso, lesões na pele, problemas nos sistemas circulatórios e aumento do risco de desenvolvimento de câncer	0,10
Cádmio	Efeitos renais	0,005
Chumbo	Danos ao sistema nervoso central e periférico, pressão alta, efeitos renais, atrasos no desenvolvimento físico ou mental, déficits leves de atenção e aprendizado em crianças	0,015
Cobre	Danos no fígado e rins, efeitos gastrointestinais	1,3
Cromo	Dermatite alérgica	0,1
Mercúrio	Danos ao sistema nervoso central, efeitos renais	0,002
Níquel	Efeitos renais	0,005
Zinco	Efeitos cosméticos como descoloração da pele ou dos dentes	5,0

Fonte: Adaptado do conteúdo de Environmental Protection Agency (2009) e Girard (2013).

O lançamento de efluentes que apresentam concentrações de metais pesados fora dos parâmetros previstos podem poluir e/ou contaminar o corpo hídrico ao alterar a concentração natural de metais encontrados no leite do corpo aquoso, propiciando a toxicidade deste meio (LEME, 2014; LIBÂNIO, 2010; NUNES, 2012).

O contato dos metais pesados com os ambientes, sejam eles aquático ou terrestre, por consequência acabam afetando o ser humano, direta ou indiretamente. Devido à interligação da cadeia alimentar, a bioacumulação em corpos hídricos pode trazer sérias consequências à saúde humana no que tange aos eventos de intoxicação. Uma série de danos pode ser causada pela contaminação por metais, a ingestão de cargas elevadas destes compostos tem apresentado propriedades carcinogênicas, já tendo sido verificadas em experiências com cobaias (LIBÂNIO, 2010; NUNES, 2012).

Com esses exemplos fica claro os impactos causados pela exposição de animais e humanos a compostos metálicos, por isso, deve existir uma preocupação relacionada ao tratamento adequado dos efluentes a fim de minimizar a presença de metais nos corpos hídricos. Uma maneira de minimizar a presença de destes compostos no ambiente é respeitar as normas e os padrões relacionados ao descarte de efluentes dispostos na legislação ambiental.

3.3 Legislação ambiental

A legislação ambiental é o conjunto de normas que regula o descarte de efluentes líquidos nos corpos d'água com o intuito de limitar a carga poluidora lançada na natureza. De acordo com a Lei Nº 6.938 de 31 de agosto de 1981, no Brasil, a responsabilidade pela proteção e melhoria da qualidade ambiental, são dos órgãos constituintes do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), dentre eles, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a Agência Nacional de Águas (ANA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e ainda, Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (Instituto Chico Mendes). Estes são órgão formuladores de lei e reguladores de atividades no que diz respeito ao descarte de efluentes líquidos no Brasil (BRASIL, 1981).

Contudo, a legislação brasileira ainda é muito deficiente, no que diz respeito especificamente a resoluções que regem os níveis de toxicidade de compostos inorgânicos aceitáveis para descarte das águas residuárias em corpos hídricos. São poucas as resoluções que versam sobre o tema e menos ainda, quando se trata de metais pesados. Pode-se citar a Resolução Nº 430/11 do CONAMA, como a mais restritiva delas.

Com base no inciso 5º do Art. 34º da Resolução Nº 430/11 do CONAMA, foram sumarizados na Tabela 3 abaixo os níveis máximos de compostos inorgânicos, ou seja, de metais (totais ou dissolvidos) presentes no efluente a ser descartado. Os valores apresentados nesta tabela estão definidos em miligramas por litro de efluente líquido (CONAMA, 2011; LEME, 2014; NUNES, 2012).

Tabela 3 – Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Bário total	5,0 mg/L Ba
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ³⁺
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Prata total	0,1 mg/L Ag
Zinco total	5,0 mg/L Zn

Fonte: Adaptado da Resolução 430/11 do CONAMA (2011).

Posto isto, quaisquer substâncias que forem encontradas em níveis de concentração acima do estabelecido pela Resolução Nº 430/11 do CONAMA, passam a ser consideradas contaminantes aos corpos hídricos receptores.

Cabe lembrar que contaminante e poluente são propriedades distintas das águas. A Resolução Nº 420/09 do CONAMA, define contaminação como a presença de substâncias químicas no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações que venham a restringir a utilização do recurso ambiental, sendo definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger. Em resumo, significa qualquer coisa que esteja no corpo hídrico e que possa causar doença (CONAMA, 2009).

Já a poluição de um recurso natural, indica a ocorrência de alterações prejudiciais ao meio aquático, quando tais alterações colocam em risco a saúde dos elementos da biota aquática ou do ser humano que dele faz uso, a poluição passa a caracterizar também contaminação. Nem sempre um corpo d'água poluído estará contaminado, mas a contaminação é consequência da ação antrópica e sempre estará associada à poluição. Em suma, é qualquer alteração produzida no meio aquático através do lançamento de substâncias nocivas ao meio (LIBÂNIO, 2010). O que pode ser complementado pela Resolução Nº 357/05 do CONAMA, que define

carga poluidora pela quantidade de determinado poluente transportado ou lançado em um corpo de água receptor (CONAMA, 2005).

3.4 Tratamento de efluentes

Segundo Rocha, Rosa e Cardoso (2009), efluente industrial é o rejeito líquido resultante dos processos industriais e é caracterizado por uma vasta gama de poluentes, tanto em tipo e composição, como em volumes e concentrações. De forma direta, o tratamento de águas residuárias depende do nível de contaminação e das condições do corpo hídrico receptor da descarga (NUNES, 2012; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; VON SPERLING, 2005).

Com isso, definem-se os níveis de tratamento de efluentes em tratamento preliminar (onde predominam mecanismos físicos), tratamento primário (onde também há o predomínio de mecanismos físicos), na sequência tem-se o tratamento secundário (onde há o predomínio de mecanismos biológicos) e, por fim, o tratamento terciário ou avançado (onde podem ter mecanismos físicos, químicos ou biológicos, com característica de remoção específica de poluentes) (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2015; NUNES, 2012; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; VON SPERLING, 2005).

3.4.1 Tratamento Preliminar

Consiste na remoção das sujidades grosseiras, materiais de maiores dimensões, tais como galhos, objetos, óleos e graxas, pedras e areia. Para este fim, utilizam-se grades, peneiras rotativas, trituradores, desarenadores, caixas de retenção, calhas etc. (NUNES, 2012; VON SPERLING, 2005).

A principal finalidade do tratamento preliminar é a proteção dos dispositivos de transporte (bombas e tubulações), proteção das unidades de tratamento subsequentes e proteção dos corpos receptores, evitar abrasão nos equipamentos e tubulações, reduzir a possibilidade de obstrução e facilitar o transporte do líquido (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; VON SPERLING, 2005).

3.4.2 Tratamento Primário

Neste nível de tratamento, ocorre a remoção de sólidos finos e inorgânicos (sedimentáveis ou flutuantes) e a degradação de matéria orgânica em suspensão. Para que estes objetivos sejam cumpridos, faz-se o uso de decantação primária simples, reatores anaeróbios, flotação, neutralização e precipitação química de baixa eficiência. Porém, a maioria destes tratamentos não atinge eficiência acima de 60%, o que, a depender do tipo de efluente, pode significar que será preciso levar o rejeito líquido para um próximo nível de tratamento (BAIRD; CANN, 2011; NUNES, 2012; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

3.4.3 Tratamento Secundário

Nesta etapa, são removidos os sólidos inorgânicos, matéria orgânica dissolvida e em suspensão (NUNES, 2012; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Bactérias e outros microrganismos fazem a quebra dos detritos orgânicos presentes no efluente após o tratamento primário (GIRARD, 2013). Os processos de tratamento secundário, em sua grande maioria, incluem processos de lodos ativados, lagoas de estabilização, reatores anaeróbios de alta eficiência, lagoas aeradas, filtros biológicos e precipitação química de alta eficiência (NUNES, 2012). Dificilmente a eficiência de remoção é inferior à 90%, porém, se ainda assim o tratamento não alcançar os parâmetros necessários para descarga do efluente em um corpo hídrico, passa-se ao tratamento terciário (GIRARD, 2013; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

3.4.4 Tratamento Terciário ou Avançado

Por fim, quando os tratamentos preliminares, primários ou secundários não são capazes de fazer com que o efluente atinja os parâmetros mínimos legais para lançamento no corpo receptor, pode-se lançar mão dos tratamentos avançados, também denominados de polimento final. Nos tratamentos terciários, se busca remover as demais substâncias persistentes ou recalcitrantes nas águas residuárias, que não puderam ser retirados nas etapas anteriores, a fim de atingir os parâmetros desejados. Geralmente, as substâncias a serem removidas consistem em nutrientes,

organismos patogênicos, compostos não biodegradáveis, sólidos inorgânicos dissolvidos, sólidos em suspensão remanescentes e metais pesados. Para isso, os processos finos elencam a osmose reversa, eletrodiálise, troca iônica, filtros de areia, remoção de nutrientes, oxidação química, remoção de organismos patogênicos e adsorção, como formas de tratamento avançado (NUNES, 2012; VON SPERLING, 2005).

Portanto, sabendo que cargas elevadas de metais ingeridas podem ser cancerígenas e até mesmo letais, é imprescindível que a remoção desses compostos ocorra de maneira eficiente e, para tal, uma das alternativas mais viáveis para reduzir a concentração dos metais a níveis irrisórios é a adsorção, seja ela adsorção física, ou adsorção química (GIRARD, 2013; LEME, 2014; LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2009; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; VON SPERLING, 2005).

3.5 Adsorção

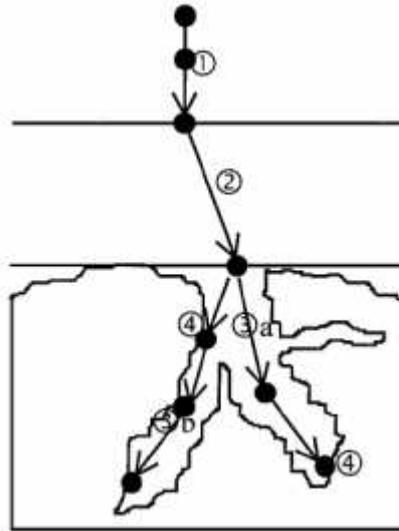
A adsorção pode ser definida como uma transferência de massa do tipo fluido-sólido. É o processo pelo qual uma molécula adere à superfície de um sólido e, que explora a capacidade dos sólidos em concentrarem na sua superfície determinadas substâncias presentes num fluido (COSTA, 2007; DALVIN, 2011; FOUST *et al.*, 2015; TADINI *et al.*, 2016).

Para Weber e Smith (1987) a cinética de adsorção ocorre em quatro etapas sucessivas, esquematizadas na Figura 3.

1. Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
2. Transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a superfície externa do adsorvente (difusão externa à partícula);
3. Transporte pelos poros: envolve o transporte do adsorvato pelos poros da partícula de adsorvente, por uma combinação de difusão molecular no líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna à partícula);

4. Adsorção: interação do adsorvato em um sítio disponível na superfície do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação ou complexação.

Figura 3 – Os quatro passos de adsorção



Fonte: Adaptado do conteúdo de Santos (2017) e Weber; Smith (1987).

Define-se adsorvente como a substância aonde o composto ou molécula de interesse fica retida e, a substância agregada, como adsorvato. Sendo assim, a adsorção é um processo no qual se separa o soluto de interesse dos demais componentes contidos no fluido em análise, por meio da aderência daquele soluto ao sólido em questão (GEANKOPLIS, 2009; TADINI *et al.*, 2016). Porém, esse fenômeno ocorre somente se houver forças de atração das moléculas à interface do adsorvente, comuns a todas as superfícies, que são as interações de Van der Waals (COSTA, 2007; DALVIN, 2011; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005; TADINI *et al.*, 2005).

É interessante que os adsorventes sejam altamente porosos de forma a comportar uma grande área interna por unidade de volume. Uma vez que os adsorvatos se concentram sobre a superfície do adsorvente, quanto mais poroso o sólido for, maior será a superfície disponível para adsorção (GEANKOPLIS, 2009; TADINI *et al.*, 2016). O processo de adsorção ocorre até que a energia do sistema tenha alcançado um mínimo, ou seja, quando o equilíbrio do sistema é alcançado (DALVIN, 2011; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Pode-se resumir os mecanismos adsorptivos em físicos ou químicos (COSTA, 2007). De acordo com Tadini *et al.* (2016), adsorção física, ou fisiossorção, é um fenômeno facilmente reversível, com fracas forças de atração intermoleculares entre adsorvente e adsorvato. Há ainda a possibilidade de sobreposição de camadas de adsorvato. Já a adsorção química, ou quimissorção, é um fenômeno normalmente irreversível, resultado de interações mais específicas entre o adsorvente e a primeira camada de adsorvato, envolvendo a partilha de elétrons. Esta ocorre apenas na primeira camada de moléculas adsorvidas havendo ainda sobreposição de camadas por fisiossorção (TADINI *et al.*, 2016).

