

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**HIDROGÉIS DE QUITOSANA/PVA RETICULADOS COM  
GLUTARALDEÍDO PARA ADSORÇÃO DE CORANTES**

**Daniela Langaro Savaris**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**HIDROGÉIS DE QUITOSANA/PVA RETICULADOS COM  
GLUTARALDEÍDO PARA ADSORÇÃO DE CORANTES**

**Daniela Langaro Savaris**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

Co-orientador(a): Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

LANGARO SAVARIS, DANIELA  
HIDROGÉIS DE QUITOSANA/PVA RETICULADOS COM GLUTARALDEÍDO  
PARA ADSORÇÃO DE CORANTES / DANIELA LANGARO SAVARIS;  
orientador REINALDO APARECIDO BARICCATTI; coorientador  
DOUGLAS CARDOSO DRAGUNSKI. -- Toledo, 2021.

73 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) --  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de  
Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em  
Química, 2021.

1. Contaminantes emergentes. 2. Adsorventes. 3.  
Eritrosina. I. APARECIDO BARICCATTI, REINALDO, orient. II.  
CARDOSO DRAGUNSKI, DOUGLAS, coorient. III. Título.

“Dedico esse trabalho a todos que acreditaram em mim e me apoiaram ao longo dessa trajetória”.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças em todos os momentos dessa trajetória.

Também agradeço a pessoas muito importantes que sem elas eu não teria chegado até aqui, meu pai Arley Savaris e minha mãe Maria Soleide Savaris por não medirem esforços para me garantir uma educação de qualidade e me apoiaram a fazer o mestrado e sempre estarem ao meu lado em todos os momentos de dificuldade durante esse período. Aos meus irmãos Gabriela e Felipe por todo apoio e suporte concedido.

Ao meu esposo Fábio por toda paciência em todos os momentos desse período e sempre me apoiar em todas as decisões e segurar minha mão quando eu achava que não iria mais conseguir.

Agradeço ao meu orientador Reinaldo Aparecido Bariccatti por todo apoio e ajuda durante os momentos de dificuldade durante essa empreitada do mestrado, juntamente gostaria de agradecer ao meu co-orientador professor Douglas Cardoso Dragunski que também contribuiu muito com a realização dessa conquista tão importante pra mim.

Aos meus amigos faço uma menção especial por também estarem comigo me ajudando e me apoiando sempre e principalmente tendo muita paciência comigo, são eles: Gabriel Bueno, Bruno Dantas, Mariana Carnelose, Guilherme Alan Schmoller e Mariane Soder.

Também gostaria de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa que me permitiu dois anos de formação acadêmica diferenciada e de qualidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI), ao meu grupo de pesquisa (GIPeFEA) Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Fotoquímica e Eletroquímica Ambiental e também à Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), pelo espaço e por fazerem o possível para melhor qualidade de estudo possível.

Meus sinceros agradecimentos também para todos que me deram suporte tanto diretamente quanto indiretamente, para que meu trabalho fosse desenvolvido da melhor forma possível.

*“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.” (Marie Curie).*

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	17
<b>2.2 Específicos</b> .....	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
<b>3.1 Corantes</b> .....	18
<b>3.2 Eritrosina</b> .....	19
<b>3.3 Técnica de adsorção</b> .....	20
<b>3.3.1 Cinética de Adsorção</b> .....	21
3.3.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem linear (Força Motriz).....	21
3.3.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Força Motriz Quadrática) .....	22
3.3.1.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	23
<b>3.4 Estudo de equilíbrio de adsorção</b> .....	23
<b>3.4.1 Isoterma de Langmuir</b> .....	25
<b>3.4.2 Isoterma de Freundlich</b> .....	25
<b>3.5 Quitosana</b> .....	26
<b>3.6 PVA</b> .....	28
<b>3.7 Hidrogéis</b> .....	29
<b>3.8 Agente reticulante Glutaraldeído</b> .....	30
4 METODOLOGIA .....	32
<b>4.1 Materiais</b> .....	32
<b>4.2 Síntese dos hidrogéis de quitosana/PVA</b> .....	32
<b>4.3 Estudo do grau de intumescimento dos matérias obtidos</b> .....	33
<b>4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b> .....	33

4.4.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	33
4.4.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	34
4.4.3	Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	34
4.4.4	Difração de Raios-X (DRX) .....	34
4.5	Estudo cinético de adsorção utilizando o corante eritrosina.....	34
4.6	Estudo de Equilíbrio de adsorção utilizando o corante eritrosina.....	35
4.7	Ponto de Carga Zero (PH <sub>PCZ</sub> ) .....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
5.1	ESTUDO DE INTUMESCIMENTO .....	38
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	41
5.2.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	41
5.2.2	Estudos de análise termogravimétrica (TGA) .....	43
5.2.3	Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
5.2.4	Difração de Raio X (DRX) .....	49
5.3	Ponto de Carga Zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	51
5.4	ESTUDO DE CINÉTICO DE ADSORÇÃO.....	52
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS

CH	Quitosana
DRX	Difratograma de raios x
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GH	Grau de Hidrólise
PVA	Álcool polivinílico
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-Vis	Espectrofotometria ultravioleta-visível

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura molecular do corante eritrosina.....	19
<b>Figura 2:</b> Formas de isotermas de adsorção [27]. .....	24
<b>Figura 3:</b> Estrutura química (a) quitina, (b) quitosana.....	27
<b>Figura 4:</b> Estrutura molecular do PVA. ....	28
<b>Figura 5:</b> Estrutura molecular do glutaraldeído.....	31
<b>Figura 6:</b> a) Preparo da solução de quitosana; b) Preparo da solução de PVA.....	32
<b>Figura 7:</b> Hidrogéis de quitosana/PVA com a quitosana diluída em ácido acético 1,0 %, reticulados respectivamente com as concentrações de 1,0,2,0,3,0,4,0 e 5,0 % de glutaraldeído recém preparados.....	37
<b>Figura 8:</b> Hidrogéis de quitosana/PVA com a quitosana diluída em ácido acético 1,0 %, reticulados respectivamente com as concentrações de 1,0,2,0,3,0,4,0 e 5,0 % de glutaraldeído secos. ....	37
<b>Figura 9:</b> Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído, no qual a quitosana foi diluída em 90,0 % de ácido acético.....	38
<b>Figura 10:</b> Grau de intumescimento do Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído, no qual a quitosana foi diluída em 1,0 % de ácido acético. ....	39
<b>Figura 11:</b> Grau de intumescimento do Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído, no qual a quitosana foi diluída em 90,0 % de ácido acético. ....	40
<b>Figura 12:</b> Gráfico com os espectros de infravermelho a) Quitosana pura b) PVA puro. .	41
<b>Figura 13:</b> Gráfico com os espectros de infravermelho do a) Hidrogel, no qual a quitosana foi diluída em uma concentração de 90,0 % de ácido acético b) Hidrogel, no qual a quitosana foi diluída em uma menor concentração e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído.....	42
<b>Figura 14:</b> Análise termogravimétrica (TGA) referente aos polímeros puros a) Quitosana pura b) PVA.....	43
<b>Figura 15:</b> a) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído b) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 2,0 % de glutaraldeído c) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 3,0 % de glutaraldeído d) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 4,0 %. .....	45
<b>Figura 16:</b> Análise termogravimétrica (TGA) do hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido acético.....	45
<b>Figura 17:</b> Gráfico com o termograma (DSC) da quitosana pura (A) e do PVA puro (B)...	46
<b>Figura 18:</b> a) DSC hidrogel com 1,0 % de ácido acético b) Hidrogel com 90,0 % de ácido acético. ....	47

<b>Figura 19:</b> Hidrogéis de quitosana/PVA, no qual a quitosana foi solubilizada em ácido acético 1,0 % reticulados com 2,0,3,0 e 4,0 % de glutaraldeído. ....	48
<b>Figura 20:</b> Gráfico com o difratograma de raio X para: a) Quitosana pura b) PVA puro...	49
<b>Figura 21:</b> a) DRX hidrogel com 1,0 % de ácido acético b) Hidrogel com 90,0 % de ácido acético. ....	50
<b>Figura 22:</b> a) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 2,0 % de glutaraldeído b) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 3,0 % de glutaraldeído c) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 4,0 % de glutaraldeído. ....	51
<b>Figura 23:</b> a) Hidrogel sintetizado com 1,0 % de ácido acético e reticulado com apenas 1,0 % de glutaraldeído b) Hidrogel sintetizado 90 % de ácido e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído.....	52
<b>Figura 24:</b> Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C. ....	53
<b>Figura 25:</b> Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem. ....	54
<b>Figura 26:</b> Remoção do corante eritrosina utilizando-se hidrogel como adsorvente. ....	55
<b>Figura 27:</b> Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C.....	55
<b>Figura 28:</b> Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o segundo estudo realizado à 25 °C em um comprimento de onda de 200 a 800 nm. ....	56
<b>Figura 29:</b> Hidrogéis de quitosana/PVA reticulados com 1,0 % de glutaraldeído e solubilizado com ácido acético 1,0 %, antes e depois do estudo de adsorção na presença do corante eritrosina.....	57
<b>Figura 30:</b> Segundo estudo de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA onde a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C. ....	57
<b>Figura 31:</b> Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 35 °C. ....	58
<b>Figura 32:</b> Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o segundo estudo realizado à 35 °C.....	59
<b>Figura 33:</b> Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 40 °C.....	60

<b>Figura 34:</b> Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o segundo estudo realizado à 40 °C.....	61
<b>Figura 35:</b> Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, para o segundo estudo realizado à 40 °C.....	62
<b>Figura 36:</b> Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 90,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C. ....	63
<b>Figura 37:</b> Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o estudo com hidrogel diluído com 90,0 % de ácido acético à 25 °C. ....	64
<b>Figura 38 -</b> Estudo de Equilíbrio de adsorção para o hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido acético e 1,0 % de glutaraldeído à 25 °C. ....	65
<b>Figura 39:</b> Gráfico com a isoterma de adsorção de Freundlich (A) e seu resíduo (C), Langmuir (B) e seu resíduo (D) para o hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído na presença do corante eritrosina.....	66

# HIDROGÉIS DE QUITOSANA/PVA RETICULADOS COM GLUTARALDEÍDO PARA ADSORÇÃO DE CORANTES

## RESUMO

**Daniela Langaro Savaris**

Atualmente, um dos grandes problemas ambientais se encontra em contaminantes emergentes como os corantes provenientes de indústrias alimentícias e têxteis, devido ao grande volume de efluentes despejado no ambiente aquático. Sendo assim, a remoção de corantes é primordial por todos os problemas que podem ser gerados e a adsorção destaca-se devido a sua viabilidade de operação e simplicidade técnica na remediação do problema. O hidrogel que é uma rede tridimensional polimérica e pode ser empregado como adsorvente devido às suas características, principalmente os sintetizados por polissacarídeos como a quitosana que é natural e renovável e além de combinar-se com outros polímeros como PVA, melhorando suas propriedades mecânicas. Deste modo, desenvolveu-se hidrogéis de quitosana/PVA em diferentes concentrações de ácido acético entre 1,0 e 90 % para solubilizar a quitosana, e reticulados com glutaraldeído em diferentes concentrações para verificar a capacidade de adsorção desses materiais. O corante estudado foi a eritrosina, e utilizou-se o hidrogel reticulado com 1,0 % de glutaraldeído e observou-se redução da adsorção em função do tempo em diferentes temperaturas em meio a solução do corante. Aplicando-se os modelos matemáticos cinéticos, nas temperaturas de 25 e 35 °C o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo primeira ordem, que também se ajustou bem para o hidrogel com 90 % de ácido acético em 25 °C. Para o estudo em 40 °C adequou-se melhor nos modelos de pseudo primeira e segunda ordem. No estudo de equilíbrio de adsorção com hidrogel sintetizado com 90 % de ácido acético, aplicou-se as isotermas e o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich.

Palavras chave: Contaminantes Emergentes; Adsorventes; Eritrosina.

# CHITOSAN/PVA HYDROGELS CROSS-LINKED WITH GLUTARALDEHYDE FOR DYE ADSORPTION

## ABSTRACT

**Daniela Langaro Savaris**

Currently, one of the major environmental problems is found in emerging contaminants such as dyes from food and textile industries, due to the large volume of effluents discharged into the aquatic environment. Thus, the removal of dyes is paramount for all the problems that can be generated and the adsorption stands out due to its operational feasibility and technical simplicity in the remediation of the problem. The hydrogel that is a three-dimensional polymeric network and can be used as an adsorbent due to its characteristics, especially those synthesized by polysaccharides such as chitosan that is natural and renewable and in addition to combining with other polymers such as PVA, improving their mechanical properties. Thus, chitosan/PVA hydrogels were developed in different concentrations of acetic acid between 1.0 and 90 % to solubilize the chitosan, and cross-linked with glutaraldehyde in different concentrations to verify the adsorption capacity of these materials. The dye studied was erythrosine, and the hydrogel cross-linked with 1.0 % glutaraldehyde was used and a reduction of adsorption was observed as a function of time at different temperatures in the dye solution. Applying the mathematical kinetic models, at 25 and 35 °C the best model was the pseudo first order model, which also fitted well to the hydrogel with 90% acetic acid at 25 °C. For the study at 40 °C it fit best the pseudo first and second order models. In the adsorption equilibrium study with hydrogel synthesized with 90 % acetic acid, the isotherms were applied and the model that best fitted was the Freundlich model.

Keywords: Emerging Contaminants; Adsorbents; Erythrosine.

# 1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente, com ênfase na poluição de corpos hídricos, vem aumentando de forma significativa, por consequência do aumento da utilização de vários poluentes por indústrias, dentre estes metais pesados, herbicidas, fármacos, corantes e muitos outros.

Os corantes são bastante utilizados por indústrias têxteis e alimentícias e muitas vezes não recebem tratamentos adequados e são descartados no meio ambiente [1].

Com o avanço da tecnologia industrial, muitos materiais para as mais diversas áreas, vêm sendo desenvolvidos a fim de melhorar a qualidade de vida da população. Não obstante, muitas vezes para o aprimoramento desses materiais é necessário a utilização de substâncias extremamente nocivas ao meio ambiente e à saúde. Desta forma, metodologias alternativas, como a utilização de biomateriais vêm se mostrando uma ótima opção para redução do impacto ambiental e de aplicação em diversas áreas, agregando ótimas propriedades físicas [2] ao material desenvolvido.

Como o uso de biomaterial vem se mostrando eficiente nos mais diversos campos de pesquisa, como liberação controlada de fármacos, adsorção de metais e corantes, entre outros, os avanços pela procura de metodologias sustentáveis levaram a estudos, com o foco de melhorias destes materiais [3]. Os biomateriais demonstraram diferentes propriedades, incluindo funcionalidades químicas de superfície [1].

Dentre esses materiais, os hidrogéis vêm se destacando pela sua rede tridimensional de polímeros com alta capacidade de retenção de água e aumento de seu volume. Por isso, esses materiais despertam atenção em diferentes áreas, principalmente nas áreas de liberação controlada e adsorção.

Os hidrogéis podem ser classificados de acordo com sua carga iônica, comportamento físico e método de preparação e podem ser produzidos em etapa única ou em várias etapas [4]. Além de possuírem grande potencial para retenção de água, também podem reter fluídos biológicos. Quando as redes poliméricas desses materiais entram em contato com a água ou fluídos ocorre uma forte interação, causando uma grande expansão, que é importante na determinação das principais características desses materiais, como por exemplo resistência térmica, mecânica e também transporte interno de substâncias [5].

O interesse por esses materiais poliméricos versáteis vem aumentando nos últimos anos, sendo pioneiro na área biomédica com a confecção de lentes de contato.

Devido ao seu alto potencial, este material também está sendo muito aplicado industrialmente em tecnologias de ponta [5]. Dentre essas aplicabilidades industriais estão a recuperação de petróleo, utilização em tratamentos de água, na agricultura, indústria farmacêutica, implantes biomédicos, indústria têxtil, entre outras aplicações [6].

Como hidrogéis possuem boa capacidade em absorção de água, podem ser aplicados na agricultura na redução do consumo de água de irrigação e potencializar a retenção de fertilizantes no solo. Neste caso, ele vem sendo aplicado em solos arenosos com objetivo aumentar a retenção de água e provocar um aumento significativo no crescimento de plantas [5,7].

As alterações ambientais também vêm aumentando e causando alterações significativas e os hidrogéis vêm sendo desenvolvidos com objetivo de remover essas substâncias do meio ambiente. Dentre esses materiais tóxicos, destacam-se metais pesados e corantes. Sendo assim, estudos estão sendo aprimorados em relação aos hidrogéis, visando remover esses metais pesados e corantes por meio do processo de adsorção [8].

Por serem materiais com alto poder de absorção, podem ser utilizados também como materiais de higiene como guardanapos e fraldas descartáveis [5].

Os hidrogéis baseados em polissacarídeos possuem baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e hidrofiliidade. Polissacarídeos naturais, destacam-se por serem de baixo custo e renováveis e dentre esses materiais um dos mais utilizados na síntese de hidrogéis é a quitosana [9,10]. Polissacarídeos naturais que ocorrem amplamente na natureza, podem ser extraídos de diferentes fontes, como plantas, animais e microrganismos [1].

O preparo de hidrogéis a base de biopolímeros, como quitosana, é muito interessante, pois esses podem ser utilizados como curativos e dado a sua característica de reter grande quantidade de água facilita o processo de cicatrização. A quitosana é um polímero natural, encontrada no exoesqueleto de crustáceos e é obtido através da desacetilação da quitina.