Embora os materiais mais utilizados para a adsorção sejam sílica gel, carvão de ossos, carvão ativado, alumina ativada, entre outros, em meados de 1980, surgiram estudos sobre a capacidade de solubilidade e adsorção de substâncias conhecidas como líquidos iônicos (LI's). Estes, de alta capacidade de ligação e maleabilidade de estrutura química, podem ser sintetizados conforme necessidades específicas, mostrando-se como um recurso valiosíssimo no combate à contaminação de águas por metais (COSTA, 2007; FOUST *et al.*, 2015; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005; RAMOS *et al.*, 2015; RAMOS, 2018).

3.6 Líquidos iônicos

Por definição, líquidos iônicos (LI's) são sais orgânicos com ponto de fusão abaixo de 100°C. Por serem constituídos por íons, podem ser referidos erroneamente como sais fundidos (CASSOL, 2019; DUPONT; SOUZA; SUAREZ, 2003; RAMOS, 2018).

Porém, diferentemente dos sais fundidos, os líquidos iônicos têm baixa inflamabilidade, boa condutividade iônica e alta estabilidade química, eletroquímica e térmica. Além disso, podem ser aquecidos até 300°C antes de se decomporem e são reconhecidos por apresentarem pressão de vapor desprezível e como resultado de forças iônicas intermoleculares fortes, os LI's são caracterizados pela viscosidade relativamente alta (CASSOL, 2019; RAMOS *et al.*, 2015; RAMOS, 2018).

As propriedades únicas dos LI's, os distinguem dos solventes orgânicos tradicionais, além da sua capacidade de serem recuperados e reutilizados (RAMOS, 2018). Uma característica importante dos LI's é a complexação com metais, o que os

tornam extremamente interessantes para a remoção de compostos químicos inorgânicos, como os metais pesados (RAMOS *et al.*, 2015; RAMOS, 2018).

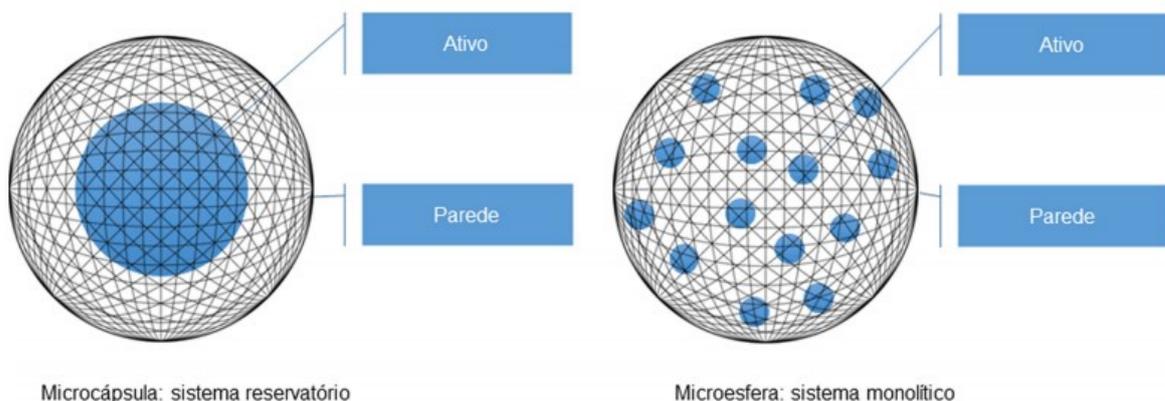
Sabendo que o aumento da área superficial está diretamente ligado ao crescimento da taxa de adsorção, a reticulação dos líquidos iônicos em alginato de sódio é capaz de propiciar maior contato entre os metais e o adsorvente, promovendo a remoção de compostos contaminantes de maneira mais eficiente e vantajosa quando em comparação apenas à remoção de metais via precipitação química (DUPONT; SOUZA; SUAREZ, 2003; NUNES, 2012; TADINI *et al.*, 2016).

3.7 Encapsulação

Também chamado de reticulação polimérica, ou *crosslinking*, o método de encapsulação consiste no aprisionamento ou revestimento de substâncias ou compostos dentro de outro material, seja na forma de micropartículas ou nanopartículas. O material encapsulado é denominado núcleo ou material ativo, e o material que promove a cobertura é denominado material de parede, carreador ou agente encapsulante (MADENE *et al.*, 2006).

Basicamente, as estruturas reticuladas diferenciam-se pela distribuição do recheio. Se a estrutura formada é do tipo “reservatório”, onde o recheio está envolvido pela matriz, obtêm-se as micropartículas. Porém, se o recheio está disperso na matriz, formando uma estrutura tipo “esponja”, têm-se as microesferas, conforme pode ser observado na Figura 4 (PEREIRA *et al.*, 2018; SUFREDINI, 2019).

Figura 4 – Ilustração esquemática para a microencapsulação de compostos

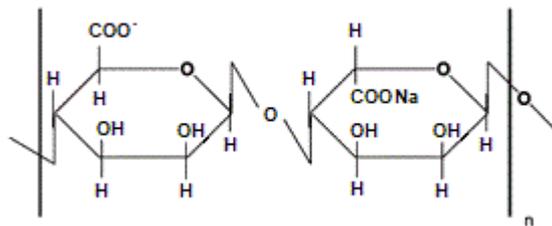


Fonte: Pereira *et al.* (2018).

A seleção do tipo de material de parede mais adequado depende da aplicação e do tipo de mecanismo desejado, assim como das propriedades físico-químicas do agente encapsulante e da solubilidade final do material ativo, das condições de produção e do material final desejado e, tem impacto direto na eficiência da encapsulação e sua estabilidade. Além disso, a adsorção é influenciada diretamente pelo estado físico do material de parede. Geralmente, materiais de parede no estado vítreo são mais impermeáveis se comparados ao estado não vítreo ou gomoso (MADENE *et al.*, 2006; PEREIRA *et al.*, 2018; SUFREDINI, 2019).

Para promover a interação adsortiva entre os líquidos iônicos e os metais pesados, é possível sintetizar *beads*, que são microesferas de hidrogel, sintetizadas a partir de biopolímeros ou polímeros sintéticos. Os *beads* são estruturas que podem ser obtidas de polímeros naturais, como alginato de sódio (conforme se observa na Figura 5) ou quitosana e, também, de celulose microcristalina, que serão o material de parede da microcápsula (SILVA, 2020).

Figura 5 – Estrutura do alginato de sódio



Fonte: Silva (2020).

O alginato de sódio é um polissacarídeo hidrossolúvel, de baixo custo e ocorrência natural, sendo encontrado e extraído principalmente nas paredes celulares e intracelulares de algas marrons, via tratamento com soluções alcalinas aquosas (ANNAN; BORZA; HANSEN, 2008; GOMBOTZ; WEE, 2012; SUFREDINI, 2019).

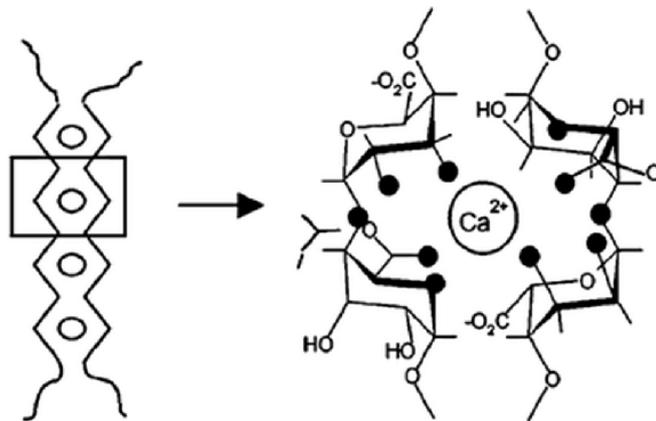
Por ser um copolímero, possui estrutura linear de alta massa molar com seções rígidas e flexíveis, formadas por blocos de ácido β -D manurônico (M) e ácido α -L gulurônico (G), as quais constroem a estrutura pela formação de blocos G-G, G-M e M-M (GOMBOTZ; WEE, 2012; SCHOUBBEN *et al.*, 2010).

Assume-se que G são as únicas moléculas do alginato que formam reticulação com íons bivalentes e, portanto, é a principal característica estrutural que

contribui para a formação de gel (CÉLIS, 2014; DRAGET; TAYLOR, 2011; SUFREDINI, 2019).

Em geral, alginatos com elevado teor de unidades G formam géis estáveis, com permeabilidade elevada quando comparada com alginatos com um alto teor de unidades M. O efeito cooperativo entre os blocos G formam uma estrutura tridimensional conhecida como “modelo caixa de ovo” ou “*egg-box*”, o que pode ser visto na Figura 6 (BRACCINI; PÉREZ, 2001; COSTA, 2014; SUFREDINI, 2019).

Figura 6 – Ilustração do modelo "caixa de ovo"



Fonte: Braccini; Pérez (2001).

Sendo assim, para realizar o aprisionamento do composto ativo, pode-se utilizar a técnica de gelificação externa ou gelificação iônica. Esta técnica consiste em uma encapsulação simples baseada na capacidade dos polieletrólitos, na presença de contra-íons, fazerem ligações cruzadas gerando uma estrutura em malha tridimensional, conforme descrita por Lupo *et al.*, (2014) e Célis (2014), com algumas adaptações para o caso dos líquidos iônicos (LUPO, MESTRO, *et al.*, 2014; CÉLIS, 2014).

Neste caso, para formar os géis de alginato, soluções contendo alginato podem ser adicionadas em soluções contendo altas concentrações de cátions, formando interações eletrostáticas entre os blocos, por meio da reticulação iônica. São criadas zonas no espaço em que as cadeias estão interligadas (*eggbox*), fazendo com que os cátions possam ser acomodados em sua estrutura (BRACCINI; PÉREZ, 2001; SILVA *et al.*, 2006; SUFREDINI, 2019).

Embora a técnica de encapsulação de compostos seja amplamente consolidada, a reticulação de líquidos iônicos em matriz de alginato ainda faz parte de uma gama de pesquisas recentes. Contudo, Silva (2020) produziu com eficiência

beads de líquidos iônicos, demonstrando que a fabricação de microesferas de LI's possuem uma metodologia que pode ser seguida, de forma a desenvolver um material com capacidades adsorptivas aumentadas, a fim de promover a remoção dos metais pesados via complexação com os LI's presentes nas microesferas.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio

Segundo trabalhos recentes de Ramos (2018) e posteriormente Silva (2020), é possível trabalhar de forma satisfatória com sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente, ou seja, líquidos iônicos funcionalizados. Estes líquidos iônicos, possuem boa complexação com metais, conforme corrobora o trabalho de Almeida (2019), que utilizou a classe de LI's para extração de mercúrio, obtendo mais de 80% de eficiência. Para mais, utilizou-se destas referências para optar pela síntese do LI hidrogenossulfato de trietilamônio (ALMEIDA, 2019; RAMOS, 2018; SILVA, 2020).

Com base na metodologia desenvolvida por Ramos (2018) para síntese e reticulação de líquidos iônicos, replicada por Ribas (2018) de forma eficiente e, reproduzida com sucesso por Oliveira (2019) e Rabello (2019), descreve-se abaixo as etapas da síntese do hidrogenossulfato de trietilamônio e reticulação em alginato de sódio (OLIVEIRA, 2019; RABELLO, 2019; RAMOS, 2018; RIBAS, 2018).

A síntese do líquido iônico foi realizada, inicialmente, pela homogeneização de um volume de 121,5 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98% e 225 mL de água destilada em um Erlenmeyer. Por se tratar de uma reação exotérmica, esta reação ocorreu em banho de gelo. Em seguida, a solução homogeneizada foi disposta em um funil de separação e gotejada vagarosamente à 313,5 mL de trietilamina (Et_3N), sob agitação durante 2 h, também na presença de banho de gelo por se tratar de uma reação ainda mais exotérmica do que a homogeneização do ácido em água, conforme o esquema da Figura 7. Tomou-se o cuidado de repor o gelo e remover a água excedente no recipiente do banho de gelo, para que houvesse sempre troca térmica com a reação, garantindo seu resfriamento (RABELLO, 2019; RAMOS, 2018; SILVA, 2020).

A reação da síntese do hidrogenossulfato de trietilamônio pode ser descrita pela Equação 1.