Devido em sua estrutura química possuir grupos hidroxilas e amino que atuam como bom sítio quelante, a quitosana se destaca com excelente agente na síntese de hidrogéis, com aplicações tecnológicas, como adsorção de íons e moléculas [11]. Como principal ponto negativo, a quitosana não possui alta resistência à tração e elasticidade. Para reduzir estas propriedades negativas este polímero pode ser combinado com outros [12] formando uma blenda com sua característica e melhora em relação à substância pura.

Entre os polímeros que podem ser utilizados junto com a quitosana, tem-se o PVA (Álcool polivinílico). Este é um polímero solúvel em água e amplamente utilizado por ser de fácil preparação, baixo custo e possuir excelente resistência química [13]. Sua mistura com a quitosana fornece uma blenda com maior flexibilidade e maior biodegradabilidade do que do biopolímero puro.

Na maioria das vezes são adicionados agentes reticulantes nos hidrogéis. Agentes reticulantes possuem no mínimo dois grupos funcionais altamente reativos, interconectando as diferentes cadeias poliméricas, aumentando sua resistência [14].

Os corantes mesmo encontrados em baixas concentrações em corpos hídricos, podem causar problemas irreparáveis para todos seres vivos e ecossistema por serem tóxicos e não possuírem potencial biodegradável, sendo muito importante estudar e aprimorar a adsorção desses compostos.

Em relação à adsorção de corantes, é bastante importante encontrar um adsorvente que seja oriundo de recursos naturais, como a quitosana que é proveniente da quitina é bastante relevante, pois o impacto ambiental é um problema muito forte da atualidade fazendo com que adsorventes baseados em biopolímeros seja um estudo bastante promissor e de forte contribuição da área científica.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Desenvolver hidrogéis a base de quitosana/PVA, para aplicar em amostras do corante eritrosina, com objetivo de utilizar esses materiais como sistemas biodegradáveis de adsorção.

### **2.2 Específicos**

- Sintetizar hidrogéis baseados em quitosana/PVA;
- Caracterizar os hidrogéis pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA);
- Estudar o potencial de adsorção de corantes nesses hidrogéis.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Corantes

Nas indústrias alimentícias, os corantes artificiais são amplamente utilizados para conferir, intensificar ou restaurar a cor de seus produtos. Essa coloração que é apresentada, está diretamente ligada com a aceitação dos consumidores. Desta forma, as indústrias aplicam corantes em seus produtos para agradá-los com mais cores atrativas [15].

Existem aplicações de corantes nas mais diversas áreas, além das alimentícias, como têxteis, plásticas e couro. Entretanto, com o uso em grandes quantidades desses produtos, que são tóxicos e amplamente utilizados, podem causar fortes impactos quando houver exageros na dose e descartados sem tratamento adequado em corpos hídricos. Esses materiais formam uma película sobre a superfície da água, atrapalhando a penetração profunda da luz solar no meio ambiente aquático e por consequência, diminuem o oxigênio necessário para sustentar a oxidação química do corante descartado [16].

Os corantes contêm em sua estrutura grupos pequenos de dois componentes muito importantes que são os cromóforos e auxocromos. Os grupos cromóforos absorvem luz visível, ou seja, são os grupos responsáveis pela coloração dos corantes e os auxocromos são responsáveis por intensificar a cor. A fixação do corante ao produto é realizada mediante de interações moleculares com a fibra do tecido ou ligação química com a mesma, para isto os corantes possuem grupos específicos que interagem por ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes com a fibra [17].

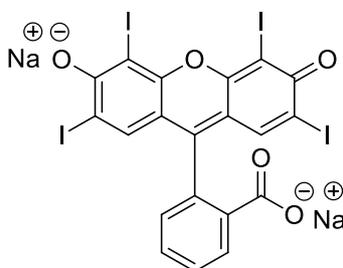
Corantes artificiais fornecem ampla gama de cores e praticamente todas as tonalidades são possíveis de acordo com espectro do visível. Então, usar corantes sintéticos apresenta muitas vantagens, devido à grande gama de diferentes composições de cores, sabores e texturas. Além disso a aplicação desses corantes em alimentos é altamente vantajosa, pois a maioria apresenta alta estabilidade a luz, oxigênio, calor e pH, isenção de contaminação microbiológica e custo de produção relativamente baixo [15].

Como os corantes possuem coloração intensa, estruturas complexas e alta estabilidade, dificilmente são removidos do meio ambiente por metodologias convencionais, por isso, a importância de se procurar uma metodologia adequada para resolução desse problema [18].

Portanto, a remoção de corantes catiônicos e aniônicos de corpos hídricos para evitar graves impactos ambientais, prejudicando a saúde dos seres vivos é uma tarefa que vem sendo bastante desafiadora. Existem várias metodologias que vêm sendo desenvolvidas, uma delas é a adsorção que se destaca devido a sua eficiência, baixo custo e, na grande maioria das vezes, ecologicamente correta. Atualmente muitas outras vantagens vêm sendo estudadas nesses diferentes materiais como, alta eficiência, baixo custo de produção e reciclabilidade.

### 3.2 Eritrosina

A eritrosina ou vermelho ácido 51 (C.I.45430,E127) é um corante popular sintético da classe de xanteno, solúvel em água e é bastante utilizado como corante alimentar. É também utilizado em medicamentos, têxteis e cosméticos. Entretanto, é altamente tóxico e quando consumido em excesso pode afetar os níveis dos hormônios tireoidianos, efeitos carcinogênicos, entre muitas outras doenças [19,20]. O nível máximo permitido do corante eritrosina é  $200 \text{ mg.kg}^{-1}$  em alguns alimentos, dessa forma torna-se muito importante monitorar a eritrosina nos alimentos e no meio ambiente [20]. A estrutura molecular do corante eritrosina está apresentado na Figura 1.



**Figura 1:** Estrutura molecular do corante eritrosina.

Como esse corante possui uma alta toxicidade, muitos estudos visando a remoção dele de efluentes vêm se destacando, pelo fato que muitas indústrias não possuem tratamentos altamente eficientes para remoção de contaminantes emergentes, e efluentes altamente tóxicos acabam indo para corpos hídricos. E como destacado anteriormente, a eritrosina pode causar danos irreparáveis para o meio ambiente, animais silvestres e seres humanos, por isso a grande necessidade de remover esses corantes de corpos hídricos.

Uma técnica que vem se destacando bastante é adsorção que é bastante recomendada devido aos baixos custos de funcionamento e nenhum subproduto prejudicial é gerado. Os corantes são encontrados em níveis bastante baixos no meio ambiente o que dificulta a quantificação direta desses contaminantes pela maioria dos instrumentos [19].

Seu coeficiente de absorção molar possui valor de  $96.600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [21], sendo um valor alto o que pode causar séria redução da quantidade de luz que atinge o meio aquático.

### **3.3 Técnica de adsorção**

É uma técnica amplamente aplicada para remoção de diferentes poluentes. Entre os adsorventes mais comuns utilizados para diversas aplicabilidades em estudos estão o carvão ativado, peneiras moleculares, adsorventes poliméricos como blendas, filmes ou hidrogéis e materiais de baixo custo [17].

Adsorção é o fenômeno no qual ocorre adesão espontânea de moléculas presentes em um determinado fluido, líquido ou gás, a uma superfície sólida. Para ocorrer a adesão dessas moléculas na superfície de um sólido, a concentração do fluido deve ser inferior do que a superfície, sendo as moléculas presentes no fluido denominadas adsorbato e a superfície sólida chamada de adsorvente [22].

Esse processo consiste nas interações entre soluto com átomos da superfície do sólido. A adsorção pode ocorrer de duas maneiras diferentes, por adsorção química (quimissorção) ou física (fisissorção).

Na quimissorção ocorre interações fortes adsorbato-adsorvente por meio de forças eletrostáticas e ligações covalentes, existe transferência de elétrons, é um fenômeno específico, seletivo e também ocorre de forma instantânea, com formação de monocamadas.

A adsorção física é caracterizada por interações fracas adsorbato-adsorvente, nas quais atuam forças de Van der Waals, não existe transferência de elétrons, pode ser lenta ou rápida e ocorre a formação de multicamadas. O processo de adsorção física ocorre de forma reversível, já a química, na maioria das vezes, é irreversível, ou seja, geralmente as substâncias adsorvidas quimicamente na superfície sólida são difíceis de serem removidas. A adsorção física é acompanhada por uma diminuição na energia livre e entropia do sistema de adsorção e, portanto, este processo é exotérmico [22,23].

Diversos fatores influenciam no processo de adsorção, como a área superficial, temperatura, natureza do solvente, pH, condições operacionais, características do adsorvente e natureza do adsorbato.

Como diversas metodologias vêm sendo empregadas com a intenção de diminuir o impacto ambiental, os biomateriais vêm se destacando bastante em diversos campos de pesquisa, principalmente pela busca de uma técnica sustentável incluindo estudos de adsorção de contaminantes emergentes. Dentre esses biomateriais, vêm se destacando bastante os hidrogéis de quitosana e PVA.

Após a realização dos estudos de adsorção, levando-se em consideração vários parâmetros, deve-se avaliar os aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no estudo para saber detalhadamente sobre seu desempenho no processo e também quais mecanismos ocorreram [24].

### **3.3.1 Cinética de Adsorção**

A cinética de adsorção é bastante importante neste estudo, pois nela são fornecidas informações como taxa da mesma, o desempenho do adsorvente escolhido para o respectivo estudo e os mecanismos de transferência de massa. Vários modelos foram propostos ao longo dos anos para apontar os dados de adsorção que são aplicados para descrever o processo cinético, entretanto esses modelos são de natureza bastante diferentes e são constituídos por três etapas [24,25]. O primeiro é a difusão externa do filme líquido no qual ocorre uma diferença de concentração entre a solução utilizada e a superfície do adsorvente. A segunda etapa é a difusão interna ou intrapartícula, no qual a adsorção do adsorbato nos poros do material adsorvente. E a terceira etapa é a adsorção e dessorção do adsorbato nos sítios ativos no adsorvente [24].

Existem diversos modelos cinéticos que são aplicados para determinar os mecanismos de adsorção, entre eles destacam-se modelos lineares e não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula.

#### **3.3.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem linear (Força Motriz)**

O modelo de força motriz (PFO) foi proposto pela primeira vez por Lagergren (1898), que apresentou uma taxa de primeira ordem e pode ser apresentado segundo a Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que,  $q_e$  e  $q_t$  são capacidades de adsorção em equilíbrio em um tempo  $t$  e  $K_1$  é a constante relacionada a taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Se integramos a Equação 1 as condições de  $q_0 = 0$ , temos:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Sendo assim, a forma linearizada desse modelo (Equação 2) está apresentado na Equação 3:

$$\ln(q_e - q_t) = (\ln q_e - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

A equação linearizada é muito utilizada para fazer ajustes nos dados, mas pode causar algumas imprecisões nos parâmetros [25]. Esse modelo descreve a adsorção de poluentes em corpos hídricos, como por exemplo os corantes.

### 3.3.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Força Motriz Quadrática)

Esse modelo foi inicialmente aplicado para descrever a adsorção de íons metálicos divalentes em turfa, que apresenta grupos como aldeídos, cetonas, ácidos e fenólicos que são responsáveis pela troca catiônica [24].

O modelo pode ser descrito pela Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Sendo  $K_2$ , a constante de velocidade na adsorção de pseudo-segunda ordem.

Integrando-se esse modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem, pode ser obtida a Equação 5, que é a forma não linear demonstrado.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

No entanto para realizar os cálculos dos parâmetros desse modelo, esse deve ser transformado para sua forma linear que está demonstrado na Equação 6.

$$\frac{t}{q_t} + \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Com uso do modelo linear, aumentam-se muito os erros pois altera-se o valor de  $q_t$ , causando imprecisão em alguns valores.

### 3.3.1.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Esse mecanismo pode envolver várias etapas, ou seja, pode ocorrer quando as moléculas do adsorbato se transportam até à superfície do material adsorvente e subsequentemente para o interior dos seus poros. Se o mecanismo de difusão intrapartícula for o que predomina na velocidade do processo de adsorção, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo, como demonstrado na Equação 7 [26].

$$q_t = k_d t^{0,5} + C \quad (7)$$

Observando-se a Equação 7 demonstrada acima, pode se dizer que  $q_t$  é a capacidade de adsorção em um tempo  $t$  e  $k_d$  é o coeficiente de difusão intrapartícula e  $C$  é uma constante que se relaciona direto com a resistência à difusão.

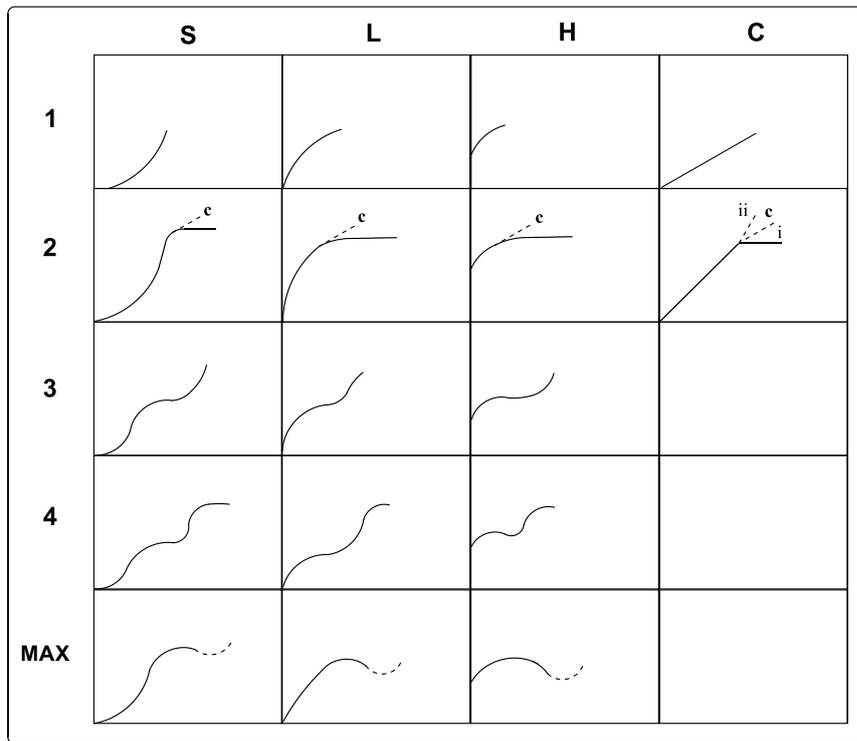
## 3.4 Estudo de equilíbrio de adsorção

Uma maneira bastante utilizada para avaliar e quantificar os processos de adsorção são por meio de isotermas. As isotermas de adsorção são utilizadas na modelagem do fenômeno de adsorção [27].

Para a determinação das isotermas de adsorção, é necessário medir-se a concentração do adsorbato antes e depois da adsorção, a uma temperatura fixa. Ou seja, para os estudos de equilíbrio de adsorção são levados em conta condições controladas como tempo de contato, agitação, temperatura e pH. As leituras são realizadas em tempos pré-estabelecidos e a concentração dos resíduos pode ser determinado por velocidade [28].

O equilíbrio de adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida entre o adsorvente e o adsorbato que podem ser descritos utilizando-se isotermas usando os modelos existentes e escolhendo os que se adequam melhor para determinada pesquisa.

Uma forma de se classificar as isotermas, segundo Guiles (1974), e seus colaboradores, pode ser descrita na Figura 2. Essas isotermas podem ser classificadas de acordo com a inclinação inicial das curvas de equilíbrio.



**Figura 2:** Formas de isotermas de adsorção [27].

Para realização dos tratamentos da isotermas, seu tratamento é muito importante. Observando o sistema de Guiles que está ilustrado na Figura 2, está dividido em quatro classes principais de acordo com sua inclinação inicial e em quatro classes principais, baseando-se no formato das partes superiores de cada curva.

Essas quatro classes são:

- S: (Esférico), inclinação linear e convexa em relação à abcissa.
- L: (Langmuir), possui inclinação não linear e côncava em relação à abcissa.
- H: (Alta Afinidade), Trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

- C: (Partição Constante), corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear.

Essas isotermas também podem ser divididas em vários subgrupos 1,2,3 ou no máximo por variações subseqüentes [25,27,28].

Quando se trata de adsorção de corantes é muito importante fazer a verificação e validação mais adequada para as curvas de equilíbrio. Para descrever o equilíbrio de adsorção existem diversos modelos disponíveis, entre eles Langmuir, Freundlich, BET, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, e muitos outros [24]. Entretanto, os modelos que ganham destaque quando se trata de estudos relacionados a tratamentos de águas residuais que são de grande relevância, são os de Langmuir e Freundlich que são os mais utilizados para esse tipo de estudo.

### 3.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente escolhido, ou seja, não existe interação entre as moléculas adsorvidas, e ocorrem em monocamada, sendo assim não pode ocorrer nenhuma adsorção adicional [26]. A Equação 8 é aplicada ao modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

A modelo de Langmuir também pode ser apresentada na forma linearizada, como apresentado na Equação 9.

$$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K q_m} \quad (9)$$

Sendo que,  $q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_m$  é a máxima capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

### 3.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é utilizado quando os sistemas possuem superfície heterogênea e possui uma estrutura em multicamadas, na qual ocorre distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. Esse modelo é dado pela Equação 10.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

O modelo de Freundlich, também pode ser demonstrada na forma linearizada apresentada na Equação 11.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (11)$$

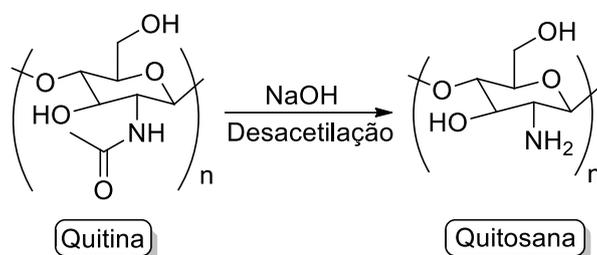
O modelo dado pela Equação 10, na qual  $Q_e$  é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg.L<sup>-1</sup>),  $K_F$  é a constante de Freundlich ((mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) e 1/n é o fator de heterogeneidade. O expoente n também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável [25,29].