Figura 7 – Aparato experimental da síntese do líquido iônico



Fonte: Autoria própria (2021).

Após, a solução foi acondicionada em balão de fundo redondo e levada ao rotaevaporador, conforme a observa-se na Figura 8, na temperatura de aproximadamente 70-80°C por 1 h, para a remoção da água excedente da reação, de forma a obter o líquido iônico livre de umidade.

Figura 8 – Rotaevaporador em funcionamento



Fonte: Autoria própria (2021).

O líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA][HSO₄] presente no balão de fundo redondo foi selado com rolha de borracha e armazenado para posterior uso. O LI sintetizado foi caracterizado previamente por Silva (2020), no Laboratório de Terras Raras BSTR – Malta/Giba do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), através das técnicas de espectroscopia de infravermelho (FT-IR), de Raman, de análise termogravimétrica (TGA) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). E ainda, por Peralta (2019), via espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN). O Anexo A deste trabalho detalha toda a caracterização realizada.

4.2 Produção dos *beads*

Em posse do líquido iônico sintetizado, a etapa seguinte dos experimentos compreendeu a reticulação dos *beads*. De acordo com trabalhos de Rabello (2019) e Silva (2020), a reticulação com líquido iônico possui resultados satisfatórios quando realizado na concentração de 50% (m/v). Portanto, esta foi a concentração da solução reticulante escolhida para utilização neste estudo (RABELLO, 2019; SILVA, 2020).

Primeiramente, foi preparada uma solução de 10 mL de alginato de sódio a 5% (m/v) em água destilada (aqui denominada fase 1), a qual foi mantida sob agitação, com o auxílio de agitador magnético, durante 15 min para homogeneização completa, bem como a retirada de bolhas.

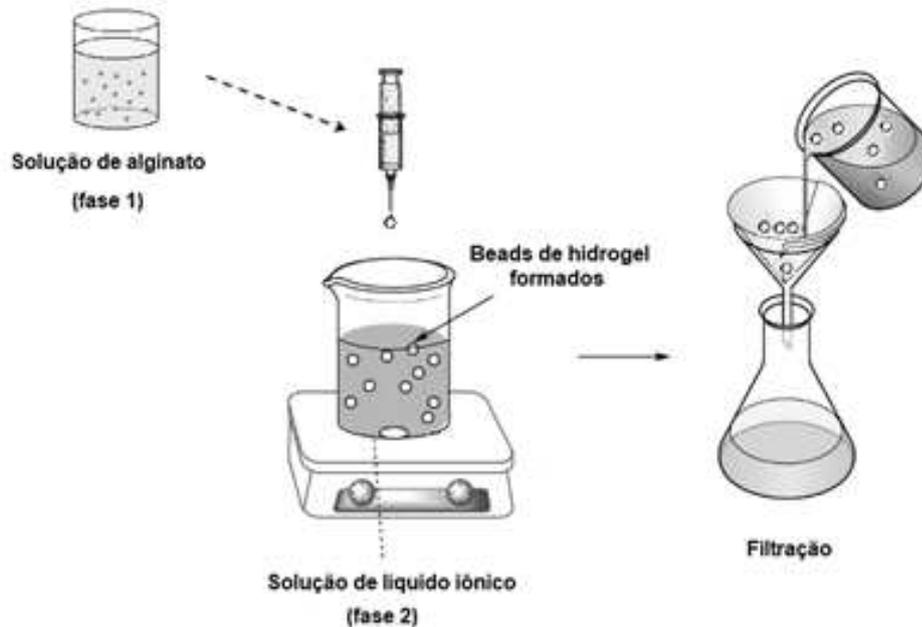
Em outro recipiente, foi preparada uma solução de 20 mL do líquido iônico a 50% (m/v) em água destilada (denominada fase 2). No processo de formação dos *beads*, o líquido iônico foi utilizado como agente reticulante da rede polimérica, em substituição ao cálcio, normalmente empregado neste sistema de gelificação iônica (SILVA, 2020; SUFREDINI, 2019).

A preparação dos *beads* foi realizada pelo gotejamento da fase 1 na fase 2 através de uma seringa plástica de 5 mL equipada com uma agulha de diâmetro 0.8 mm, à temperatura ambiente. A velocidade de gotejamento manual foi de aproximadamente 75 gotas por mL.

Os *beads* formados foram mantidos na mistura por 24 h. Em seguida, os *beads* passaram por filtração simples e foram levados à estufa na temperatura de 50°C por 24 h, através da adaptação da metodologia descrita por Silva (2020).

O método de preparação dos *beads* está ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Esquema de preparação dos *beads*



Fonte: Adaptado de Silva (2020).

O procedimento descrito foi repetido para que houvesse material reticulado suficiente para os ensaios de adsorção. Após o tempo de secagem na estufa, os *beads* foram acondicionados em frascos herméticos e armazenados em dessecador.

4.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das amostras foram obtidos para construção da curva de calibração do metal cromo III e para a determinação da concentração do metal adsorvido nos ensaios. O equipamento utilizado para obtenção dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foi o espectrofotômetro digital UV-Visível da empresa Global Analyzer, operando na faixa de 1000-190 nm, com lâmpada de deutério (D₂) e halogênio tungstênio (WI). A projeção dos resultados e as análises foram feitas na faixa de comprimento de onda superior a 190 nm, utilizando cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico.

Com base no trabalho de Silva (2020), que construiu uma curva de calibração para o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio e, no trabalho de Costa *et al.*, (2010), que construiu curvas de calibração para o cromo trivalente,

pode-se afirmar que os componentes da rede polimérica dos *beads* (alginato e líquido iônico) não absorvem na mesma região que o metal cromo trivalente, foi possível identificar e determinar a absorbância no comprimento de onda de absorção máxima para a construção da curva de calibração. Desta forma, foi obtida a respectiva equação da reta, que possibilitou o cálculo para determinação da concentração do metal nos ensaios subsequentes.

4.4 Construção da curva de calibração de cromo III

Por se tratar de um estudo da capacidade de adsorção, realizou-se a construção da curva de calibração, ou curva padrão, do metal pesado cromo III.

Para o preparo da solução de 1 g.L^{-1} de Cr^{3+} , diluiu-se 5,1247 g de cloreto de cromo III em água destilada o suficiente para perfazer 1 L de solução, conforme descrito por Costa (2010). O autor realizou a avaliação espectrofotométrica das formas Cr^{3+} com sucesso, permitindo a seleção do comprimento de onda de 293 nm para a leitura das amostras subsequentes deste trabalho (COSTA *et al.*, 2010).

A curva padrão para identificação do cromo trivalente foi construída para as concentrações 0; 25, 50; 75; 100; 250 e 1000 mg.L^{-1} , realizando as diluições necessárias com água destilada, conforme observa-se na Figura 10. A elaboração da curva de calibração levou em conta o limite máximo de descarte. Considerando que a Resolução CONAMA Nº 430/11 prevê para o cromo III, o limite de 1,0 mg.L^{-1} no aporte, extrapolou-se o limite de descarte para observar a magnitude de remoção do material adsorvente.



Fonte: Autoria própria (2021).

As diluições estabelecidas foram realizadas com o auxílio de pipetador automático e, a leitura em triplicata das alíquotas, utilizando espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 293 nm em cubeta de quartzo.

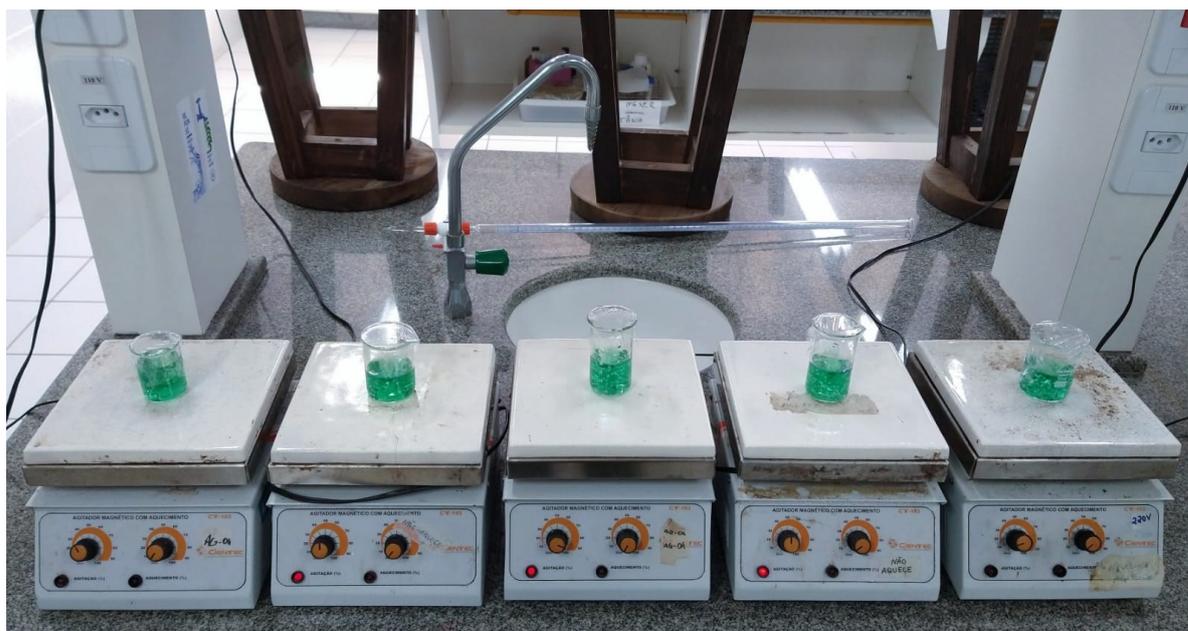
4.5 Análise da capacidade de adsorção

Foram realizados 3 ensaios distintos entre si, com intuito de verificar a capacidade de adsorção dos *beads*, conforme descrito nos itens subsequentes.

4.5.1 Ensaio 1 – Adsorção

Dispondo da solução de cromo III na concentração de 1 g.L^{-1} preparou-se 5 amostras contendo 25 mL de solução. Para cada amostra adicionou-se respectivamente, 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 grama de *beads* do LI preparados conforme descrito no item 4.2. Os *beads* foram deixados em contato com a solução por 24 h, sob agitação constante, de forma a manter a homogeneização da amostra e o contato direto com a solução, de acordo com as Figuras 11 e 12. Após o tempo de pausa, foi realizada a leitura das amostras utilizando espectrofotômetro UV-Vis.

Figura 11 – Esquema utilizado para o ensaio 1



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 12 – Esquema utilizado para o ensaio 1, imagem ampliada

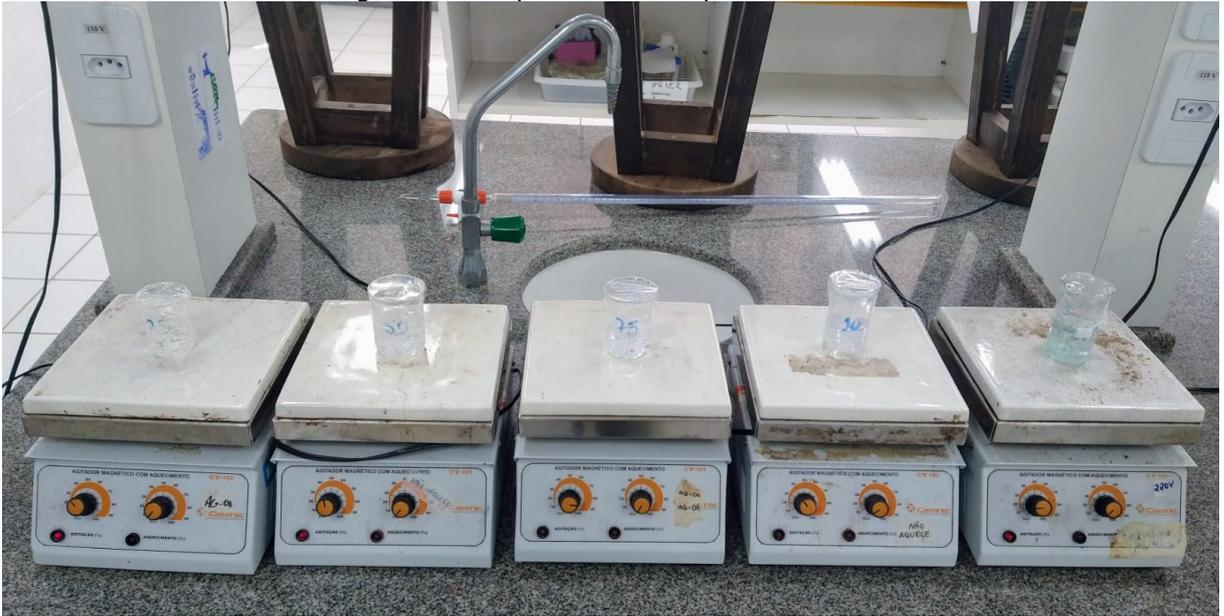


Fonte: Autoria própria (2021).

4.5.2 Ensaio 2 – Quimissorção

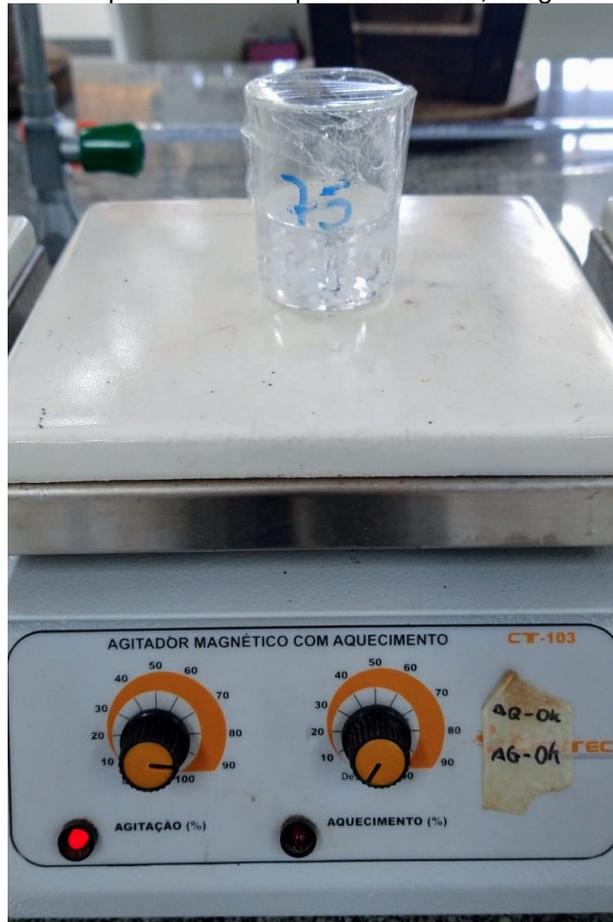
Novamente, dispendo da solução de cromo III na concentração de 1 g.L^{-1} preparou-se 5 amostras nas concentrações idênticas às adotadas para a elaboração da curva de calibração, ou seja, 25, 50; 75; 100 e 250 mg.L^{-1} , as diluições respectivas foram realizadas para perfazer amostras de 25 mL. Para cada amostra adicionou-se 1 grama de *beads* do LI preparados conforme descrito no item 4.2. Os *beads* foram deixados em contato com a solução por 24 h, sob agitação constante, de forma a manter a homogeneização da amostra e o contato direto com a solução, conforme observa-se nas Figuras 13 e 14. Após o tempo de pausa, foi realizada a leitura das amostras utilizando espectrofotômetro UV-Vis.

Figura 13 – Esquema utilizado para o ensaio 2



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 14 – Esquema utilizado para o ensaio 2, imagem ampliada



Fonte: Autoria própria (2021).

4.5.3 Ensaio 3 – Reticulação de *beads* de líquido iônico em solução híbrida

Neste caso, testou-se a reticulação dos *beads* com uma pequena modificação na metodologia aplicada no item 4.2 deste trabalho. Substituiu-se a água destilada presente na fase 2, pela solução padrão de cromo III.

Para realizar esta reticulação, as quantidades foram reduzidas proporcionalmente para reticular 1 mL da fase 1, gotejando em 2 mL de LI + 2 mL de solução de cromo III, compondo a fase 2 (de acordo com a Figura 9). A solução de cromo III adicionada na fase 2 em substituição à água destilada foi das concentrações de 250; 500 e 1000 mg.L⁻¹.

O intuito deste ensaio foi verificar a remoção do cromo III ao longo do processo de reticulação, pela descoloração da solução (predominantemente verde, característica das soluções de cromo), o que indicaria a transferência do Cr³⁺ da fase 2 para o interior dos *beads*, fazendo com que o material reticulado agregasse a coloração esverdeada.

Após o término do gotejamento, os *beads* permaneceram em contato com a solução aquosa por 24 h, analogamente ao realizado no item 4.2, de forma a manter o padrão de reticulação adotado anteriormente, como pode ser visto na Figura 15.

Figura 15 – Detalhamento da reticulação do ensaio 3



Fonte: Autoria própria (2021).

O residual das amostras dos Ensaio 1, 2 e 3, juntamente com seus respectivos *beads* foram acondicionados em vidros âmbar, fechados hermeticamente, para posterior envio ao Laboratório de Terras Raras BSTR – Malta/Giba do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), que colabora ativamente com o Grupo de Líquidos Iônicos e Metais (GLIM) do Departamento de Química e Biologia – DAQBI, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná na caracterização dos novos materiais sintetizados.

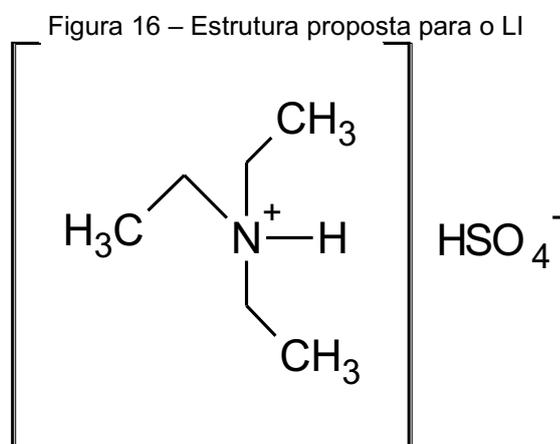
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio

Da reação de síntese entre ácido sulfúrico e trietilamina realizada sob agitação constante em banho de gelo, obteve-se aproximadamente 660 mL de hidrogenossulfato de trietilamônio [TEA][HSO₄] ainda com excesso de água, por isso da necessidade de passar a reação pelo rotaevaporador.

Conforme explicitado no item 3.5 (que detalha sobre as características dos líquidos iônicos), os LI's possuem alto ponto de ebulição, por isso, após cerca de 1 h, ao notar que não havia mais condensação ocorrendo no processo de rotaevaporação, considerou-se finda a remoção de água e, portanto, que o produto da rotaevaporação se tratava do LI de interesse deste estudo. O produto obtido apresentou-se viscoso, translúcido e incolor.

Sua estrutura pode ser observada na Figura 16, conforme previamente descrito por Silva (2020).



Fonte: Silva (2020).

Das caracterizações realizadas por Peralta (2019) e Silva (2020), destacam-se a comprovação da formação dos tripletos de CH₃, via RMN e a observação da presença de picos das ligações S=O, NH⁺ e -OH, via Raman, confirmando a formação do líquido iônico de interesse, dando validade ao estudo realizado.

5.2 Produção dos *beads*

O líquido iônico formou *beads* no processo de interação com as cadeias de alginato (indicando reticulação), no qual a rede polimérica esférica foi formada imediatamente ao entrar em contato com a fase do líquido. Na Figura 17, são mostrados os *beads* formados pelo líquido iônico [TEA][HSO₄].

Figura 17 – Sistema *beads*/LI formado



Fonte: Autoria própria (2021).

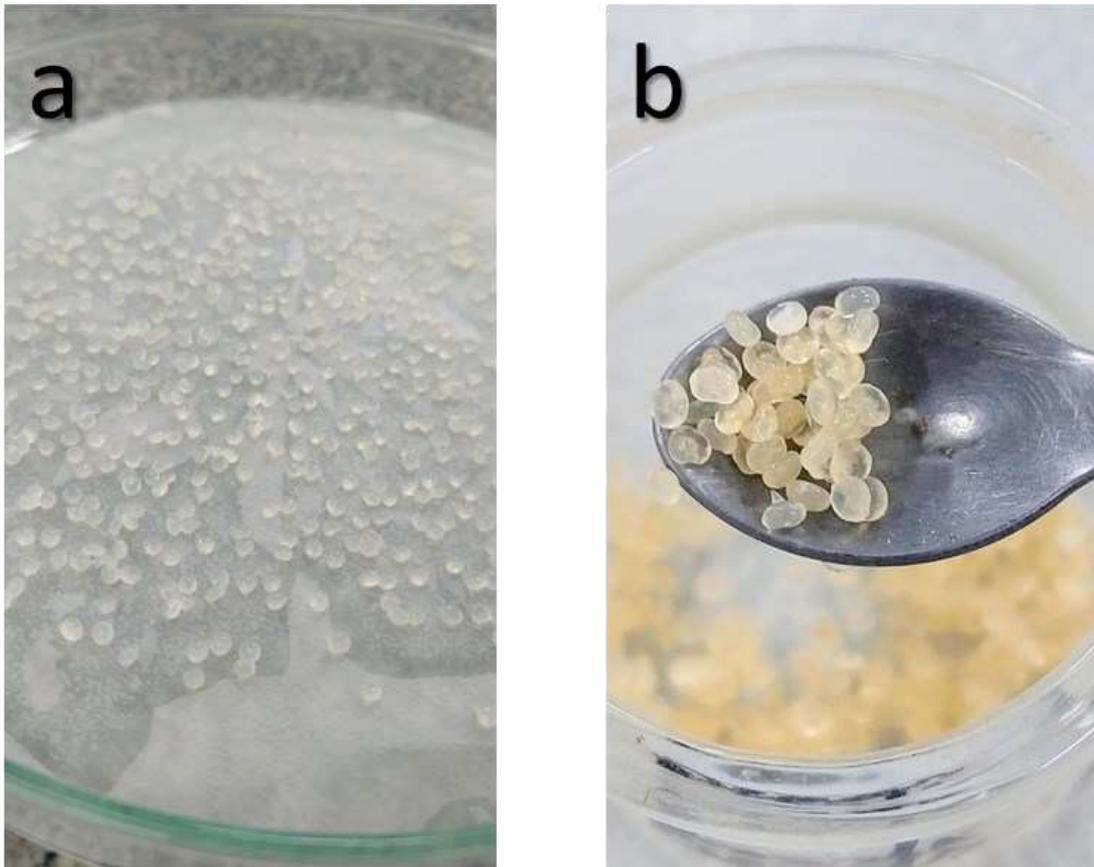
Os *beads* obtidos depois de secos apresentaram uma distribuição de tamanho de aproximadamente 1,0 mm de diâmetro, medido com régua graduada, conforme observa-se na Figura 18.b. Antes de secos, os *beads* foram obtidos com tamanho de diâmetro de aproximadamente 4 mm, reduzindo em mais de 70% o seu tamanho após a secagem em estufa devido à perda de água retida na estrutura o que pode ser observado na Figura 18.a.

Pode ser observado na Tabela 4 a sumarização da massa dos *beads* de acordo com as etapas do processo.

Tabela 4 – Massa de *beads* formado por processo de reticulação

	Reticulação 1	Reticulação 2	Reticulação 3
Papel de filtro [g]	1,3022	1,4924	1,4993
Papel de filtro + <i>beads</i> úmido [g]	10,524	10,6692	12,0728
Papel de filtro + <i>beads</i> seco [g]	3,7153	4,1043	4,6292
<i>Beads</i> seco [g]	2,4131	2,6119	3,1299
Relação massa / volume	26,17 %	28,46 %	29,60 %

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 18 – Comparativo entre *beads* pré e pós secagem

(a) *Beads* pré-secagem. (b) *Beads* pós-secagem.
Fonte: Autoria própria (2021).

Com isso, produziu-se 8,155 g de *beads* de líquido iônico em matriz de alginato. Com média de 2,718 g de *beads* formado em cada processo de reticulação realizado.