### 3.5 Quitosana

A quitosana não é encontrada de forma direta no meio ambiente. Este polímero é obtido através da desacetilação alcalina da quitina que é encontrada principalmente em exoesqueletos de crustáceos e insetos. É um polissacarídeo que contém dois tipos de monômeros, sendo um deles um contendo um grupo aceto amido (2-acetamido-2desoxi-d-glucopirranose) e outro um grupamento amino (2-amino-2-desoxi-d-glucopirranose) e seu pKa varia entre 5,5 e 6,5 dependendo do grau de desacetilação do material obtido [30] (30). Esse polímero é positivamente carregado em baixos pHs e em pHs altos e neutros é insolúvel. Por ter natureza catiônica, possui propriedades mucoadesivas e por essas características, tem sido amplamente utilizada e estuda como sistema de liberação controlada de fármacos [31].

Para desacetilação da quitina que é a metodologia mais utilizado para obtenção da quitosana. Nesse procedimento parte das ligações N-acetil são rompidas e ocorre a formação de unidades de D-glucosamina, que possui amina livre, sendo assim ocorre um aumento na solubilidade desse polímero. Entretanto algo que deve ser levado em consideração são as várias possibilidades de metodologias de preparação desse

polissacarídeo, o que tem grande influência no grau de desacetilação, distribuição de grupos acetil, viscosidade e massa molecular, essas características influenciam em muitas propriedades desse material. Na Figura 3 está apresentado a reação de desacetilação da quitina [32].



**Figura 3:** Estrutura química (a) quitina, (b) quitosana.

A quitina é um polímero muito abundante na natureza, ficando atrás apenas da celulose, no entanto até os dias atuais suas principais fontes comerciais são caranguejos e cascas de camarão [33].

Observando-se as estruturas moleculares da quitosana e da quitina, a característica que diferencia ambas é a substituição do grupo acetamida na posição 2, e essa mudança influencia diretamente para mudanças de propriedades desse polímero, pois a quitina é inerte e insolúvel e por outro lado a quitosana é solúvel em ácidos fracos e reativos [17]. Em contato com meio ácido ocorre a protonação dos grupos amina da quitosana, ou seja, esse polissacarídeo possui carga iônica positiva, fazendo com que a mesma possa interagir com espécies carregadas negativas.

A quitosana possui características muito peculiares e também pode se apresentar em várias formas físicas, dentre essas na forma de hidrogel. Essas características também possibilitam que esse biopolímero seja aplicado em diversas áreas diferentes como tratamento de águas residuais, campo biomédico, indústria alimentar, entre outras [34].

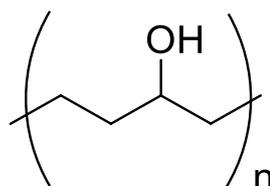
Esse polissacarídeo também vem despertando interesse por amplos estudos na literatura devido a sua alta biodegradabilidade, atoxidade e biocompatibilidade e como é obtido por meio de fontes que são renováveis, esse biopolímero torna-se muito viável ambientalmente e economicamente [35]. No entanto, muitas vezes para se trabalhar com esse polissacarídeo é necessário melhorar suas propriedades mecânicas combinando-o com outro polímero ou adicionando-se um agente reticulante.

Estudos relatam que a quitosana pode ser utilizada também como sonda fluorescente ou transportador de fármacos. Segundo Huawen e seus colaradores misturando-se nano-sílica inorgânica a uma matriz de quitosana, PVA e glutaraldeído além de melhorar a resistência dessa mistura, também altera as propriedades fluorescentes. Nesse estudo pode ser observado que quanto maior a concentração de glutaraldeído nas matrizes maior a fluorescência por aumentar o sistema conjugado [36].

Assim, este estudo busca ampliar e confirmar as aplicações desses materiais, quando incorporados com outros polímeros sintéticos.

### 3.6 PVA

O Poli (álcool vinílico) (PVA) é um polímero produzido pela polimerização do acetato de vinila seguida de reação de hidrólise do poli (acetato de vinila) em poli (álcool vinílico). Esse polímero apresenta ótimas propriedades como transparência, consistência macia, resistência química, atoxicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade [35]. Essas ótimas características vêm fazendo com que esse polímero seja muito utilizado na fabricação de lentes de contato, hidrogéis, componentes artificiais de organismos e para sistemas de liberação controlada de fármacos [37]. A estrutura molecular do PVA está apresentada na Figura 4.



**Figura 4:** Estrutura molecular do PVA.

O PVA além de ser um polímero muito versátil devido as suas características bastante peculiares, ele é amplamente utilizado principalmente em aplicações industriais porque se trata de um polímero solúvel em solventes altamente polares e hidrofílicos, sendo a água o melhor deles. E também é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é superior a de qualquer polímero conhecido [38].

O grau de hidrólise (GH) é um fator bastante importante para caracterização desse copolímero, pois isso vai definir fatores importantes desse material. Esse parâmetro define características muito relevantes desse material, porque o aumento da GH gera redução de solubilidade em água, associada à estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, bem como, o aumento da adesão em superfícies hidrofílicas e da viscosidade [37]. Ou seja, quando o PVA está completamente hidrolisado, ele é insolúvel a frio, porque há um número bastante elevado de hidroxilas presentes nesse material, levando-se à formação de fortes ligações de hidrogênio. Dessa forma a solubilização do PVA (100% hidrolisado), em água, requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina [38].

O PVA é bastante utilizado em implantes, órgãos artificiais, lentes de contato, fibras, filmes, produtos farmacêuticos, cosméticos dentre outras coisas [39]. A reticulação é um método bastante empregado para aumentar a estabilidade desse copolímero, principalmente quando se trata de hidrogéis de PVA.

### **3.7 Hidrogéis**

Os hidrogéis são compostos por redes tridimensionais poliméricas hidrofílicas, capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos. São compostos tanto por homopolímeros quanto copolímeros e são insolúveis em água devido a presença de ligações cruzadas químicas ou físicas [40]. As propriedades desses materiais são determinadas pela natureza da cadeia polimérica e densidade de reticulação. Como por exemplo, dizemos que um hidrogel tem uma natureza hidrofílica é devido à presença de grupos polares na cadeia principal do polímero, garantindo a conservação e estabilidade desse material na presença de água. Esses materiais podem ser classificados de várias maneiras, como metodologia de preparação, carga iônica, fontes de obtenção dos materiais utilizados, como por exemplo se são de origem natural ou sintética, taxas de biodegradação ou natureza da reticulação [41].

Quando um hidrogel seco começa a intumescer em água, as primeiras moléculas de água vão hidratar os grupos hidrofílicos mais polares, fazendo com que a rede polimérica intumescça e dessa forma expondo grupos hidrofóbicos presentes que também interagem com as moléculas de água. Depois de ocorrer isso, a rede vai embeber água adicional devido ao acionamento osmótico força as cadeias da rede para uma diluição infinita. Esse intumescimento adicional é oposto pelas ligações covalentes ou físicas, levando a uma força de retração da rede elástica. Assim, o hidrogel alcançará um nível de dilatação de

equilíbrio. Entretanto quando a rede aumentar muito, se as cadeias as ligações cruzadas forem degradáveis, o hidrogel vai se desintegrar [42].

O método de reticulação é primordial na classificação desses materiais pois os hidrogéis podem ser classificados em dois grandes grupos: hidrogéis reticulados fisicamente e hidrogéis reticulados quimicamente.

Os hidrogéis são chamados de géis permanentes ou químicos quando suas redes são reticuladas covalentemente. A reticulação química permite uma resistência mecânica superior, quando comparados com hidrogéis físicos e isso pode ser feito por meio de um agente reticulante ou uso de enzimas. Este agente pode ser uma molécula que possui a massa molecular bastante inferior aos polímeros envolvidos na formação do hidrogel, mas deve possuir grupos reativos para ocorrer as ligações cruzadas nesses materiais. Um bastante utilizado na literatura é o glutaraldeído [41,42].

Os hidrogéis reticulados fisicamente, não formam ligações covalentes, ou seja, são formadas por interações fracas e podem ser reversíveis, a grande vantagem de utilizar esses materiais é a ausência de reações químicas no seu processo [41].

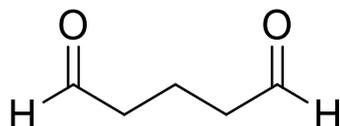
Os hidrogéis reticulados, tanto quimicamente quanto fisicamente, não são homogêneos, eles geralmente possuem regiões de baixo intumescimento de água e alta densidade de reticulação. Elas são chamadas de *clusters*, que são dispersos dentro de regiões que possuem alta dilatação e baixa densidade de reticulação [47].

Hidrogéis baseados em polímeros naturais, são muito mais vantajosos do que os preparados com polímeros sintéticos. Por exemplo, na área biomédica devido as suas propriedades peculiares como biocompatibilidades, esses biopolímeros são muito atrativos. Na área de tratamento de efluentes o fator biodegradabilidade chama bastante atenção para produção de recursos naturais utilizando esses biomateriais. Os polissacarídeos são muito adequados para produção de hidrogéis por serem polímeros bastante hidrofílicos [42].

Atualmente, vários estudos vêm sendo relatados utilizando hidrogéis de quitosana/PVA reticulados com glutaraldeído com as mais diversas aplicações, dentre elas, liberação controlada de medicamentos, adsorção de contaminantes (agrotóxicos, hormônios, corantes e etc). O glutaraldeído é um agente reticulante de cadeia curta, bastante empregado para dar melhor resistência mecânica para alguns polímeros e para fazer a reticulação química de alguns hidrogéis.

### **3.8 Agente reticulante Glutaraldeído**

O glutaraldeído (1,5-pentanodial) é um dialdeído saturado, bifuncional que apresenta massa molar de  $100,11\text{g mol}^{-1}$  e densidade  $1,06\text{ g mL}^{-1}$ . É um agente reticulante químico muito utilizado pois apresenta facilidade no processo de reticulação, possui baixo custo, entretanto é um composto tóxico em grandes quantidades. Esse agente reticulante possui uma cadeia curta que está apresentada na Figura 5.



**Figura 5:** Estrutura molecular do glutaraldeído.

O glutaraldeído é um líquido oleoso, incolor ou amarelo e é solúvel em água e etanol.

O interesse em modificar a quitosana com a utilização de glutaraldeído tem aumentado muito recentemente. A reticulação da quitosana ocorrerá devido a interação do glutaraldeído com os grupos de aminas primárias da quitosana, onde ocorre uma ligação covalente entre o grupo amino e o grupo aldeído terminal do agente reticulante e pode ser explorado em muitas circunstâncias [43]. Este agente é muito utilizado em imobilização e reticulação de proteínas por meio de seus grupos aminos residuais, que é um método simples, barato e conveniente para ligantes sensíveis a pH alcalino [1].

O PVA também pode ser modificado com a adição de glutaraldeído, onde ocorre a reticulação com seus grupos hidroxilas, abrindo novos campos de aplicação para esse material como por exemplo na engenharia de biomateriais para sistemas de liberação controlada de medicamentos [44].

Os hidrogéis de quitosana e PVA reticulados com glutaraldeído também possuem uma gama de aplicações. Um exemplo é na área da engenharia de tecidos, e também é possível obter híbridos orgânico-orgânico, natural-sintético com diferentes propriedades físicas para aplicações biomédicas [15]. Também é amplamente aplicado na área de adsorção de contaminantes emergentes em corpos hídricos.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Materiais

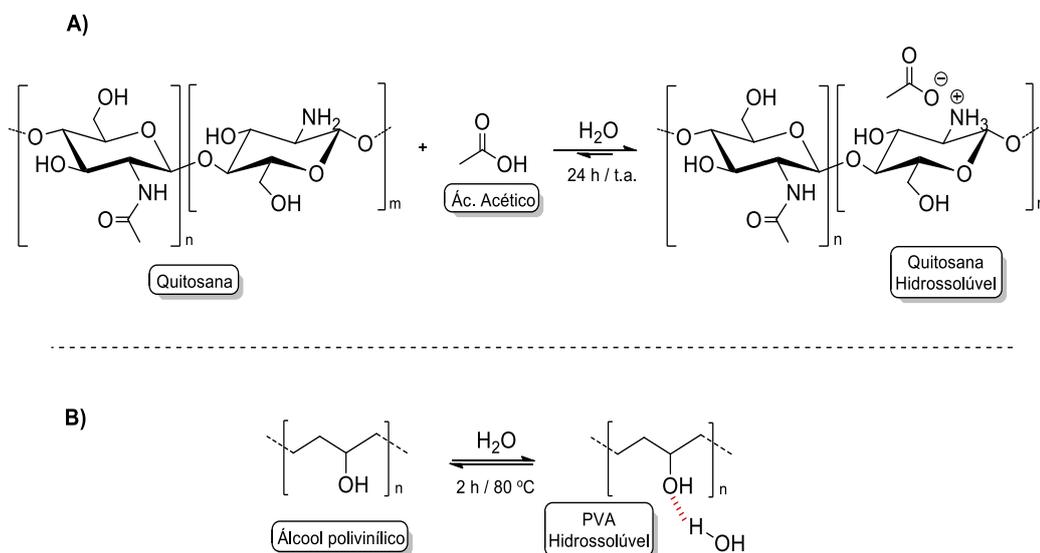
Foram utilizados quitosana em forma de pó, fornecida pela Polymar com grau de desacetilização de 85%, o PVA com massa molar média de  $72.000 \text{ g.mol}^{-1}$ , fornecido pela Biotec e o Glutaraldeído (Solução em água 25 %) fornecido pela ALPHATEC, com densidade de 1,06 m/v. Todos os outros reagentes utilizados serão de grau P.A.

### 4.2 Síntese dos hidrogéis de quitosana/PVA

Sintetizou-se os hidrogéis, preparando-se uma solução de quitosana em uma concentração de 2,0 % (m/v), solubilizando-se em meio ácido acético a 1,0% (v/v).

Em uma segunda metodologia alterou-se a quantidade de ácido acético, utilizando uma relação ácido/água de 9/1 de ácido acético 98 %, para solubilizar a quitosana.

Manteve-se a solução em temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação constante durante 24 horas para completa dissolução do biopolímero. Em seguida preparou-se soluções de PVA/água destilada na concentração de 5,0 % (m/v) e dissolveu sob agitação constante por 2 horas a uma temperatura de  $80^\circ \text{C}$ , a reação se processa como demonstrado na Figura 6.



**Figura 6:** a) Preparo da solução de quitosana; b) Preparo da solução de PVA.

Misturou-se volumes pré-definidos das soluções de quitosana e PVA, e mantida sob agitação constante durante 30 minutos à 25 °C. Em seguida adicionou-se o agente reticulante glutaraldeído para obtenção dos hidrogéis.

Realizou-se a reticulação em diferentes concentrações para avaliar a influência do glutaraldeído nas características desses filmes, sendo estas de 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0%.

Depois de previamente preparados e reticulados os hidrogéis foram secos em placa de teflon em estufa por um período de 48 horas à uma temperatura de 30 °C.

### **4.3 Estudo do grau de intumescimento dos materiais obtidos**

Realizou-se esse estudo em duplicata nos diferentes materiais, colocando-se em contato com água deionizada em um período de 24 horas. No entanto mediu-se as massas dos hidrogéis em tempos pré-definidos de 1,10,20,30,40,50 e 60 minutos. Após o término do estudo, deixou-se os materiais secar em um período de 24 horas para avaliar a perda de massa.

O grau de intumescimento, expresso em porcentagem, foi calculada conforme a Equação 12.

$$GI = \left( \frac{M_f - M_i}{M_i} \right) \times 100 \% \quad (12)$$

Em que  $M_f$  representa a massa da amostra intumescida no tempo e  $M_i$  a massa inicial da amostra seca.

## **4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

Todas as técnicas de caracterização foram realizadas na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste).

### **4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)**

Para a realização das análises foi utilizado espectrômetro de marca Perkin Elmer. As medidas foram realizadas na faixa de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 40 varreduras no modo de Refletância Total Atenuada (ATR).

#### **4.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)**

Analisou-se a termogravimétrica em uma termobalança (Perkin Elmer, modelo STA 6000) sob fluxo de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Aqueceu-se a massa inicial de 7,664 mg em uma temperatura de 50 °C a 700 °C a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  com fluxo do gás de 10  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **4.4.3 Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Utilizou-se na análise de DSC um equipamento Shimadzu DSC-60, com massa aproximada de 5,55 mg das amostras, com aquecimento de 50 a 300 °C, a uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob fluxo de nitrogênio a 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **4.4.4 Difração de Raios-X (DRX)**

Verificou-se a determinação do grau de cristalinidade das amostras por meio da difração de raios-X com um difratômetro Bruker®, modelo D2 Phaser usando radiação  $\text{Cu}\cdot\text{K}\cdot\alpha$  de  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , com monocromador de grafite. Os dados foram coletados na faixa de 10 a 80 ° ( $2\theta$ ) com  $\Delta(2\theta) = 0,02^{\circ}$ .