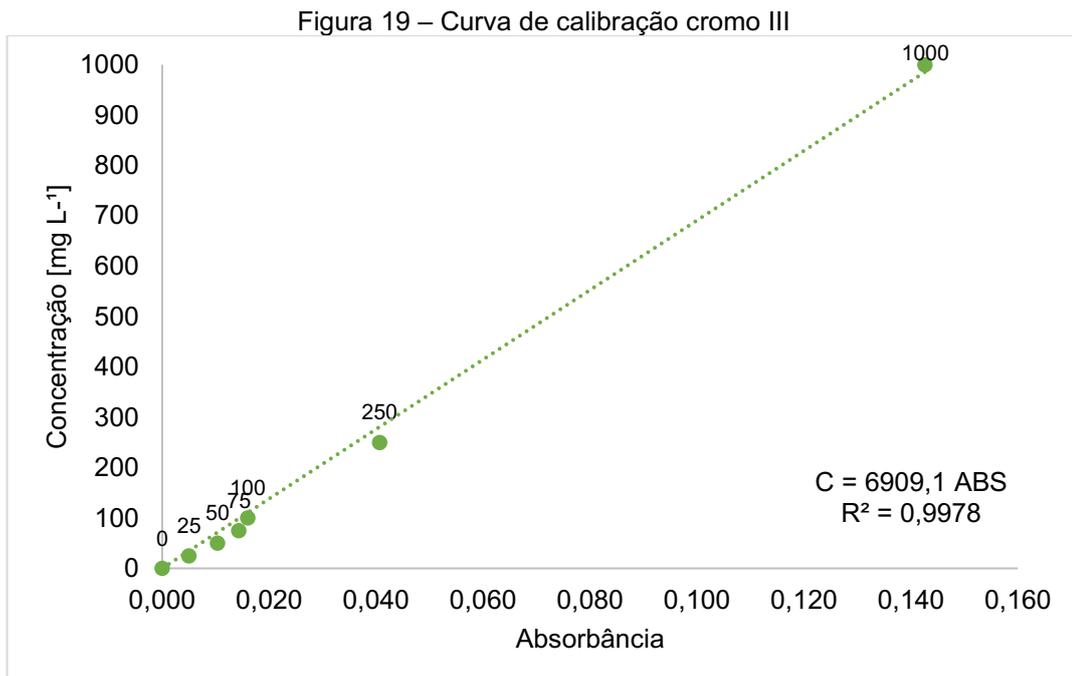
Os *beads* formados apresentaram firmeza e rigidez, a qual foi testada através de toque com uma espátula. Foi possível notar os *beads* estáveis e resistentes, sendo necessário aplicar força para romper ou macerar o retículo. Este resultado corrobora com a informação dada por Silva (2020) e, de acordo com esperado, visto que esta etapa se tratava da reprodução da metodologia já replicada anteriormente com sucesso por Rabello (2019).

Este sistema *beads*/LI formado, foi previamente caracterizado por Silva (2020) e permitiu a análise morfológica do sistema obtido, bem como a compreensão da configuração da rede tridimensional polimérica formada nos materiais. As análises realizadas encontram-se no Anexo A.

5.3 Construção da curva de calibração de cromo III

Da construção da curva de calibração, obteve-se a respectiva equação da reta, que possibilitou o cálculo para determinação da concentração de cromo trivalente nos testes posteriores de encapsulamento e adsorção. A solução mãe, da qual foi realizada as diluições, apresentou pH de 3,63. A curva de calibração pode ser observada na Figura 19.

É importante ressaltar que Silva (2020) realizou testes de sensibilidade ao pH utilizando os *beads* formados pela reticulação do LI em alginato, apontando que sua maior estabilidade se dá em pH 1,2, sendo que se mantém íntegros até a faixa de 5,0, onde então, sua estrutura começa a perder a estabilidade. Portanto, a faixa de pH trabalhada está de acordo com a literatura no que diz respeito à não-solubilização dos *beads* em meio ácido.



Fonte: Autoria própria (2021).

A partir da reta dada na Figura 19 obteve-se a Equação 2 para o cálculo da concentração de cromo III nas amostras, com coeficiente de determinação de 0,9978, indicando que a linearidade foi obtida de forma satisfatória.

$$C = 6909,1 \times ABS \quad (2)$$

A Tabela 7 com os dados utilizados para a construção da curva de calibração, encontra-se no Apêndice A deste documento.

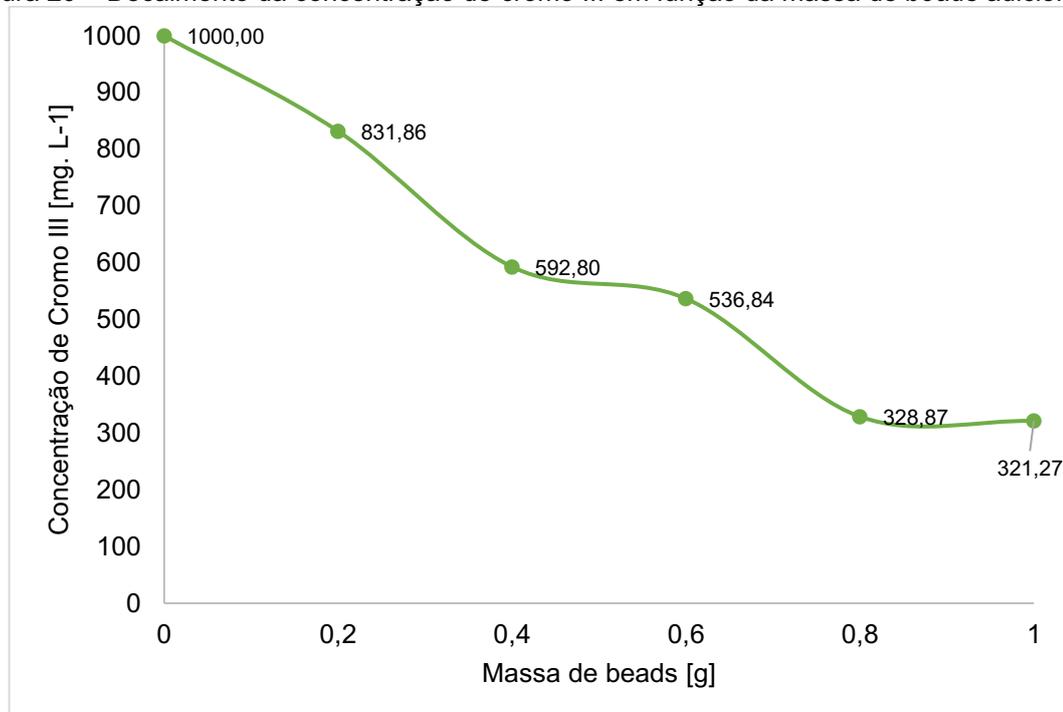
5.4 Análise da capacidade de adsorção

5.4.1 Ensaio 1 – Adsorção

Utilizando os valores das absorvâncias obtidas na curva de calibração (Figura 19), foram calculados a eficiência de remoção dos *beads* de líquido iônico, considerando a diluição feita nas alíquotas, utilizando a Equação 2. As concentrações encontradas para o cromo III encontram-se na Tabela 8 disponível no Apêndice A.

Na Figura 20 é mostrado o comportamento da remoção de cromo III. O decaimento da curva de concentração com o aumento da massa de adsorvente adicionada, demonstra o aumento da capacidade de adsorção em função da disponibilidade de sítios ativos para ocorrer a quimissorção.

Figura 20 – Decaimento da concentração de cromo III em função da massa de *beads* adicionado



Fonte: Autoria própria (2021).

Além disso, pôde-se calcular ainda, a concentração de cromo III removida, em razão da massa de *beads*, conforme disposto na Tabela 5.

Tabela 5 – Remoção de cromo III por massa de beads

Massa de beads [g]	Concentração de cromo III [mg L ⁻¹]
0,0	0,00
0,2	168,14
0,4	407,20
0,6	463,16
0,8	671,13
1,0	678,73

Fonte: Autoria própria (2021).

Tal resultado, demonstra uma eficiência de 67,87% na adsorção do metal, por grama de adsorvente adicionado. Ou seja, para cada 1 g de material adsorvente, 678,73 mg de cromo III pôde ser removido. Um resultado interessante de ser observado é a não-linearidade do decaimento da concentração, deixando em aberto a possibilidade de uma investigação mais detalhada em trabalhos futuros.

A remoção de 678,73 mg.g⁻¹ pelo método de adsorção via beads de [TEA]HSO₄ surpreende de forma positiva. Tendo em vista trabalhos semelhantes que utilizaram líquidos iônicos para a remoção de metais pesados.

Pode-se citar o trabalho de Bhunia *et al.* (2017), que prepararam beads de poliacrilonitrila (PAN) através do método de inversão de fase, com o objetivo de realizar a adsorção dos metais pesados chumbo e cádmio, provenientes de rejeitos industriais não tratados. Neste caso, Bhunia e seus colaboradores obtiveram como resultado da adsorção a capacidade de remoção de 145 mg.g⁻¹ para o metal chumbo e de 156 mg.g⁻¹ para o cádmio (BHUNIA *et al.*, 2017).

Além disso, outro trabalho que promoveu a interação entre metais pesados e líquidos iônicos foi de Lima (2016), que desenvolveu um processo de extração líquido-líquido com recurso a líquidos iônicos para a remoção de cromo trivalente de soluções aquosas. Para a extração líquido-líquido, ao utilizar o LI cloreto de trioctilmetilamônio - [TOMA][Cl], o autor concluiu que no estudo da extração de cromo III, as porcentagens de remoção foram praticamente nulas. Identificando que [TOMA][Cl] não foi o líquido iônico mais apropriado para a extração do metal cromo trivalente (LIMA, 2016).

Em comparação aos estudos de literatura mencionados, a metodologia aplicada neste trabalho obteve adsorção superior, alcançando a capacidade de adsorção de 678,73 mg.g⁻¹ com os beads formados pelo líquido iônico [TEA][HSO₄]. Conforme pode ser conferido na Tabela 6, que sumariza as diferentes metodologias e suas capacidades de remoção.

Tabela 6 – Comparação entre metodologias utilizadas na remoção de metais pesados

Metal	Líquido iônico	Metodologia	Concentração removida [mg.g⁻¹]
Cromo III	[TOMA][Cl]	Extração líquido-líquido	0
Chumbo	-	Adsorção via <i>beads</i> de PAN	145
Cádmio	-	Adsorção via <i>beads</i> de PAN	156
Cromo III	[TEA][HSO ₄]	Adsorção via <i>beads</i> de LI	678,73

Fonte: Autoria própria (2021).

5.4.2 Ensaio 2 – Quimissorção

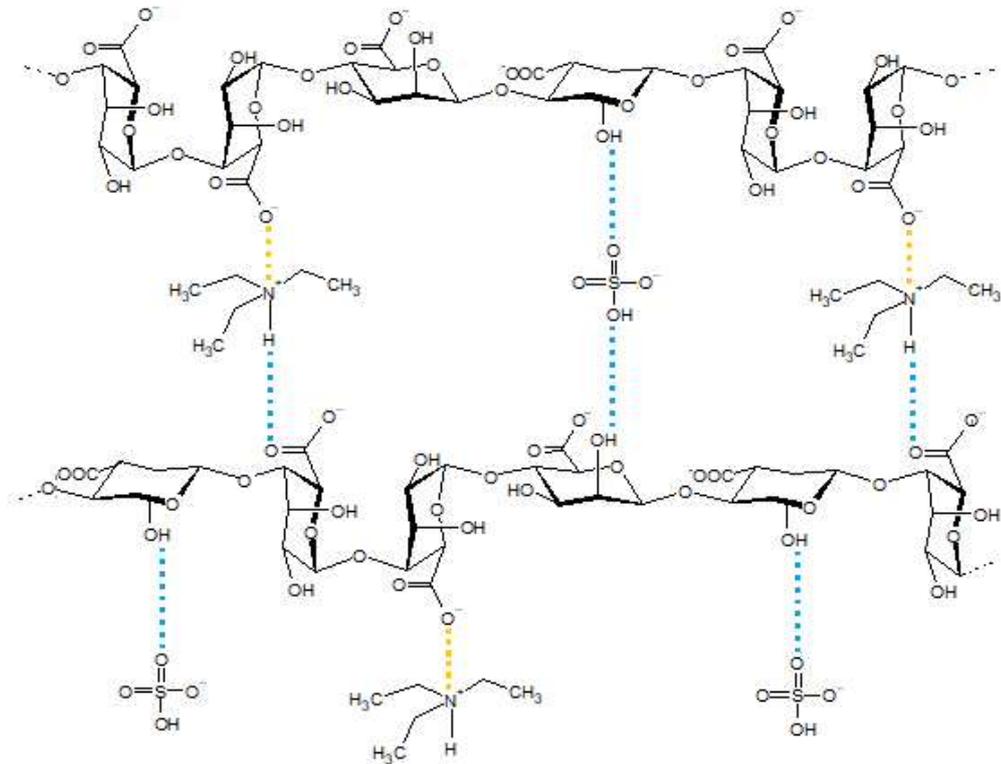
Neste ensaio, de acordo com os valores das absorvâncias obtidas pelo espectro aplicado na curva de calibração, foram calculados a eficiência de remoção dos *beads* de líquido iônico, analogamente ao realizado no ensaio 1. As absorvâncias encontradas para o cromo III foram negativas, e podem representar ruído na leitura, podendo ser considerado como leitura de elementos traço contidos na solução. Contudo, neste caso, o intuito foi de confirmar se havia a quimissorção imediata do metal.