#### **4.5 Estudo cinético de adsorção utilizando o corante eritrosina**

Para a obtenção dos dados cinéticos, inicialmente preparou-se uma solução do corante eritrosina em concentração de  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Depois que definiu-se a concentração de trabalho, avaliou-se a velocidade de adsorção. Mediu-se massas do hidrogel obtido em seis diferentes frascos, sendo a massa de 0,03 g a utilizada para avaliação da cinética de adsorção. Em cada frasco adicionou-se 15 mL da solução de eritrosina, e manteve-se essa solução sob agitação constante de

124,4 rpm, realizou-se esse estudo em três temperaturas diferentes, sendo elas 25, 35 e 40 °C em uma incubadora de agitação- New Lab-Incubadora Shaker.

Foram obtidos os espectros de adsorção em um espectro UV-VIs da marca SHIMADZU, com uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 5 mm, nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm. A medida do primeiro ponto foi realizada após 5 minutos e os próximos 6 pontos em um intervalo de tempo de 10 minutos. Após este tempo as obtiveram-se as varreduras do espectros passaram a ser efetuadas a cada 30 minutos. Ao final avaliou-se os dados obtidos.

#### **4.6 Estudo de Equilíbrio de adsorção utilizando o corante eritrosina**

Para a obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção, manteve-se a concentração do corante em  $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Mediu-se respectivamente diferentes massas do hidrogel obtido em seis diferentes frascos, sendo elas 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 e 0,06 g. Em cada frasco adicionou-se 15 mL da solução de eritrosina, e manteve-se essa solução sob agitação constante de 124,4 rpm. Além disso realizou-se esse estudo em três temperaturas diferentes, sendo elas 25, 35 e 40 °C.

Foram obtidos os espectros de adsorção em um espectro UV-VIs, com uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 5 mm, nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

Para obter-se os dados de equilíbrio de adsorção, monitorou-se esse estudo em um período de 24 horas e realizou-se novamente as respectivas leituras, mantendo-se os parâmetros.

#### **4.7 Ponto de Carga Zero (PH<sub>PCZ</sub>)**

Para realizar esse experimento, preparou-se uma solução de cloreto de potássio (KCl) em uma concentração de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Utilizou-se 8 frascos, nos quais adicionou-se 20 mL da solução de KCl em cada um deles. Para massas do adsorvente pesou-se aproximadamente 0,050 g e adicionou-se nos frascos com a solução de KCl. Ajustou-se os valores de pHs nos frascos sendo esses de 2,3,4,5,6,7,8 e 9. Esses valores foram ajustados com soluções de NaOH e HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Operou-se em um pHmetro da BEL Engineering (modelo W3B). Deixou-se as amostras em agitação Incubadora Shaker, modelo New Lab)

a 100 rpm em temperatura de 25 °C durante 24 h. Depois desse período, determinou-se o pH de cada frasco.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os hidrogéis como descrito na metodologia foram obtidos por duas metodologias diferentes, ou seja, com diferentes concentrações de ácido acético. Os materiais formados diluindo-se à quitosana com apenas 1,0 % de ácido ficaram com diferentes aparências conforme a adição de glutaraldeído. A coloração predominante foi amarela por causa da reticulação e observou-se que com aumento da concentração do agente reticulante a coloração amarela ficou mais intensa devido à formação da base de Schiff. Os materiais obtidos estão apresentados nas Figuras 7 e 8 antes e após a secagem de 48 horas.



**Figura 7:** Hidrogéis de quitosana/PVA com a quitosana diluída em ácido acético 1,0 %, reticulados respectivamente com as concentrações de 1,0,2,0,3,0,4,0 e 5,0 % de glutaraldeído recém preparados.

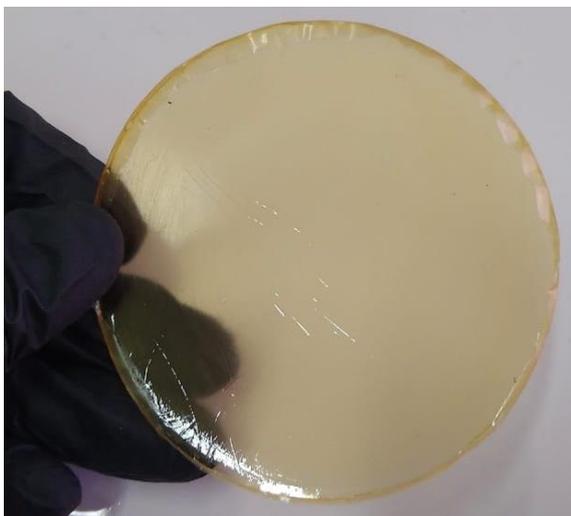


**Figura 8:** Hidrogéis de quitosana/PVA com a quitosana diluída em ácido acético 1,0 %, reticulados respectivamente com as concentrações de 1,0,2,0,3,0,4,0 e 5,0 % de glutaraldeído secos.

Observa-se a coloração amarela predominante nos materiais obtidos devido ao glutaraldeído, e foi possível visualizar também um aumento bastante significativo da rigidez desses materiais, pois existe um aumento nas ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas deixando esse material mais quebradiço.

O melhor material obtido foi o reticulado com apenas 1,0 % de glutaraldeído. Esse hidrogel ficou bastante flexível devido ao fato de não haver formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e também ficou bastante flexível e resistente.

O material obtido diluindo-se a quitosana em uma concentração de 90,0 % de ácido acético e foi reticulado com apenas 1,0 % de glutaraldeído, tomando-se como parâmetro o procedimento anterior, que foi a concentração que melhor se adequou. Esse hidrogel ficou com uma aparência transparente, bastante flexível e bastante resistente e está apresentado na Figura 9.

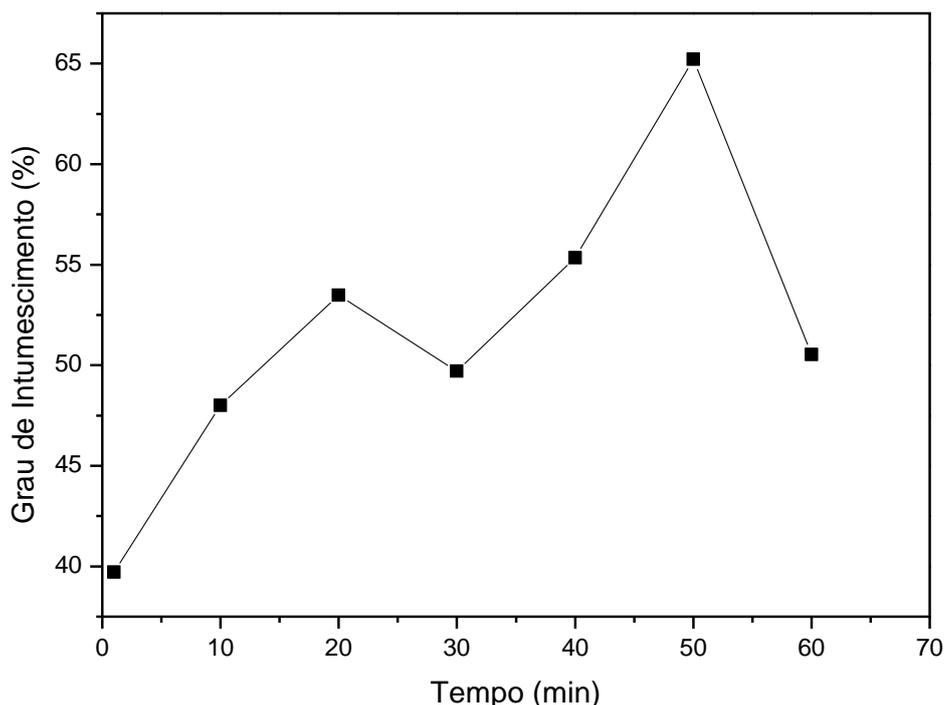


**Figura 9:** Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído, no qual a quitosana foi diluída em 90,0 % de ácido acético

## 5.1 ESTUDO DE INTUMESCIMENTO

O grau de intumescimento foi medido pela técnica de imersão, ou seja, amostras de hidrogel foram cortadas e imersas em água e seu aumento de massa foi acompanhado em diferentes tempos, onde as amostras foram retiradas removendo-se o excesso de água e previamente pesadas. O intumescimento foi determinado por porcentagem de massa, comparando-se com a massa inicial de acordo com a Equação 12 descrita na metodologia.

Os testes foram realizados em duplicatas e na Figura 10 mostra o perfil de aumento de massa do material obtido, utilizando-se o hidrogel que solubilizou-se a quitosana em apenas 1,0 % de ácido acético e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído.



**Figura 10:** Grau de intumescimento do Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído, no qual a quitosana foi diluída em 1,0 % de ácido acético.

A média das massas iniciais foi de aproximadamente 0,0256 g, e a partir disso avaliou-se o grau de intumescimento, os quais estão apresentados na Figura 10.

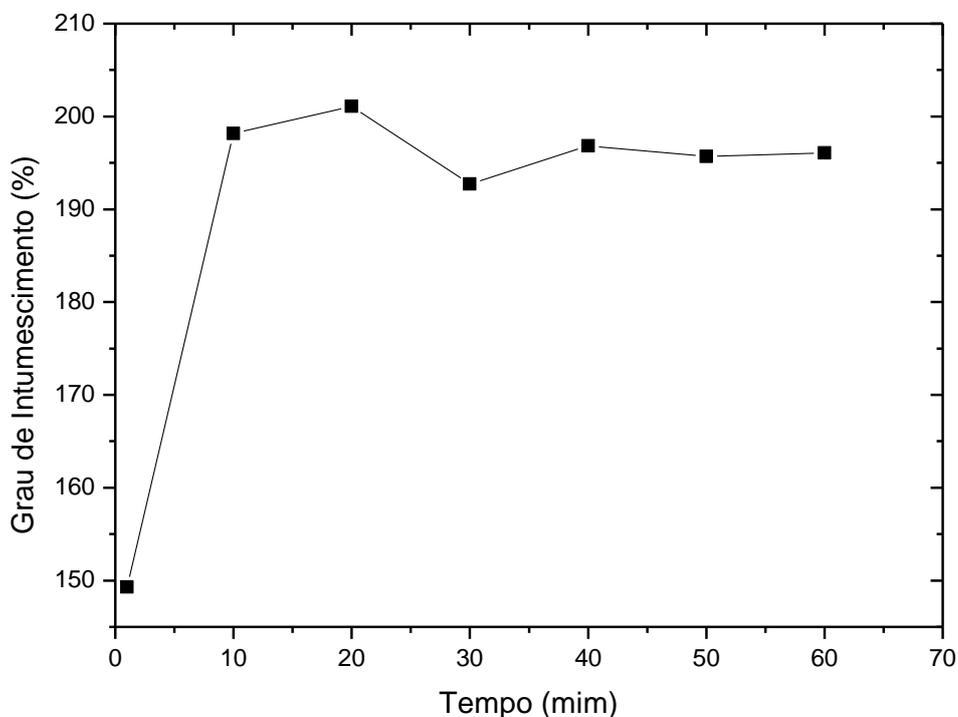
Em 50 minutos o material obteve seu maior grau de intumescimento que foi de 65,21 %. Com 60 minutos o material estava com 50,53 % intumescido e 24 horas depois não oscilou muito, manteve-se em 48,73 %, notando-se assim um equilíbrio de absorção de água em apenas 60 minutos.

De um modo geral, quando um hidrogel polimérico é reticulado com um agente químico, à medida que a densidade de reticulação aumenta, a estrutura da rede do hidrogel se torna mais compacta, o que reduz a mobilidade das cadeias, com diminuição do volume livre e do grau de intumescimento dos hidrogéis. Por isso os outros materiais reticulados com uma concentração elevada de glutaraldeído não tiveram uma boa porcentagem de intumescimento [45].

Avaliando-se a perda de massa desse material, que foi realizado após o término do estudo de intumescimento, deixou-se esse material secar em um período de 24 horas e mediu-se a massa novamente, constatou-se que esse hidrogel estava aproximadamente

7,14 % intumescido, sendo uma perda de massa bastante significativa e ficando com aspecto bastante rígido.

Na figura 11 está apresentado o gráfico referente ao grau de intumescimento dos hidrogéis, em que a quitosana foi diluída em uma proporção 90,0 % de ácido acético.



**Figura 11:** Grau de intumescimento do Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído, no qual a quitosana foi diluída em 90,0 % de ácido acético.

A média das massas iniciais foi de aproximadamente 0,0200 g, e a partir disso foi avaliando-se o grau de intumescimento. Nesse gráfico foi possível avaliar que em apenas 20 minutos esse material obteve seu maior grau de intumescimento que foi de aproximadamente 201,08 %. Em 30 minutos esse material perdeu um pouco de água ficando intumescido em 192,73 % e manteve-se em um equilíbrio de absorção de água até os 60 minutos onde se encontrava em 196,06 %, ou seja, oscilando muito pouco.

Após 24 horas mediu-se a massa desse material novamente e o mesmo estava com 213,05 % intumescido.

Esses hidrogéis com uma porcentagem de ácido elevada mostraram-se com maior potencial de intumescimento, que pode estar relacionado diretamente com a hidrofilicidade desse hidrogel obtido [37].

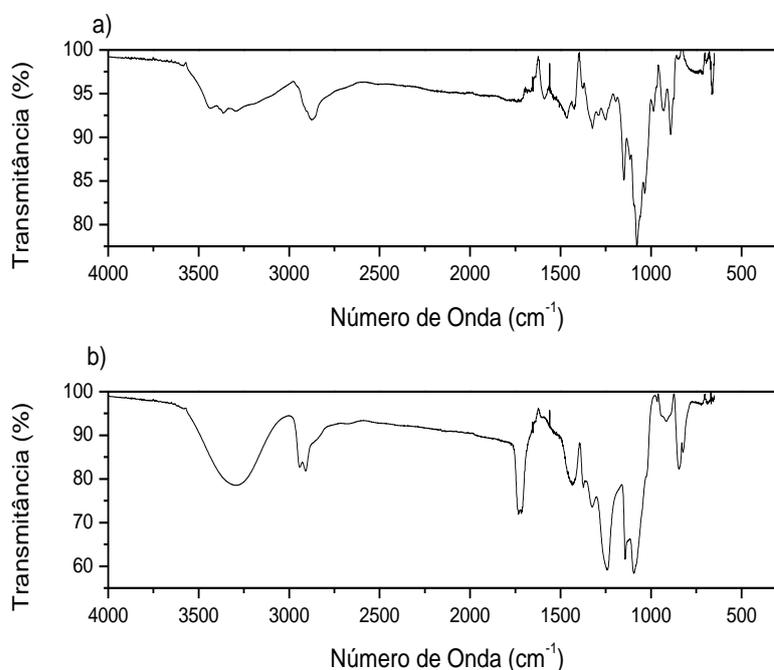
Após o término do estudo de intumescimento, avaliou-se a perda de massa desses hidrogéis em um período de 24 horas, e observou-se que esses materiais após esse

período, se apresentaram apenas 5,97 % intumescido, sendo uma perda de massa muito alta, além de apresentarem um aspecto mais rígido.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

### 5.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).

Com o propósito de observar as alterações dos grupos funcionais moleculares das amostras foi obtido o espectro de FTIR desses hidrogéis. Na Figura 12 estão apresentados os espectros referentes aos polímeros puros, sendo respectivamente a quitosana e o PVA.

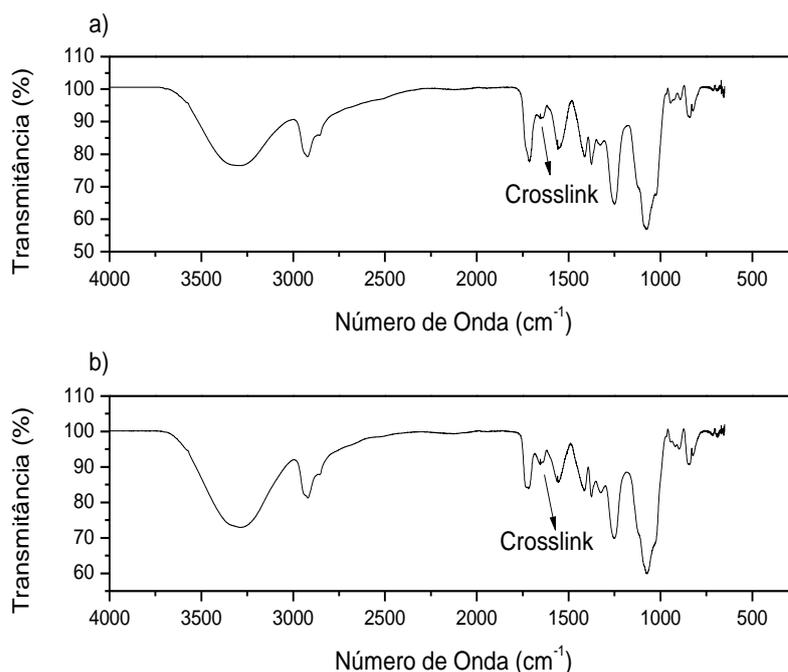


**Figura 12:** Gráfico com os espectros de infravermelho a) Quitosana pura b) PVA puro.

Avaliando-se a figura 12 (a), apresenta-se o espectro da quitosana pura, se apresentam em torno de 3550 e 3280  $\text{cm}^{-1}$  bandas características da quitosana devido aos estiramentos dos grupos -O-H e -N-H, sendo que a quitosana possui em sua estrutura molecular uma amina primária [46]. Na faixa entre 1560 e 1593  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído aos estiramentos -C-O-C-, e em reação ao grupamento  $\text{NH}_2$ , nota-se a sobreposição de algumas bandas, principalmente na região de 1500  $\text{cm}^{-1}$  [47].

Já no espectro do PVA puro figura 12 (b), observa-se uma banda larga entre 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuído aos grupos -O-H que está relacionada com o estiramento -O-H das ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. As bandas apresentadas em 1600 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas em relação as vibrações de alongamento de -O-H e C=O que podem ocorrer com a presença de grupos acetato remanescentes no PVA [46,48].

Na figura 13 estão apresentados os espectros dos hidrogéis de quitosana/PVA em diferentes concentrações de ácido acético como descrito na metodologia.



**Figura 13:** Gráfico com os espectros de infravermelho do a) Hidrogel, no qual a quitosana foi diluída em uma concentração de 90,0 % de ácido acético b) Hidrogel, no qual a quitosana foi diluída em uma menor concentração e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído.

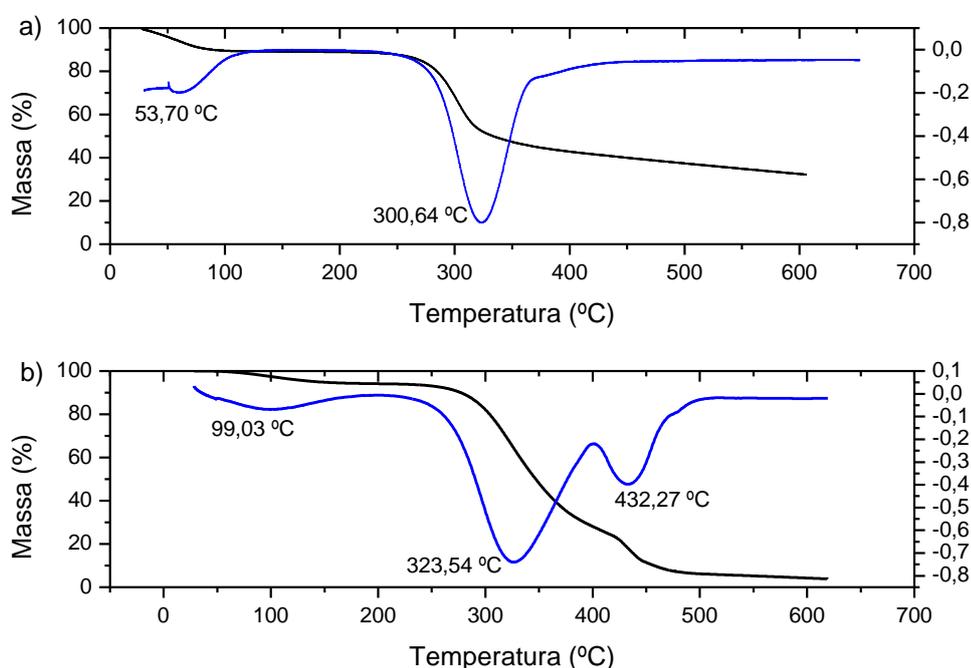
Avaliando-se os espectros dos materiais depois de formados, nota-se uma banda na região aproximada de 1738  $\text{cm}^{-1}$  relacionada (-C=O) de éster, esta banda indica o grau de hidrólise que o PVA possui, quanto maior a intensidade da banda menor é o grau de hidrólise. Esse ponto é bastante importante pois quando comparados com os espectros com um teor mais elevado de glutaraldeído ocorre uma redução relativa na intensidade da banda quando comparada ao grupo OH.

No Espectro da quitosana pura entre 3550 e 3280  $\text{cm}^{-1}$ , também foi possível notar a presença da amina primária e após a formação do hidrogel não é mais possível visualizar essa banda, talvez isto se deva à baixa proporção de quitosana utilizada, bem como, seu espectro que é de baixa intensidade.

As bandas de 1110 e 1658  $\text{cm}^{-1}$ , podem ser associadas respectivamente à reticulação do PVA e à formação do grupo imina a partir da amina da quitosana durante a reticulação pelo glutaraldeído [14].

## 5.2.2 Estudos de análise termogravimétrica (TGA)

De acordo com as variações térmicas, avaliou-se as análises termogravimétricas desses materiais. Na Figura 14 estão apresentadas as análises de TGA referentes à quitosana e PVA puros.



**Figura 14:** Análise termogravimétrica (TGA) referente aos polímeros puros a) Quitosana pura b) PVA.

Analisando-se o termograma apresentado na Figura 14 (a) que é da quitosana pura apresenta um perfil de início de perda de massa logo no início dessa análise aos 30,54 °C que é onde ocorre transição vítrea desse polímero. Próximos aos 94,89 °C ocorre uma perda de massa referente a dessorção de água presente na superfície desse biopolímero. O perfil de decomposição do polímero que ocorre logo em seguida a desidratação desse polímero pode ser observado entre 248,83 °C e 321,94 °C [2,49], que pode ser atribuída à degradação da cadeia polimérica da quitosana ocorrendo a despolimerização e

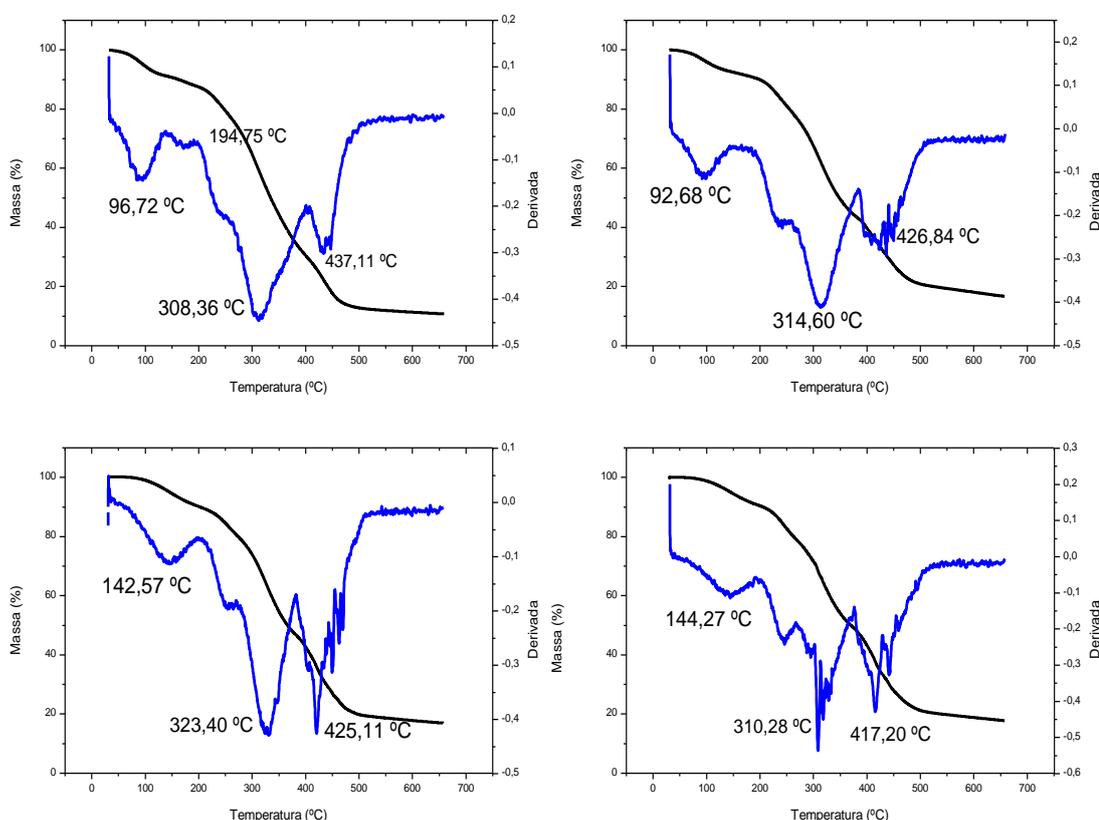
decomposição pirolítica da estrutura polissacarídea, liberando assim H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH e CH<sub>4</sub>, que podem estar presentes na quitosana [50].

Outra observação referente a essa análise é que aparentemente após os 600 °C, existe uma sobra de materiais não voláteis e resíduos desse polímero após sua degradação.

Observando o gráfico apresentado na Figura 14 (b) referente à análise termogravimétrica do PVA puro, nota-se um evento que se inicia em aproximadamente 30,96 °C e fica mais intenso próximo aos 99,03 °C que corresponde à perda de água adsorvida pelo material e também pode ser referente a T<sub>g</sub> desse polímero que ocorre em aproximadamente 77 °C indicando uma troca de perfil do PVA apresentando-se mais maleável. Próximo aos 214,25 °C inicia-se uma perda de massa desse material que ocorre até aproximadamente 323,54 °C que pode ser proveniente à decomposição da cadeia lateral do PVA [51]. Uma segunda decomposição desse polímero é monitorada em aproximadamente 432,27 °C que pode ser referente a cadeia principal do PVA.

Nota-se também que acima dos 500 °C não ocorre mais a decomposição desse polímero.

Na Figura 15 estão apresentadas as análises termogravimétricas referentes apenas aos hidrogéis obtidos diluindo-se em 1,0 % de ácido acético.

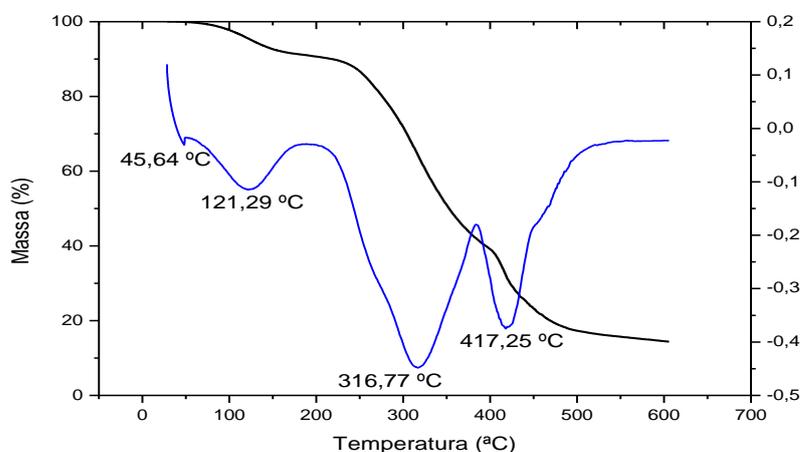


**Figura 15:** a) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 1,0 % de glutaraldeído b) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 2,0 % de glutaraldeído c) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 3,0 % de glutaraldeído d) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 4,0 %.

A curva de TGA apresentada na Figura 15 (a), mostra uma perda inicial em torno de 60 a 140 °C, devido à evaporação das moléculas de água presentes no material. Próximo aos 200 °C esse material começa a degradar e após isso tem mais dois eventos de degradação um aos 308,36 °C e outro aos 437,11 °C. Esses eventos devem ser oriundos de uma degradação oxidativa, ou seja, a degradação dos compostos orgânicos presentes no hidrogel. O evento que ocorre em uma temperatura mais elevada pode ser devido a impurezas presentes na amostra.

Observando-se os outros termogramas é possível visualizar que os eventos de perda de água diminuem com aumento da concentração de glutaraldeído e também se nota que os eventos de degradação oxidativa dessas amostras diminuem, pois quanto maior a quantidade de agente reticulante mais rígido é o material, ou seja, muito mais estável. Sendo assim, pode-se dizer que os filmes de quitosana e PVA reticulados com glutaraldeído são térmicamente mais estáveis quando se aumenta a concentração do agente reticulante, devido à redução da maleabilidade desses materiais como resultado da formação do anel de acetal e ligações de imina entre a quitosana, PVA e glutaraldeído, melhorando-se a estabilidade térmica [2].

Na Figura 16 está apresentado o termograma referente ao hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido acético.

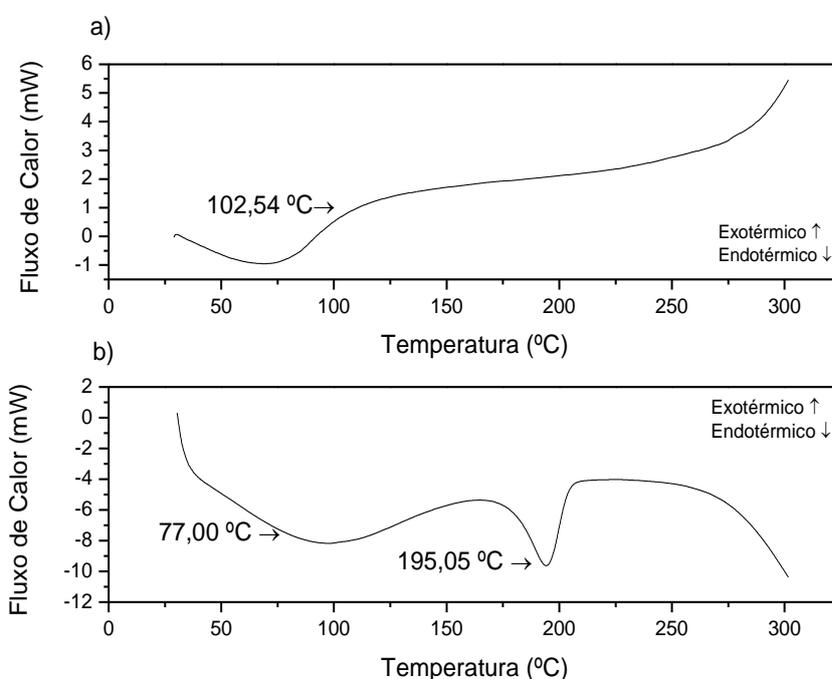


**Figura 16:** Análise termogravimétrica (TGA) do hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido acético.

Baseando-se na Figura 16, nota-se perda de massa bastante significativa logo no início da análise, entre 27,43 °C e 121,29 °C. Essa perda é proveniente da evaporação das moléculas de água e solventes presentes nesse material, que podem ser explicadas pelo alto teor de ácido presente nesse filme. Entre às temperaturas 234,57 °C e 382,35 °C nota-se um evento de degradação térmica, e em aproximadamente 417,25 °C é observado mais um evento referente a degradação térmica desse hidrogel. Esses eventos devem ser oriundos de uma degradação oxidativa, ou seja, a degradação dos compostos orgânicos presentes no hidrogel, como já apresentado nos termogramas da Figura 15.

### 5.2.3 Análise De Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria diferencial fornece uma compreensão das possibilidades de ocorrências de desnaturação térmica quando as amostras são aquecidas, avaliando-se os possíveis eventos exotérmicos e endotérmicos associado com a perda de massa e transição de fase das amostras. As curvas endotérmicas representam uma fusão, perda de massa da amostra, dessorção e reações de redução, curvas exotérmicas apontam a cristalinidade dos materiais estudados. Na Figura 17 estão apresentados os gráficos dos polímeros puros.



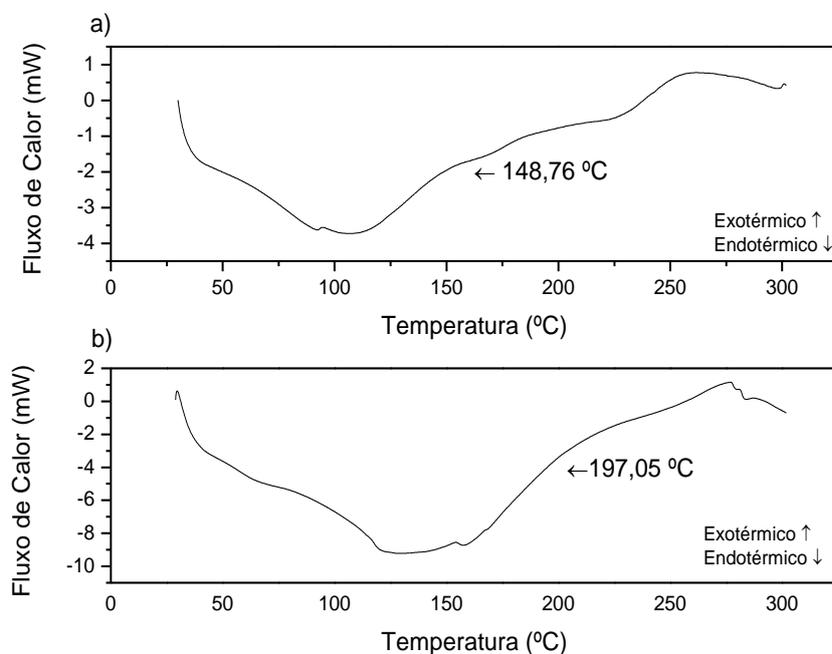
**Figura 17:**Gráfico com o termograma (DSC) da quitosana pura (A) e do PVA puro (B).

Avaliando-se a DSC da quitosana, não está sendo possível visualizar a presença da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que na literatura é citado que ocorre aos  $30^\circ$  [52]. Essa  $T_g$  mostra o momento em que o polímero deixa de ser rígido e passa a ser mais maleável. A partir dos  $100^\circ\text{C}$  aproximadamente é possível reparar um evento que ocorre nesse material que pode ser relacionado a evaporação das moléculas de água presentes.

Em aproximadamente  $200^\circ\text{C}$  é possível observar um evento de degradação desse polímero, que foi observado também no termograma da quitosana pura apresentado na Figura 14 (a), e também pode-se notar nesse DSC que após  $300^\circ\text{C}$  existe uma sobra de materiais não voláteis e resíduos como já constatado no termograma desse biopolímero puro também.