O observado neste caso, foi que as soluções contendo cromo III, possuíam coloração levemente esverdeada (de acordo com a Figura 10 que ilustra as diluições utilizadas na curva padrão), conforme demonstrado no tópico 4.3, e, ao fazer adição dos *beads* na solução, tal coloração esverdeada descoloriu, tornando a solução límpida e transparente. Efeito este observado a olho nu, *in loco*.

Este fenômeno demonstra que a quimissorção do metal ocorre instantaneamente. A característica de quimissorção imediata pode ser confirmada devido à matriz do alginato, que possui a conformação de “caixa de ovo”, fazendo com que o metal seja imediatamente retido dentro dos poços contendo o sítio ativo do líquido iônico.

Silva (2020) representou esquematicamente a estrutura esperada pela gelificação do alginato em líquido iônico, demonstrando a localização dos íons e pontes de hidrogênio. São estes sítios que interagem com o cromo III em solução aquosa, acomodando os cátions em sua estrutura, e, prendendo o metal dentro de seu arranjo. Na Figura 21, as interações iônicas são dadas em laranja e as pontes de hidrogênio em azul.

Figura 21 – Configuração proposta para a reticulação iônica do LI com o alginato de sódio



Fonte: Silva (2020).

5.4.3 Ensaio 3 – Reticulação de *beads* de líquido iônico em solução híbrida

Neste terceiro ensaio verificou-se a remoção do cromo III durante o processo de encapsulação, ao verter a fase 1 na fase 2 contendo a solução do metal em substituição à água destilada.

Houve a preocupação de que o pH da fase 2 contendo a solução de cromo III pudesse interferir na reticulação. Novamente, os *beads* formados foram deixados em contato com a solução contendo LI + solução de cromo III para garantir que houvesse tempo suficiente de contato da matriz de alginato com o metal e o LI.

De forma satisfatória, verificou-se que os *beads* formados apresentaram mesma distribuição de tamanho e mesma morfologia externa que os *beads* formados sem a presença do metal (conforme a metodologia de formação dos *beads*, descrita no item 4.2).

Novamente, os *beads* formados apresentaram firmeza e rigidez, a qual foi testada através de toque com uma espátula. Notou-se a mesma estabilidade e resistência ocorrida para a gelificação do item 4.2. De forma análoga, foi necessário aplicar força para romper ou macerar o retículo. Este resultado corrobora com o

desenvolvido por Silva (2020), que utilizou desta mesma metodologia para reticular os fármacos indometacina e 5-fluorouracil, com sucesso.

Além disso, foi possível observar ainda, que os *beads* formados possuíam leve coloração esverdeada e, que durante o processo de gotejamento da fase 1, houve leve descoloração da fase 2 nas três concentrações testadas.

6 CONCLUSÃO

As características únicas dos líquidos iônicos, especialmente a sua volatilidade praticamente inexistente, os tornam alternativas muito interessantes no âmbito do tratamento de efluentes contaminados e/ou poluídos por metais pesados. Principalmente no que tange a sua recuperação e reutilização.

No entanto, a sua condição de solventes verdes é discutida pela comunidade científica. Serão necessários estudos mais aprofundados para avaliar a periculosidade dos líquidos iônicos para a saúde humana e ambiental.

No presente trabalho abordou-se a adsorção de íons Cr^{3+} em solução aquosa recorrendo ao líquido iônico $[\text{TEA}][\text{HSO}_4]$ encapsulado em matriz de alginato. Foi replicada com sucesso a metodologia de encapsulação dos *beads* de líquido iônico $[\text{TEA}][\text{HSO}_4]$ via reticulação iônica, foi ainda testado para diferentes concentrações de LI em solução de Cr^{3+} a capacidade de remoção, a quimissorção do metal e, por fim, a adsorção foi testada por encapsulação em solução híbrida de LI + Cr^{3+} .

O estudo da remoção de Cr^{3+} mostrou-se produtivo, comprovando a habilidade do $[\text{TEA}][\text{HSO}_4]$ de remover este metal em condições ácidas e em excesso de cloretos. O ânion HSO_4^- é responsável por este grau de remoção, pela sua capacidade de formação de pares iônicos estáveis com os íons de Cr^{3+} .

A maior eficiência de remoção, de 67,87% foi realizada sob as condições de: pH = 3,63, $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr^{3+} em solução aquosa, t = 24 h de contato dos *beads* com a fase aquosa, e, 1 g de *beads* em contato com a solução.

Quanto à determinação da capacidade de quimissorção dos *beads* de líquido iônico $[\text{TEA}][\text{HSO}_4]$, observou-se que o LI é capaz de reter pelo menos 250 mg.g^{-1} , sendo essa a maior concentração de quimissorção testada.

Sobre a reticulação dos *beads* em solução híbrida, carregada previamente com íons Cr^{3+} , foi realizada com recurso a três soluções em alta concentração de íons cromo, onde foi verificada para as três condições a formação satisfatória e semelhante dos *beads* de líquido iônico, demonstrando que sua síntese pode ser replicada para encapsulação de compostos específicos, com garantia do aprisionamento dentro da estrutura formada durante a gelificação iônica.

Por fim, o líquido iônico hidrogenossulfato de trietilamônio mostrou-se um composto promissor no que diz respeito ao processo de reticulação para formação

de *beads* de hidrogel, os quais podem ser direcionados para aplicações diversas no campo do tratamento avançado de efluentes.

Perspectivas futuras apontam para a aplicação deste material como carreador de íons metálicos, apesar de os resultados para os testes de encapsulação em solução híbrida, não terem sido analisados de forma aprofundada. No geral, este trabalho abre portas para pesquisas futuras envolvendo a utilização de líquidos iônicos como agente reticulante e biopolímeros na formação de materiais adsorventes.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Lista de termos para o thesaurus de recursos hídricos da agência nacional de águas. **Diário Oficial da União**. Brasília. p. 1-43, 2015.

ALMEIDA, P. H. de O. **Síntese de líquidos iônicos para extração de mercúrio**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão. 2019.

AMIEL, L. V. **Panorama do Tratamento de Efluentes de Indústria Farmacêutica**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 66. 2019.

ANNAN, N. T.; BORZA, A. D.; HANSEN, L. T. Encapsulation in alginate-coated gelatin microspheres improves survival of the probiotic *Bifidobacterium adolescentis* during exposure to simulated gastro-intestinal conditions. **Food Research International**. Nova Scotia, Canada, v. 41, p. 10, 2008.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BHUNIA, P.; CHATTERJEE, S.; RUDRA, P.; DE, S. Chelating polyacrylonitrile beads for removal of lead and cadmium from wastewater. **Separation and Purification Technology**. Kharagpur, n. 193, p. 13, 2017.

BRACCINI, I.; PÉREZ, S. **Molecular Basis of Ca²⁺ induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited**. **Biomacromolecules**. Grenoble Cedex, France, v. 2, p. 7, 2001.

BRASIL. Lei Nº 6938, de 31 de Agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, p. 23, 1981.

CASSOL, T. M. **Utilização de Beads de Líquidos Iônicos para Remoção de Ferro e Manganês de águas subterrâneas**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, p. 18. 2019.

CÉLIS, F. T. **Partículas de alginato e pectina produzidas por gelificação iônica e recobertas com proteínas**. Unicamp. Campinas, p. 190. 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 357, 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, p. 58-63, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 420, 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**. Brasília, p. 16, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial da União**. Brasília, p. 8, 2011.

COSTA, B. S. DA. **Micropartículas produzidas por gelificação iônica recobertas com gelatina de peixe e isolado proteico de soja**. UNICAMP. Campinas, p. 143. 2014.

COSTA, E. C. DA. **Secagem Industrial**. 1ª. ed. São Paulo: Blucher, 2007.

COSTA, L. D. S.; PEREIRA, F. R. DA S.; FARIAS, R. F. DE; PEREIRA, F. C. Avaliação espectrofotométrica das formas Cr^{3+} , CrO_4^{2-} e CrO_7^{2-} . **Eclética Química**, Natal, v. 35, p. 6, 2010.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedades e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2011.

DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 2, p. 5, 2011.
DUPONT, J.; SOUZA, R. F. DE; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **ChemInform**. Bento Gonçalves, v. 34, n. 3, p. 27, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations**. Boston, v. 1, n. 05/2009, p. 7, 2009.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 670, 2015.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4. ed. Westford: PTR, 2009.

GIRARD, J. E. **Princípios de Química Ambiental**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. **Advanced Drug Delivery Reviews**. Seattle, USA, v. 64, p. 12, 2012.

LEME, E. J. DE A. **Manual prático de tratamento de águas residuárias**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2014.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução à Química da Água**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010.

LIMA, D. F. F. A. DE. **Recuperação de metais pesados com recurso a líquidos iônicos**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Coimbra, Portugal, p. 70. 2016.

LUPO, B.; MAESTRO, A.; PORRAS, M.; GUTIÉRREZ, J. M.; GONZÁLEZ, C..Preparation of alginate microspheres by emulsification/internal gelation to encapsulate cocoa polyphenols. **Food Hydrocolloids**. v. 38, p. 55-65, 2014.

MADENE, A; JACQUOT, M.; SCHER, J.; DESOBRY, S. Flavour encapsulation and controlled release - a review. **International Journal of Food Science and Technology**. Vandœuvre-lès-Nancy, France, v. 41, p. 21, 2006.

MAGALHÃES, R.; VENDRAMINI, A. Os impactos da quarta revolução industrial. **GV-executivo**. São Paulo, v. 17, n. 1, p. 4, 2018.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

NUNES, J. **Tratamento Físico-Químico de águas residuárias industriais**. 6. ed. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade, 2012.

OLIVEIRA, B. C. T. DE. **Produção de etanol de segunda geração a partir de resíduos industriais da jabuticaba utilizando líquidos iônicos para a quebra da celulose**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, p. 45. 2019.

PERALTA, A. K. A. N. **Líquidos iônicos como solventes para incrustações em tubulações industriais**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, p. 34. 2019.

PEREIRA, K. C.; FERREIRA, D. C. M.; ALVARENGA, G. F.; PEREIRA, M. S. S.; BARCELOS, M. C. S.; COSTA, J. M. G. DA. Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v. 21, p. 9, 2018.

RABELLO, L. R. **Síntese de ABE pela fermentação de Clostridium acetobutylicum encapsulada em alginato e líquido iônico**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, p. 51. 2019.

RAMOS, T. J. D. S. **Líquidos Iônicos Carboxilatos: Síntese, Caracterização e Sinergismo com Íons Lantanídeos**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 189. 2018.

RAMOS, T. J. D. S.; BERTON, G. H.; CASSOL, T. M.; JÚNIOR, S. A. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: An experimental and theoretical approach. **Journal of Material Chemistry C**. v. 3, n. 41, p. 10934-10942, 2015.

RIBAS, C. D. S. **Avaliação de líquidos iônicos para aplicações em células fotovoltaicas**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, p. 35. 2018.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROCHA, W. S. DA. **Permeação de solutos de diferentes massas moleculares em matrizes compostas de alginato de cálcio e acetofitalato de celulose.** UNICAMP. Campinas, p. 101. 2001.

SANTOS, C. M. DOS. **Estudo da influência da β -Ciclodextrina no tingimento de poliamida com corante disperso C.I. yellow 211.** Apucarana, p. 45, 2017.

SCHOUBBEN, A.; BLASI, P.; GIOVAGNOLI, S.; ROSSI, C.; RICCI, M.. Development of a scalable procedure for fine calcium alginate particle preparation. **Chemical Engineering Journal**, Perugia, Italy, v. 160, p. 8, 2010.

SILVA, B. E. DA. **Beads de hidrogel sensíveis ao ph à base de alginato e líquidos iônicos para carregamento de fármacos.** Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 136. 2020.

SILVA, C. M.; RIBEIRO, A. J.; FIGUEIREDO, I. V; GONÇALVES, A.R. Alginate microspheres prepared by internal gelation: Development and effect on insulin stability. **Internacional Journal of Pharmaceutics**. Coimbra, Portugal, n. 311, p. 10, Janeiro 2006.

SUFREDINI, S. **Encapsulação de extrato de açai (Euterpe oleraceae Martius) a base de alginato pelo método de gelificação iônica para indicador de qualidade de alimentos.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, p. 67. 2019.

TADINI, C. C.; NICOLETTI, V. R.; MEIRELLES, A. J. DE A.; FILHO, P. DE A. P. **Operações Unitárias Na Indústria de Alimentos.** 1. ed. Rio de Janeiro. LTC, 2016.