O PVA tem a  $T_g$  em aproximadamente  $77^\circ\text{C}$ , no entanto não está bem evidente, pois esse material já inicia perdendo massa. Próximo à  $200^\circ\text{C}$  ocorre evento de fusão nesse polímero que após isso começa à degradar [36].

Realizou-se o DSC também nos hidrogéis para identificar se ocorre algum evento diferente. Na Figura 18 estão apresentados os gráficos simultaneamente do DSC do hidrogel preparado com 1,0 % de ácido acético e reticulado apenas com 1,0 % de glutaraldeído e o material preparado com 90,0 % de ácido acético e também reticulado apenas com 1,0 % de glutaraldeído.



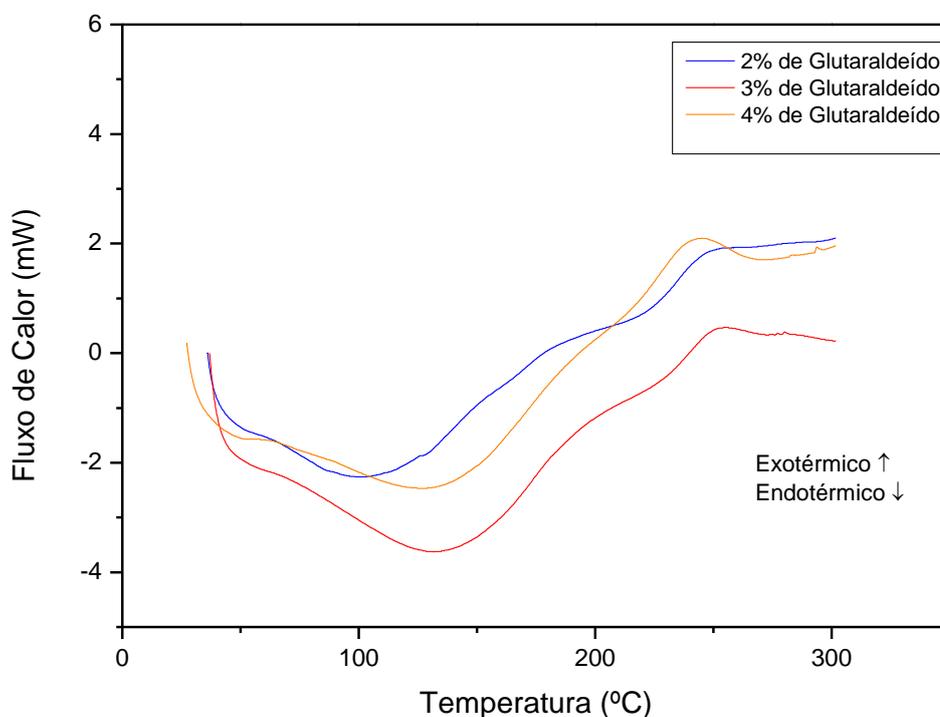
**Figura 18:** a) DSC hidrogel com 1,0 % de ácido acético b) Hidrogel com 90,0 % de ácido acético.

Em ambos os gráficos é possível notar, que não é mais possível visualizar o pico de fusão característico do PVA abordado anteriormente, ou seja, após a formação desses hidrogéis ocorre uma mudança bastante significativa na cristalinidade desses materiais.

Existe uma curva endotérmica bem ampla, referente a perda de ambos esses materiais, que vai diminuindo com aumento do agente reticulante glutaraldeído, isso ocorre porque o material fica mais rígido e de contrapartida mais estável.

No gráfico 18 (a) é possível notar que a partir dos 148,76 °C inicia-se uma degradação oxidativa e continua degradando devido a presença de composto orgânicos que estão presentes nesses polímeros. Na figura 18 (b) também é possível observar o evento de degradação desse material.

Na figura 19 estão apresentados os DSC dos hidrogéis sintetizados com 1,0 % de ácido acético e reticulados em diferentes concentrações de glutaraldeído.



**Figura 19:** Hidrogéis de quitosana/PVA, no qual a quitosana foi solubilizada em ácido acético 1,0 % reticulados com 2,0,3,0 e 4,0 % de glutaraldeído.

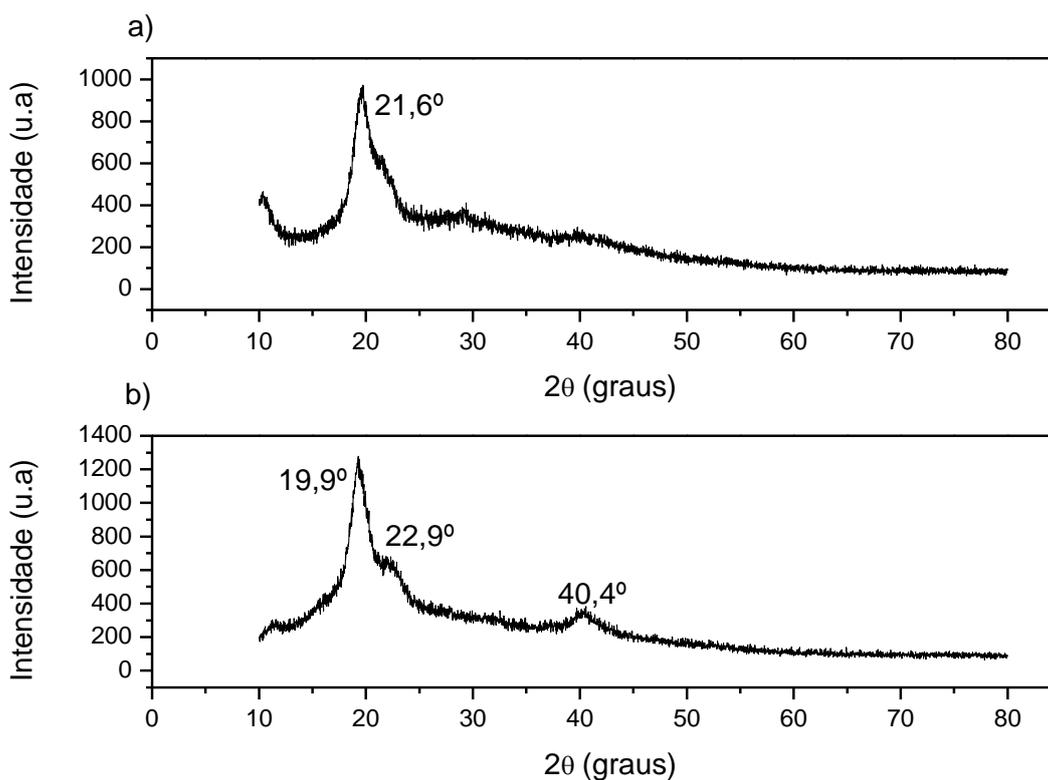
Observando-se o gráfico de DSC apresentado na Figura 19, é possível verificar um deslocamento das bandas no sentido endotérmico entre 100 e 200 °C com aumento da concentração do glutaraldeído.

Sendo assim, o aumento da concentração de glutaraldeído torna esse material mais estável, devido ao aumento de sua rigidez diretamente relacionada com a porcentagem do

agente reticulante, essa estabilidade nos materiais também é reparada em relação à perda de água desses materiais. Esse aumento de estabilidade é compatível com o estudo de TGA.

#### 5.2.4 Difração de Raio X (DRX)

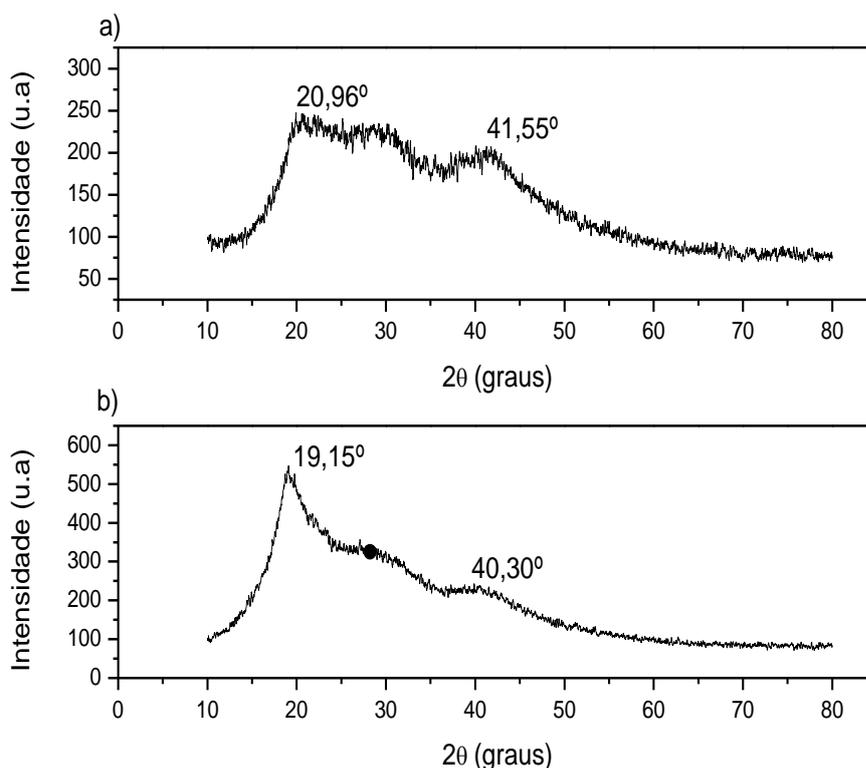
A análise de difração de Raio X também contribuiu muito em relação a estrutura dos hidrogéis, principalmente em relação a estrutura cristalina desses materiais. Na Figura 20 estão apresentados os DRX dos polímeros puros.



**Figura 20:** Gráfico com o difratograma de raio X para: a) Quitosana pura b) PVA puro.

A quitosana mostra ampla difração de 21,6 °, mostrando a sua natureza semicristalina. O DRX do PVA puro exibe um pico de difração de 19,9 ° e outro em 40,4° por causa de sua natureza semicristalina assistido por ligações de hidrogênio intermolecular e intramolecular [39].

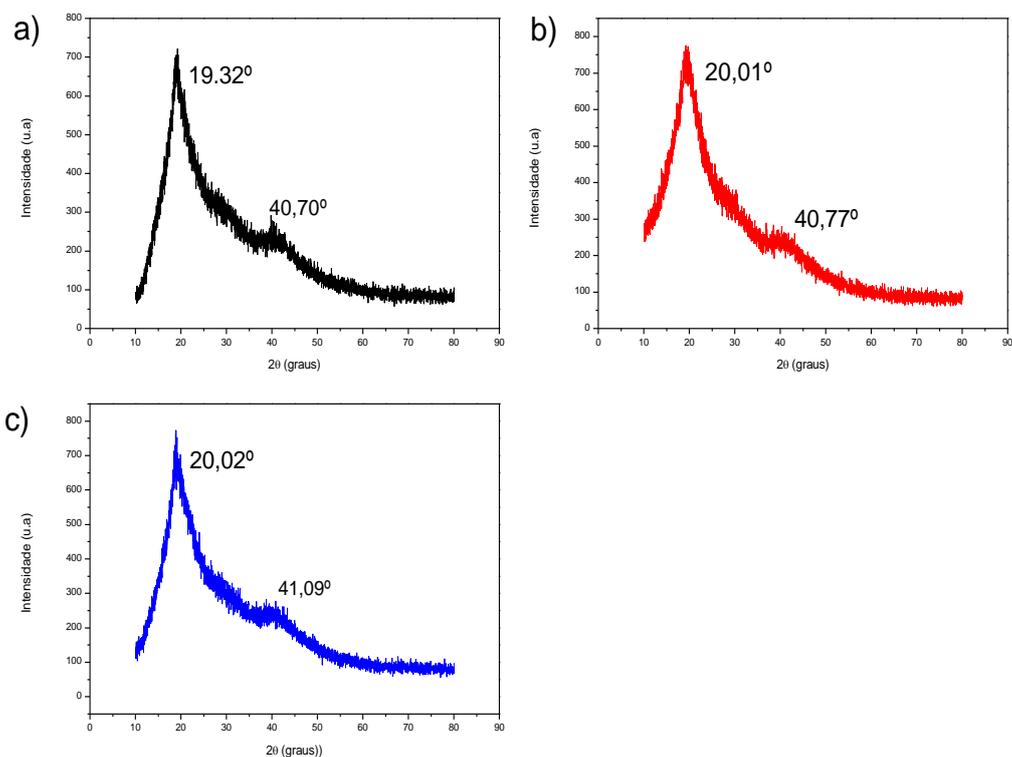
Na Figura 21 estão apresentados os gráficos de DRX do hidrogel formado, sendo respectivamente o material com 1,0 % ácido acético e 90,0 % de ácido.



**Figura 21:** a) DRX hidrogel com 1,0 % de ácido acético b) Hidrogel com 90,0 % de ácido acético.

Quando os polímeros quitosana e PVA com adição de glutaraldeído se misturam, eles se interpenetram e se entrelaçam, o que causa uma forte perturbação na regularidade do arranjo entre essas moléculas, sendo assim, diminui a cristalinidade desse material [36] (36). Isso é bastante perceptível avaliando-se os gráficos, pois no 21 (a) o pico apresentado em  $20,90^\circ$ , quando comparado com DRX da quitosana e o PVA puros, existe um alargamento mostrando que esse material perdeu parte de sua cristalinidade e é visto também esse comportamento de perda de cristalinidade no pico em  $41,55^\circ$  característico do PVA. No gráfico 21 (b) também é bastante notável essa mudança de cristalinidade.

Na Figura 22 estão apresentados os DRX sintetizados diluindo-se a quitosana em ácido acético 1,0 % e reticulando-se com 2,0,3,0 e 4,0 % de glutaraldeído.



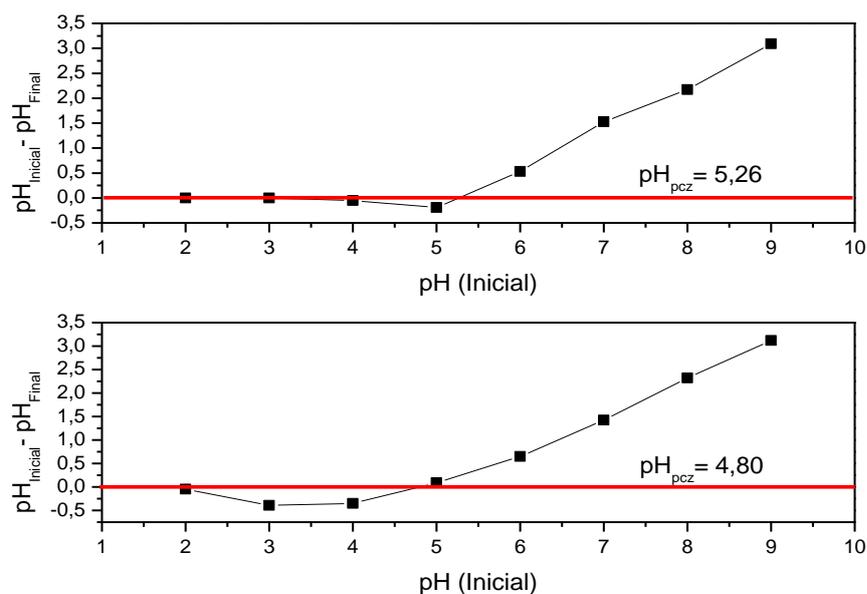
**Figura 22:** a) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 2,0 % de glutaraldeído b) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 3,0 % de glutaraldeído c) Hidrogel de quitosana/PVA reticulado com 4,0 % de glutaraldeído.

Avaliando-se esses gráficos com mais glutaraldeído é notável que a estrutura no hidrogel fica mais amorfa com aumento da concentração do agente reticulante. É bastante perceptível no pico na região dos 40° pois esse encontra-se mais largo. Isso ocorre porque o agente reticulante causa desordem no material e com maior concentração maior o número de ligações cruzadas, ou seja, maior a entropia que ocorre nesses hidrogéis.

### 5.3 Ponto de Carga Zero (pH<sub>PCZ</sub>)

Os gráficos abaixo representam os resultados obtidos de pHs ao adicionar os adsorventes estudados e fazer os devidos ajustes, no qual o ponto de carga zero é conhecido com pH<sub>PCZ</sub>, ou seja, quando a carga da superfície do adsorvente é nula.

Na Figura 23 estão apresentados simultaneamente o pH<sub>PCZ</sub> do filme sintetizado com percentual de 1,0 % de ácido acético e o com 90 % de concentração do solvente.



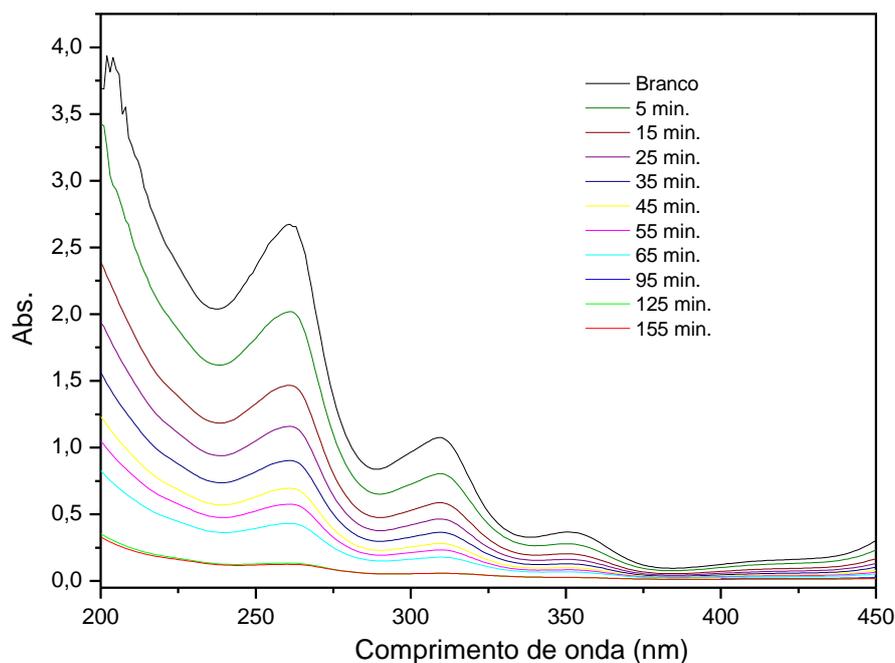
**Figura 23:** a) Hidrogel sintetizado com 1,0 % de ácido acético e reticulado com apenas 1,0 % de glutaraldeído  
 b) Hidrogel sintetizado 90 % de ácido e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído.

O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  indica que naquele pH as cargas negativas e positivas estão em equilíbrio, os valores desse estudo de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do primeiro material é 4,80 (Figura 23a) e do segundo (Figura 23b) é 5,26. Ou seja, nesses pontos de pH esses adsorventes são mais eficientes. Estes resultados indicam que para corantes aniônicos o material com percentual mais elevado de ácido em pH próximo a 6 terá uma eficiência maior de adsorção do que o outro material, embora o outro também seja um bom adsorvente. Logo, corantes aniônicos, como é o caso da eritrosina são bem adsorvidos por esses materiais.

## 5.4 ESTUDO DE CINÉTICO DE ADSORÇÃO

O estudo cinético foi realizado para conhecer o tempo necessário em que o adsorvente precisa ficar em contato com o adsorvato. Nos espectros apresentados abaixo na Figura 24, estão apresentados os resultados dos estudos cinéticos realizados na presença do corante eritrosina em tempos previamente estabelecidos em 25 °C.

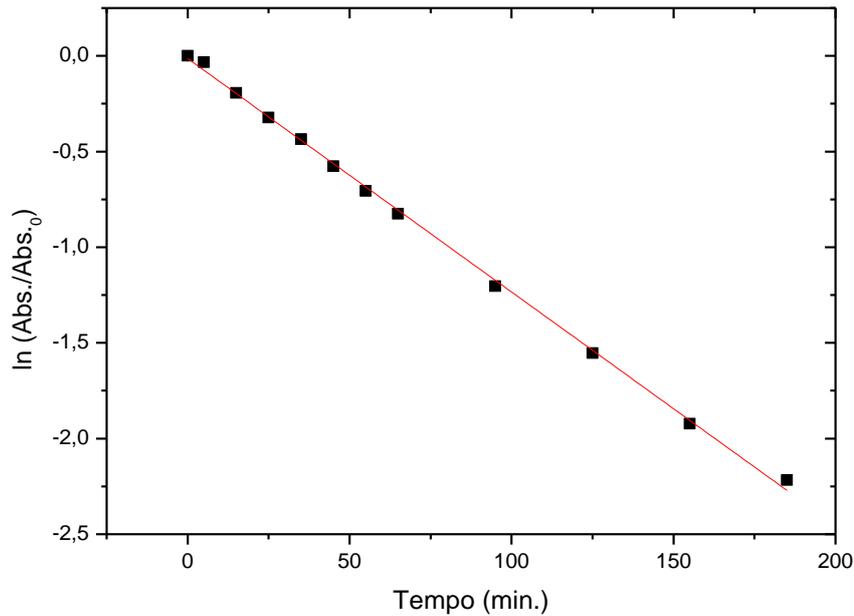
Esse procedimento foi realizado com hidrogel com 1,0 % de ácido acético e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído.



**Figura 24:** Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C.

Avaliando-se esses espectros observou-se que uma redução da absorção em função do tempo na presença do hidrogel em meio a solução de eritrosina e o tempo necessário para isso foi de 155 minutos.

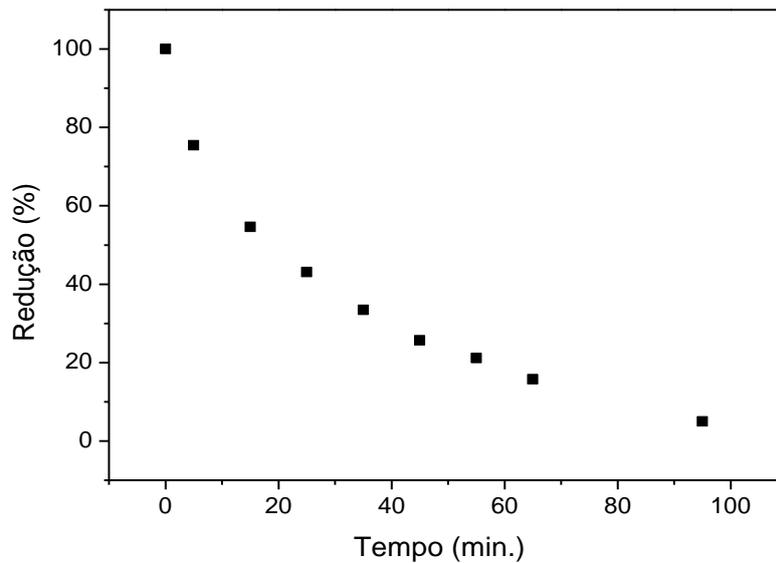
Para avaliar o modelo cinético de adsorção, aplicou-se os ajustes matemáticos para os modelos de ordem zero, pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para ver qual se adequava melhor nesse estudo, a variação da absorbância do corante em função do tempo como ajuste do modelo cinético, está apresentado na Figura 25.



**Figura 25:** Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem.

Ao considerar a concentração de eritrosina de  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , em contato com adsorvente em temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , após aplicar os modelos matemáticos o que melhor se adequou foi o de pseudo primeira ordem. Os parâmetros das regressões lineares são  $R^2 = 0,9986$  e a constante cinética foi de  $1,22 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

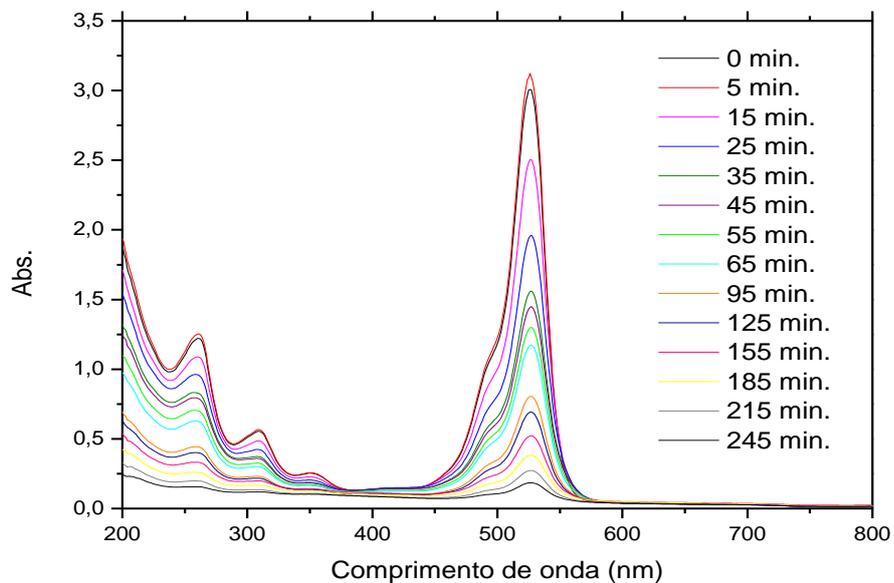
A remoção do corante aumentou com tempo de contato da eritrosina com adsorvente até atingir o equilíbrio que foi próximo aos 100 minutos e nesse tempo houve remoção de corante de 94,60 %, isso pode ser o indicativo de uma adsorção química. O gráfico está apresentado na Figura 26.



**Figura 26:** Remoção do corante eritrosina utilizando-se hidrogel como adsorvente.

Essa rápida adsorção, mostra como a adsorvente é eficiente e pode existir a possibilidade para aplicação no tratamento de efluentes e também a remoção do corante em solução aumentou com o tempo de contato com o adsorvente até atingir o equilíbrio.

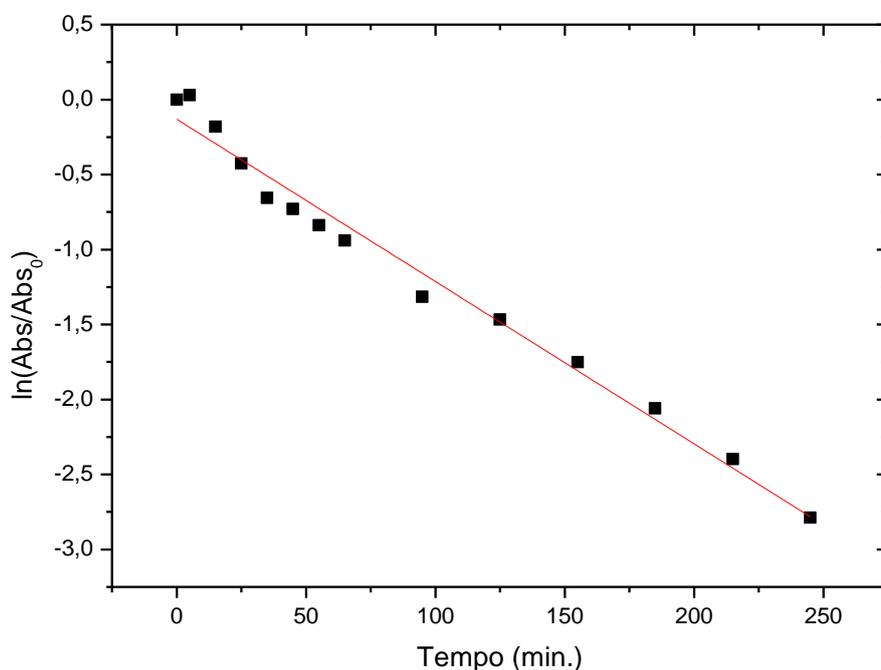
Realizou-se em duplicata esse estudo, para poder ser feita a comparação. Na Figura 27 apresenta-se o espectro referente ao estudo realizado à uma temperatura de 25 °C.



**Figura 27:** Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C.

Realizando a avaliação desses espectros, nota-se uma redução da absorção em função do tempo na presença do hidrogel em meio a solução de eritrosina e o tempo necessário para isso foi de 245 minutos para uma de remoção de 98,47 % do corante na presença do hidrogel. Comparando-se com o primeiro estudo nota-se uma diferença nos tempos de adsorção, isso pode ser causado muitas vezes devido a uniformidade do filme.

A diferença entre a concentração inicial da eritrosina é obtida após a adsorção, fornece a quantidade de corante adsorvida, essa quantidade permite avaliar o modelo cinético de adsorção. Para avaliar o modelo cinético de adsorção, aplicou-se os ajustes matemáticos para ver qual se adequava melhor para esse estudo. Na Figura 28 está apresentado o gráfico referente a essa avaliação cinética.

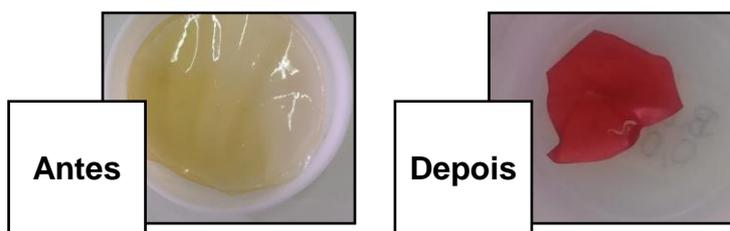


**Figura 28:** Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o segundo estudo realizado à 25 °C em um comprimento de onda de 200 a 800 nm.

Ao considerar a concentração de eritrosina de  $1,8 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, em contato com adsorvente em temperatura de 25 °C, também aplicou-se para esse estudo todos os modelos matemáticos, e o que melhor se adequou foi o de pseudo primeira ordem novamente, no entanto alguns pontos ficaram fora principalmente entre 35 e 95 min, mostrando-se inferior ao primeiro estudo realizado na mesma temperatura e com mesmo material. Uma explicação é a reticulação química do glutaraldeído muitas vezes se concentrar mais em alguns determinados pontos.

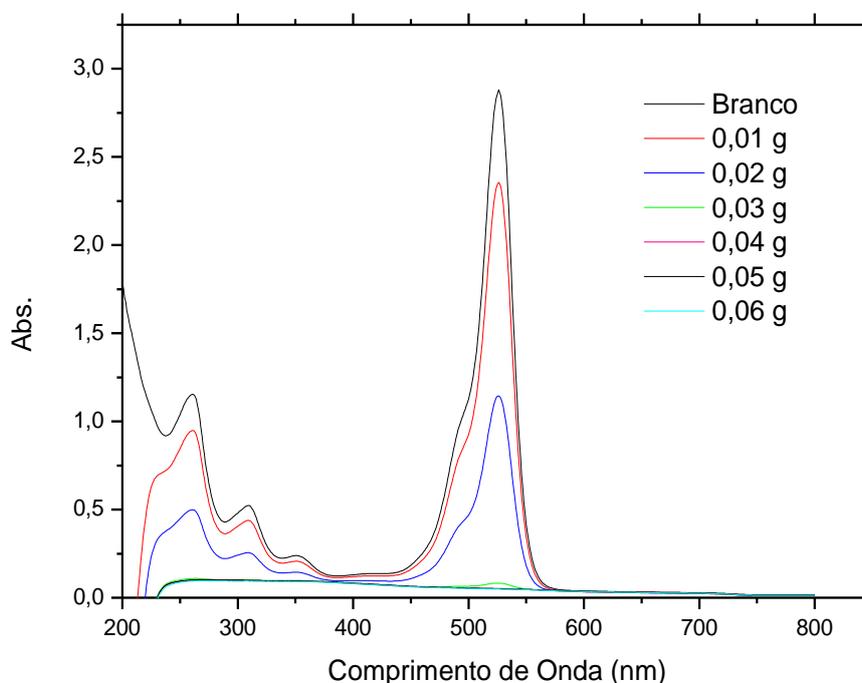
Os parâmetros das regressões lineares referentes ao gráfico da Figura 29 são  $R^2=0,98020$  e a constante cinética foi de  $1,08\pm 0,05 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Na Figura 29 está apresentado o antes e o depois desse material, após o estudo de adsorção na presença do corante.



**Figura 29:** Hidrogéis de quitosana/PVA reticulados com 1,0 % de glutaraldeído e solubilizado com ácido acético 1,0 %, antes e depois do estudo de adsorção na presença do corante eritrosina.

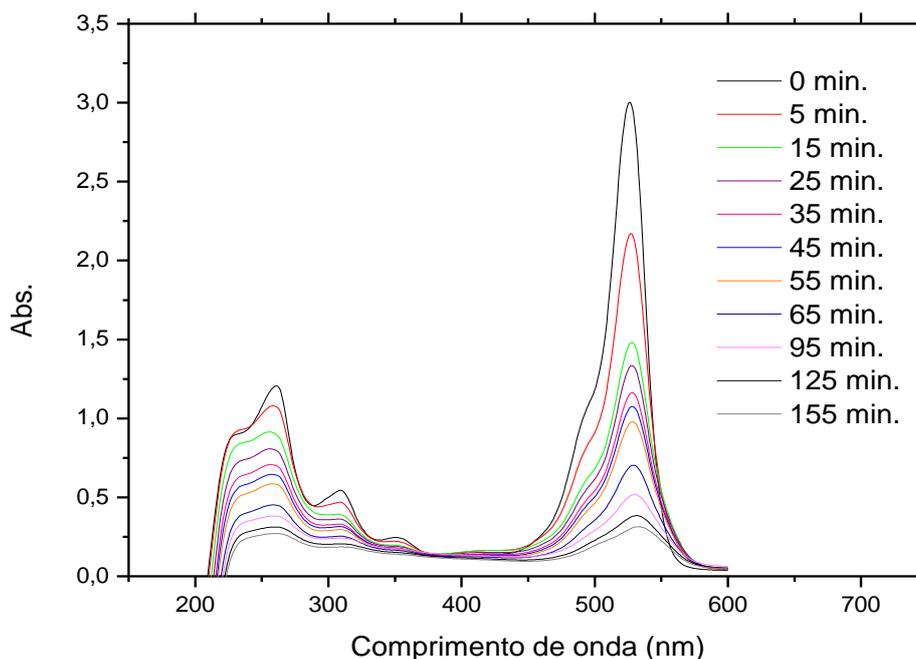
Após o término desse experimento, retirou-se os materiais do corante e realizou-se um segundo estudo de adsorção com material que já tinha corante adsorvido na sua superfície, com objetivo de testar se esse material pode ser reutilizado. Na Figura 30 está apresentado os espectros referentes à esse teste realizado.



**Figura 30:** Segundo estudo de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA onde a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C.