TUCCI, C. E. M. **Inundações Urbanas.** 1. ed. Porto Alegre: ABRH/RHAMA, 2007.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2005.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsoption processes. **Environ. Sci. Technol.** Michigan, v. 21, p. 11, 1987. ISSN 11.

APÊNDICE A – Tabelas complementares

Tabela 7 – Curva de calibração para cloreto de cromo III

Concentração [mg.L⁻¹]	ABS 1	ABS 2	ABS 3	Média ABS	Desvio Padrão
0	0	0	0	0,000	0,000
25	0,004	0,004	0,007	0,005	0,001
50	0,01	0,009	0,012	0,010	0,001
75	0,012	0,012	0,019	0,014	0,003
100	0,016	0,016	0,016	0,016	0,000
250	0,039	0,041	0,042	0,041	0,001
1000	0,143	0,142	0,143	0,143	0,000

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 8 – Absorbâncias obtidas e concentração final de cromo no ensaio 1

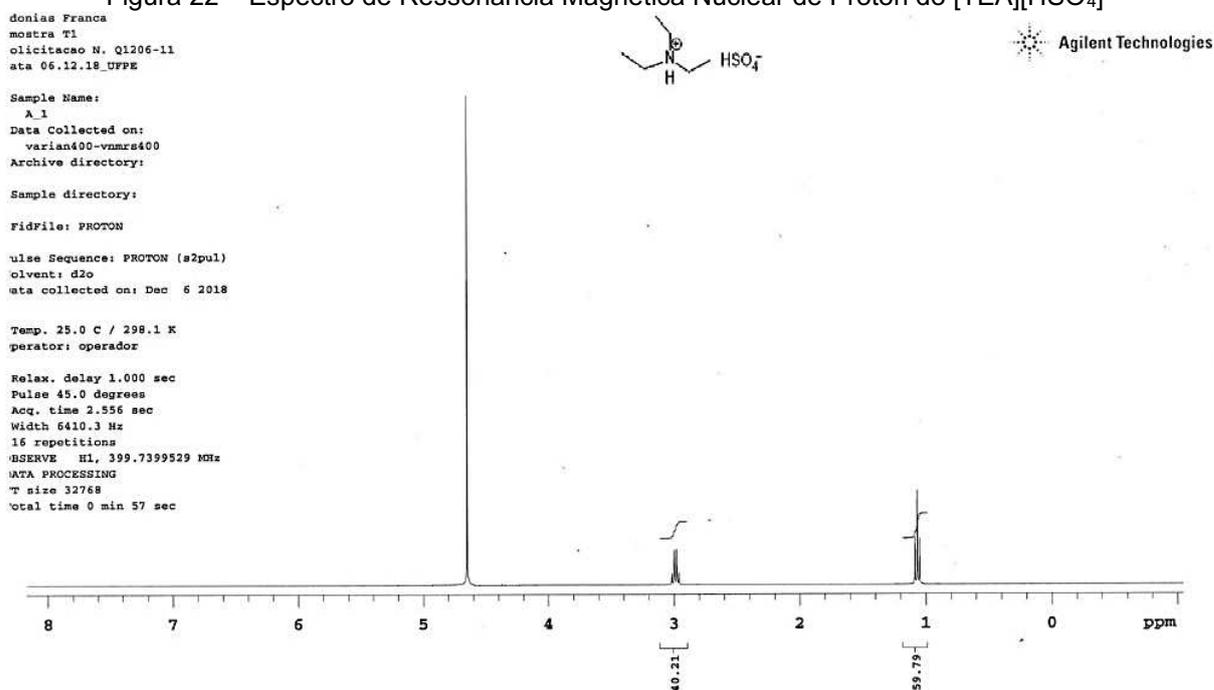
Massa de Beads [g]	Replicata 1	Replicata 2	Média	Desvio Padrão	Concentração [mg. L⁻¹]
0,0	-	-	-	-	1000,0
0,2	0,120	0,120	0,1200	0,000	831,86
0,4	0,086	0,084	0,0850	0,001	592,80
0,6	0,077	0,078	0,0775	0,001	536,84
0,8	0,047	0,047	0,0470	0,000	328,87
1,0	0,046	0,047	0,0465	0,001	321,27

Fonte: Autoria Própria (2021).

ANEXO A – Caracterização do sistema beads/[TEA][HSO₄]

ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON

Figura 22 – Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Próton do [TEA][HSO₄]



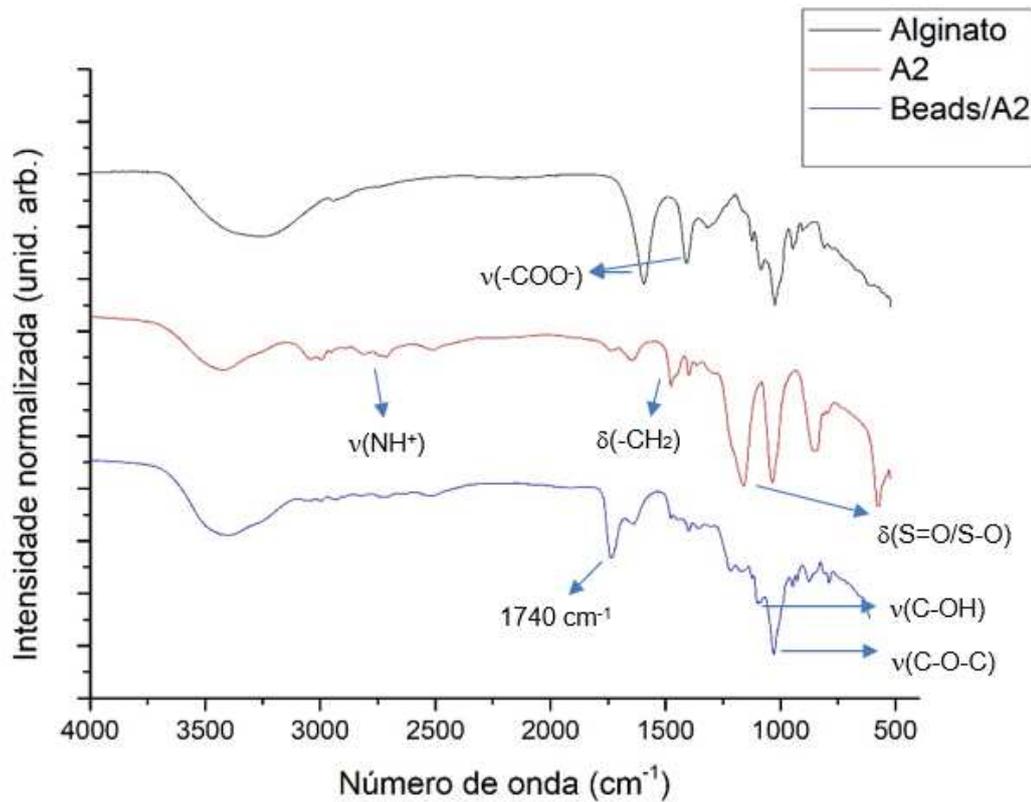
Fonte: (PERALTA, 2019).

A partir do Ponto 1,1 ppm, um tripleto atribuído ao CH₃ final, e no Ponto 3 ppm, um quadrupeto referente ao grupamento CH₂. Dessa maneira, estudo da sua estrutura comprova a metodologia utilizada na síntese e permite a utilização do LI [TEA][HSO₄] de forma satisfatória (PERALTA, 2019).

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

Em relação ao sistema *beads*/[TEA][HSO₄], o espectro de infravermelho obtido foi comparado em mesmo gráfico, com os espectros do [TEA][HSO₄] e do alginato de sódio. O LI apresenta bandas características referentes aos grupos de sal de amônio e do Hidrogenossulfato, os quais compõem o cátion e o ânion no LI. As duas bandas que aparecem na região entre 2780-2670 cm⁻¹ representam os estiramentos da ligação NH⁺ em cadeias alifáticas, característicos de sais de amônio quaternário. As bandas referentes aos grupos S=O e S-O aparecem em 1165 e 1035 cm⁻¹, respectivamente. Em 1470 cm⁻¹, é possível perceber bandas referentes à deformação angular simétrica dos grupos -CH₂ presentes no LI (SILVA, 2020).

Figura 23 – Espectro de infravermelho do sistema *beads*/[TEA][HSO₄], juntamente com o alginato e LI



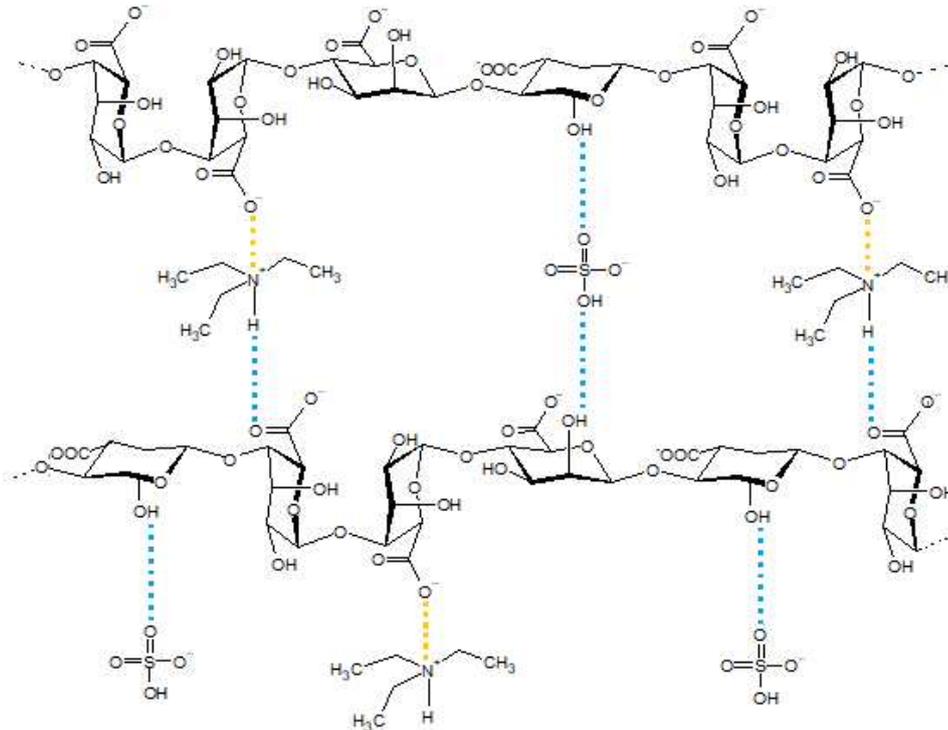
Fonte: (SILVA, 2020).

No espectro do sistema *beads*/[TEA][HSO₄], nota-se a presença da banda dos grupos alquil-éter C-O-C em 1030 cm⁻¹, proveniente do alginato, além da banda referente aos grupos C-OH presentes na cadeia do alginato, que foi deslocada de 1085 cm⁻¹ para 1090 cm⁻¹. Apesar deste deslocamento ser baixo, o mesmo pode ser atribuído a possíveis interações das hidroxilas do alginato com as cadeias do LI. As bandas referentes à deformação dos grupos -CH₂ presentes no sal de amônio aparecem fracas na formação da rede polimérica em 1480 cm⁻¹, enquanto a banda referente à deformação de grupos N-H no plano aparece mais forte devido à sobreposição das bandas do carboxilato que absorvem na mesma região (SILVA, 2020).

Em 1740 cm⁻¹, houve a formação de uma banda evidente no espectro do sistema *beads*/[TEA][HSO₄] que pode ser atribuída à protonação dos grupos carboxilato ou a algum tipo de interação que estabiliza o carboxilato. Isto pode indicar que os grupos carboxilato interagiram ionicamente com o cátion de sal de amônio da estrutura do LI. A banda larga em 3320 cm⁻¹ pode ser referente à sobreposição das bandas dos grupos -OH do alginato com o estiramento N-H do LI,

podendo indicar também interações com as cadeias do LI, como pontes de hidrogênio, devido ao aumento da intensidade. Considerando estas atribuições, a configuração da reticulação iônica entre o LI e o alginato também foi proposta. As interações iônicas são dadas em laranja e as pontes de hidrogênio em azul (SILVA, 2020).

Figura 24 – Configuração proposta para a reticulação iônica do LI com o alginato de sódio



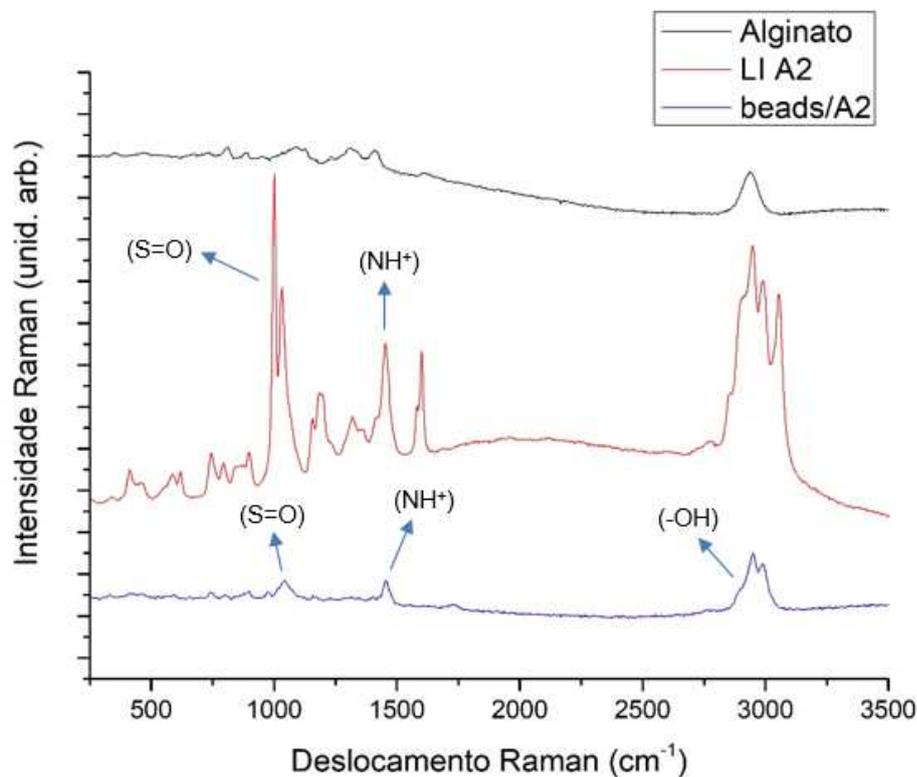
Fonte: (SILVA, 2020).

Na configuração proposta para a reticulação iônica do LI A2 com o alginato de sódio, as cadeias do alginato estão dispostas com os blocos do alginato formados na ordem G-G-M-M-G-G. Outras ordens de formação dos blocos M ou G do alginato não pareciam adequadas por conta de possíveis repulsões eletrostáticas que poderiam existir com a proximidade de grupos negativos. Nesta disposição das cadeias, os espaços entre as ligações cruzadas acomodam as moléculas de água, formando uma rede tridimensional hidratada com cavidades. A presença de cátions Na^+ provenientes do alginato e de cátions H^+ presentes na água estabilizam as cargas negativas provenientes de grupos Hidrogenossulfato e carboxilatos (SILVA, 2020).

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Através do espectro obtido para o sistema *beads*/[TEA]HSO₄, foi possível comparar as bandas do alginato e do LI formadas com as bandas da rede polimérica do material. O LI apresenta bandas características em 1457 cm⁻¹ referente à deformação de grupos NH⁺ e em 1033 cm⁻¹ referente ao estiramento dos grupos S=O, presentes na estrutura do LI. Em 1158 cm⁻¹ também é possível encontrar as bandas associadas ao estiramento das ligações C-N presentes no cátion de sal de amônio do LI. No sistema *beads*/[TEA][HSO₄], as bandas formadas em 1457 cm⁻¹ e 1043 cm⁻¹ confirmam a presença dos grupos NH⁺ e S=O provenientes do LI. Em 812 cm⁻¹ e 2949 cm⁻¹ nota-se a presença de duas bandas que podem ser atribuídas ao estiramento dos grupos C-O-C e às interações com os grupos hidroxila provenientes do alginato, respectivamente (SILVA, 2020).

Figura 25 – Espectro Raman obtido para o sistema *beads*/[TEA][HSO₄] em comparação com o LI e o alginato

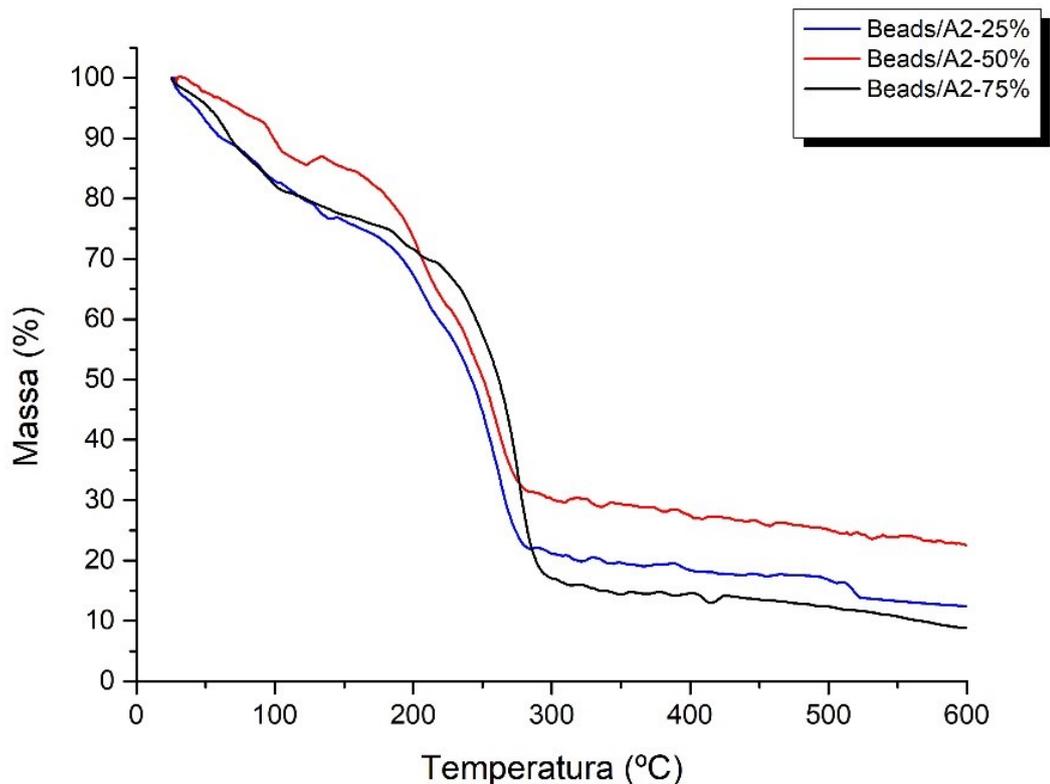


Fonte: (SILVA, 2020).

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TGA

Na análise termogravimétrica do sistema *beads*/[TEA][HSO₄], é possível notar um evento entre 35° e 200°C e outro entre 200° e 300°C que podem ser atribuídas à perda de água e à quebra das cadeias carbônicas provenientes do alginato, respectivamente. Provavelmente, o intervalo de temperatura em que há decomposição das cadeias provenientes do LI está incluído nos dois eventos sobrepostos nas curvas, o que pode ser investigado com a realização de análise termogravimétrica para o LI separadamente. O sistema *beads*/[TEA][HSO₄] apresenta ligações S-O, as quais degradam entre 600°C e 700°C, que também não puderam ser notadas pelo limite de temperatura da análise que foi de 600°C (SILVA, 2020).

Figura 26 – Curvas de TGA do sistema *beads*/[TEA][HSO₄] nas concentrações de LI a 25%, 50% e 75%



Fonte: (SILVA, 2020).

Ao comparar-se o sistema *beads*/[TEA][HSO₄] em diferentes concentrações, percebe-se também que não houve uma diferença acentuada de estabilidade. Neste

caso, a curva da concentração do LI a 75% apresentou um leve aumento de estabilidade no evento entre 200° e 300°C, demonstrando uma sutil resistência térmica maior das ligações nesta região. A curva referente à concentração do LI a 50% apresentou uma perda de massa relativamente menor em relação às outras curvas, que pode ser proveniente do fato de o sistema estar um pouco menos hidratado.

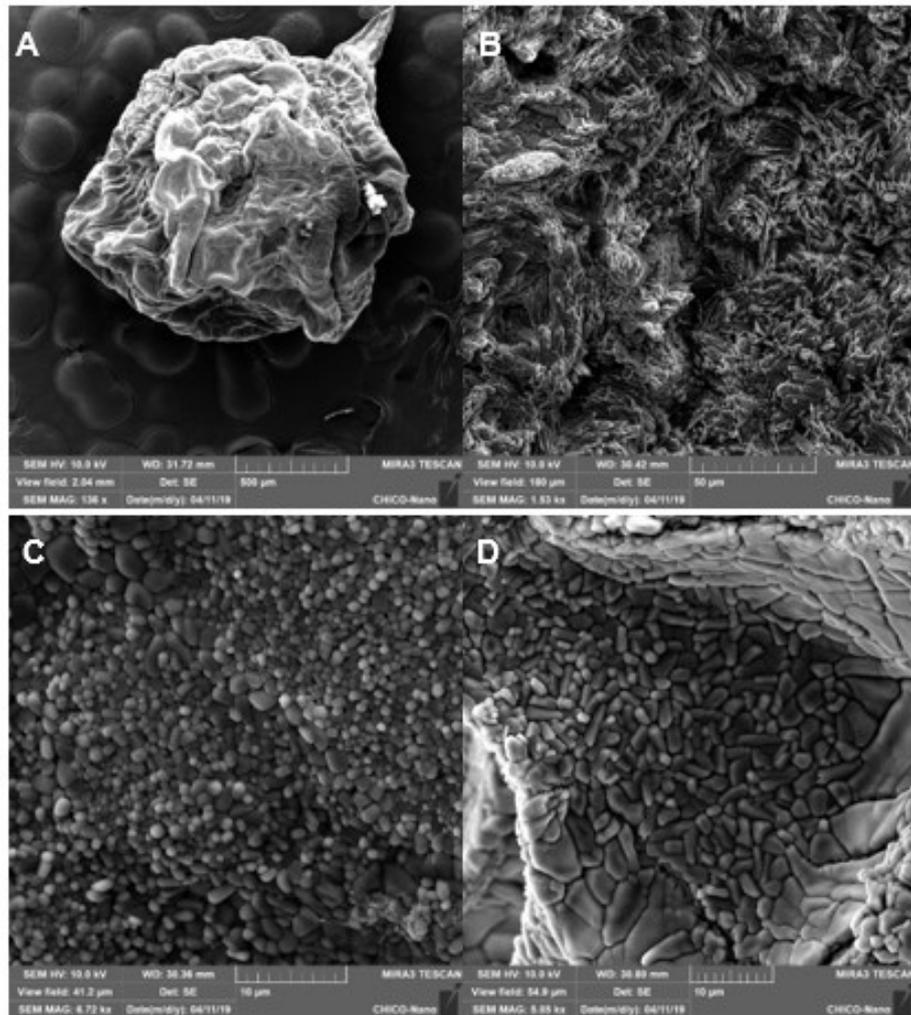
Com os resultados obtidos, foi observado que o aumento da concentração de LI na reticulação das cadeias com o alginato para a formação dos *beads* não interfere na estabilidade térmica deles de forma significativa.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para o sistema *beads*/[TEA][HSO₄], é possível perceber através da figura A um encolhimento irregular causado pelo colapso parcial da rede tridimensional do *bead* durante a desidratação na liofilização. Na superfície do material nota-se a presença de pequenas depressões que geram cavidades, conforme a figura B, as quais permitem acomodar partículas em seu interior. Com um aumento na superfície do *bead* visto através das figuras C e D, com magnificações acima de 5 kx, percebe-se pequenos aglomerados com tamanho aproximado de 2 µm, semelhantes a redes tridimensionais agregadas. Isto pode ser resultado do processo de reticulação entre o alginato e o líquido iônico na formação da rede polimérica.

Imagens de microscopia óptica também foram obtidas para comparação com as imagens de MEV, onde se percebe que a superfície dos *beads* de hidrogel é translúcida, apresentando pequenos defeitos como bolhas e áreas achatadas. A formação de bolhas pode ser explicada pela presença de ar na agulha e na solução de alginato gotejada, a qual apresenta uma alta viscosidade. As imagens de MEV confirmam as deformações presentes na superfície através das pequenas cavidades mostradas. Na figura são mostradas as imagens dos *beads* obtidos a partir do LI após a secagem a vácuo (SILVA, 2020).

Figura 27 – Imagens MEV obtidas para: bead (A) e aumento na superfície do bead (C), (D) e (E).



Fonte: (SILVA, 2020).

Figura 28 – Imagens de microscopia óptica obtidas para o sistema beads/[TEA][HSO₄] após a secagem



Fonte: (SILVA, 2020).