Nesse estudo apresentado na figura 30, deixou-se os materiais em um período de 24 horas para ocorrer a adsorção. Os materiais com a massa 0,03,0,04,0,05 e 0,06 mostraram-se bons materiais quando utilizados pela segunda vez. Logo esses materiais se provam além de bons adsorventes, também bastante econômicos

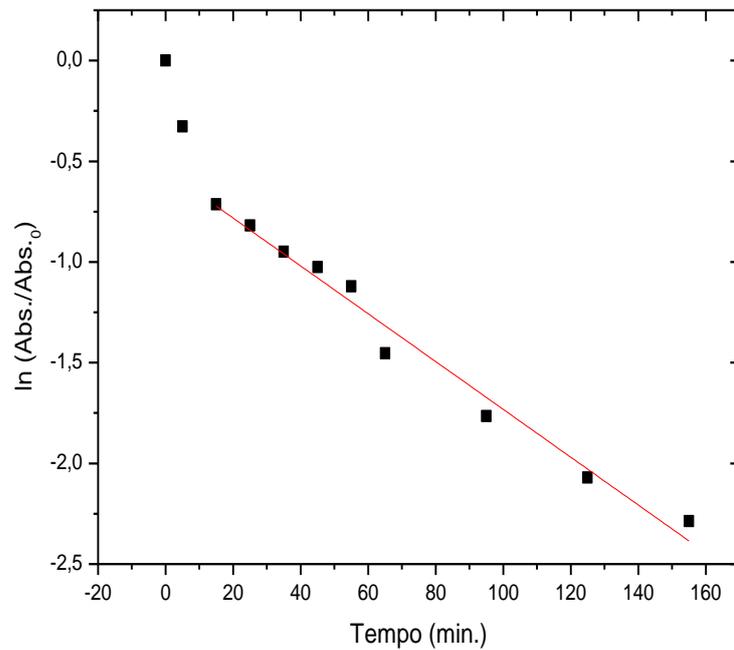
Na Figura 31 apresenta-se os espectros referentes ao estudo de adsorção realizado em uma temperatura 35° C, sendo também realizado com hidrogel sintetizado com 1,0 % de ácido acético e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído.



**Figura 31:** Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 35 °C.

Avaliando-se esses espectros observou-se que uma redução da absorção em função do tempo na presença do hidrogel em meio a solução de eritrosina. Nota-se que nos primeiros 5 minutos de estudo ocorreu uma adsorção bastante significativa, que pode ser influência do aumento de temperatura do sistema. Com 155 minutos de análise ocorreu remoção de aproximadamente 97,30 % do corante da presença do hidrogel, sendo um resultado bastante significativo.

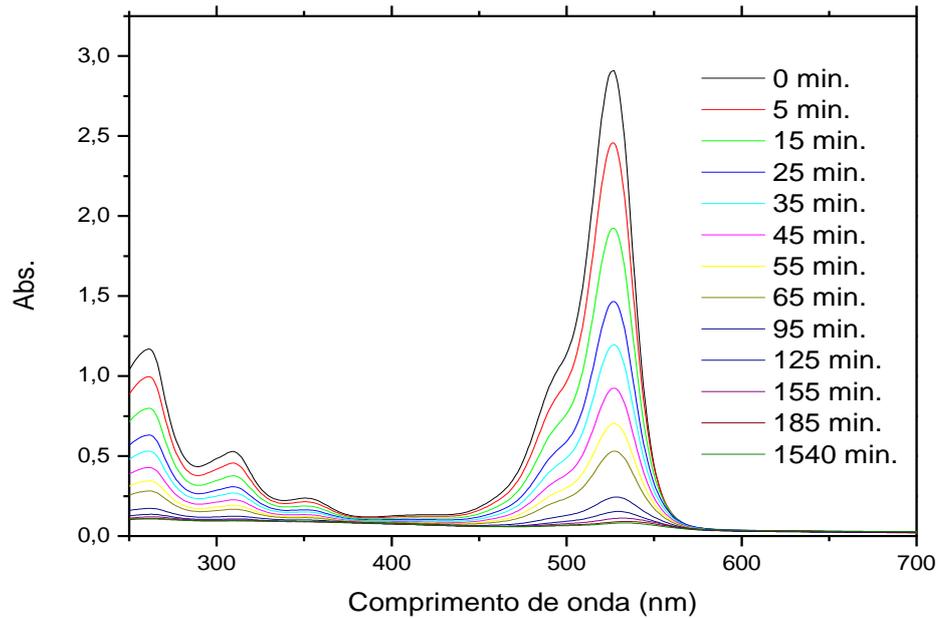
Para avaliar o modelo cinético de adsorção, aplicou-se os ajustes matemáticos para esse experimento e o que melhor se adequou foi o de pseudo primeira ordem como demonstrado na Figura 32.



**Figura 32:** Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o segundo estudo realizado à 35 °C.

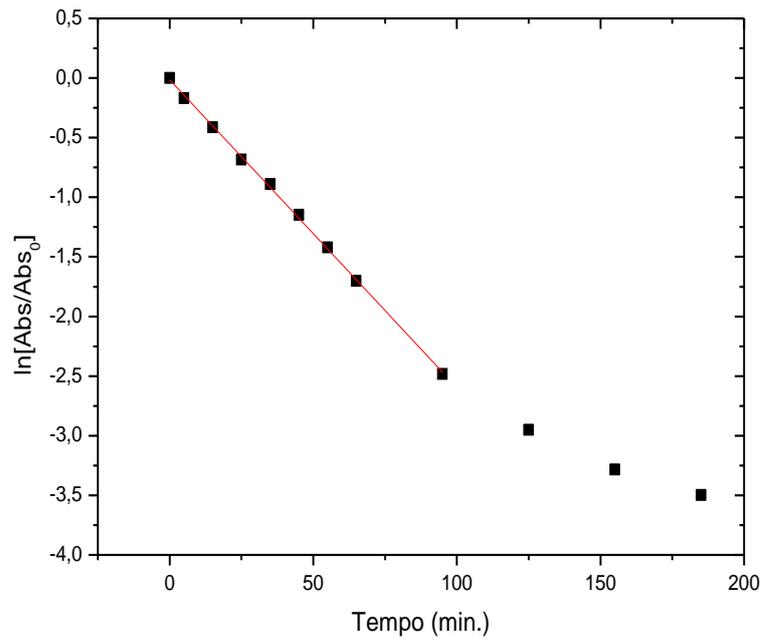
Na Figura 32 tem-se o gráfico do  $\ln (\text{Abs.}/\text{Abs.}_0)$  em função do tempo e neste observa-se que o comportamento linear é bem ajustado para toda a faixa estudada, com um  $R^2$  0,9788 e uma constante cinética de  $1,19 \pm 0,06 \times 10^{-2} \text{ min.}^{-1}$ .

Após esse estudo realizou-se mais um estudo de adsorção aumentando-se mais a temperatura para verificar a influência da temperatura nesse procedimento. Na Figura 33 apresenta-se o gráfico de adsorção, utilizando-se o mesmo material em uma temperatura de 40 °C.



**Figura 33:** Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 1,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 40 °C.

Como demonstrado na Figura 33, nota-se que a absorvância ocorre mais rápido quando se aumenta a temperatura do sistema. Com isso, a variação da absorvância de uma solução de eritrosina em função do tempo é mostrada na Figura 34 como o ajuste de adsorção ao modelo de cinético.

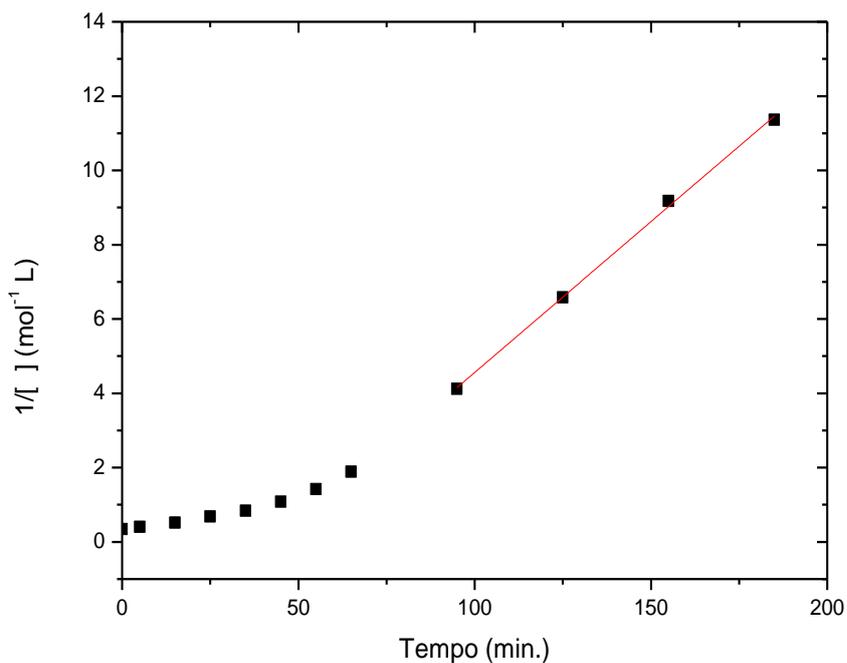


**Figura 34:** Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o segundo estudo realizado à 40 °C.

O ajuste do modelo de ordem 1 foi adequado até o tempo de 95 minutos (Figura 34). Após este tempo o mecanismo não adota a cinética de ordem 1. O valor da constante de velocidade foi de  $2,58 \pm 0,03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  e o valor  $R^2$  foi de 0,99912, indicando um bom ajuste.

Nota-se um aumento na constante de velocidade dessa reação, quando comparado com os estudos anteriores, que é influência do aumento da temperatura nesse sistema, caracterizando um processo endotérmico, pois aumentando-se a temperatura aumenta-se a velocidade de reação de adsorção.

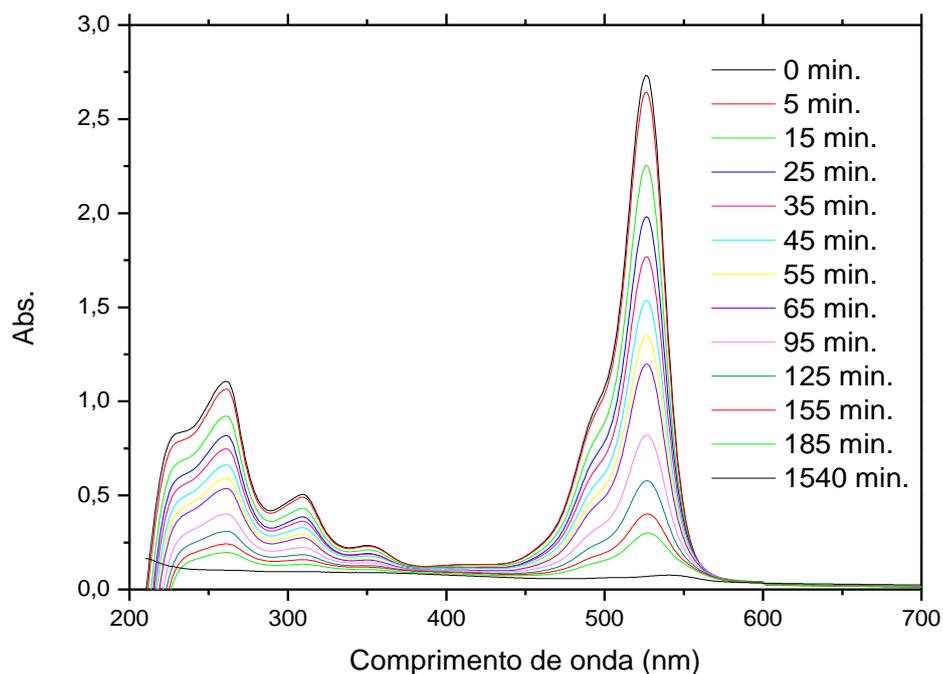
Para os demais pontos aplicou-se novamente todos os modelos para verificar se esses pontos de ajustavam em outro modelo, como demonstrado na Figura 35.



**Figura 35:** Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, para o segundo estudo realizado à 40 °C.

Sendo assim, aplicando-se o modelo de ordem 2 para os pontos restantes e observou-se que para tempos superiores a 95 minutos este modelo demonstrado na figura 35, obtendo uma constante cinética de  $8,1 \pm 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$  e um  $R^2$  de 0,9983.

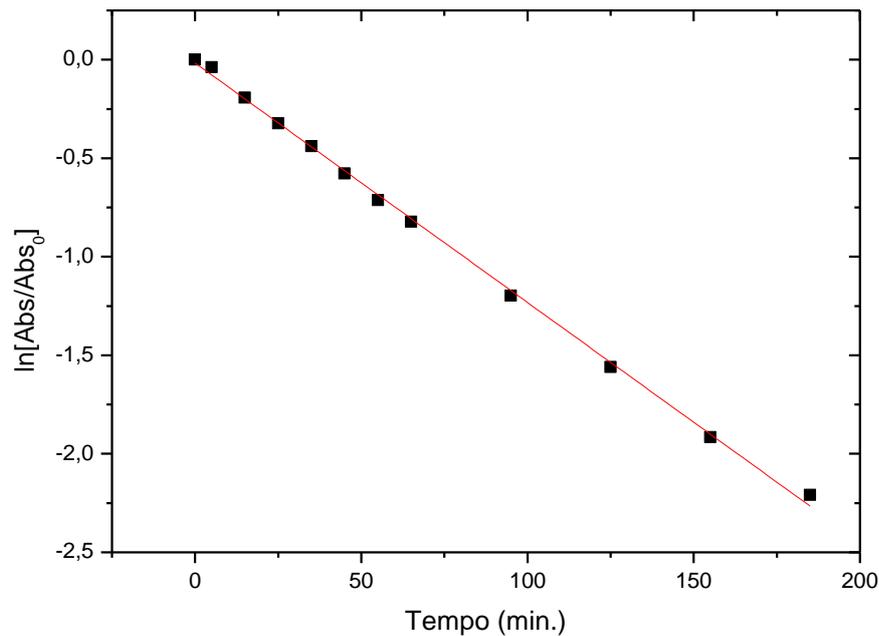
Para o estudo com hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido acético realizou-se apenas o estudo cinético à temperatura de 25 °C. Na Figura 36 está apresentado a variação da absorbância de uma solução de eritrosina em função do tempo.



**Figura 36:** Estudo cinético de adsorção, utilizando o Hidrogel de quitosana/PVA no qual a quitosana é diluída em ácido acético 90,0 % e reticulado com glutaraldeído 1,0 % na presença do corante à 25 °C.

Observando-se o espectro obtido apresentado na Figura 36, nota-se que ocorre diminuição da concentração do corante eritrosina na presença do hidrogel. Antes desse estudo o material precisou ser lavado com água para retirada do excesso de ácido acético, para que não houvesse interferência de liberação de ácido no meio reacional. Nota-se que com 185 minutos de estudo, o adsorvente já havia adsorvido aproximadamente 90,03 % do adsorbato.

Para esse estudo o modelo matemático que melhor se ajustou foi o de pseudo primeira ordem, como apresentado na Figura 37.



**Figura 37:** Gráfico com o ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, para o estudo com hidrogel diluído com 90,0 % de ácido acético à 25 °C.

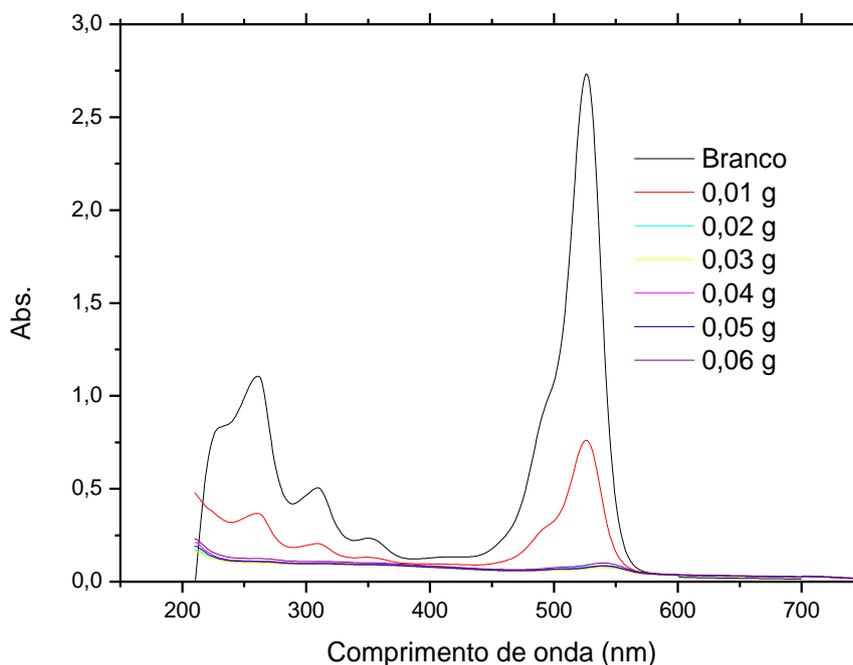
Os parâmetros das regressões lineares são  $R^2 = 0,9985$  e a constante cinética foi de  $1,21 \pm 0,01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

A remoção do corante aumentou com tempo de contato da eritrosina com adsorvente até atingir o equilíbrio que foi após 24 horas de estudo e houve uma remoção de corante de 97,33 %, que foi uma remoção bastante significativa e também pode ser o indicativo de uma adsorção química.

## 5.5 Estudo de Equilíbrio de Adsorção

Para realização desse estudo de equilíbrio de adsorção, não houve mudança na concentração da solução do corante eritrosina, sendo a concentração mantida constante em  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em um período de 24 horas de estudo. Alterou-se as massas dos adsorventes para avaliação da interferência da área superficial desses materiais. Na Figura 38 está demonstrado o espectro do estudo realizado com hidrogel sintetizado, sendo diluído

em 90,0 % de ácido acético e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído com suas respectivas massas.



**Figura 38** - Estudo de Equilíbrio de adsorção para o hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido acético e 1,0 % de glutaraldeído à 25 °C.

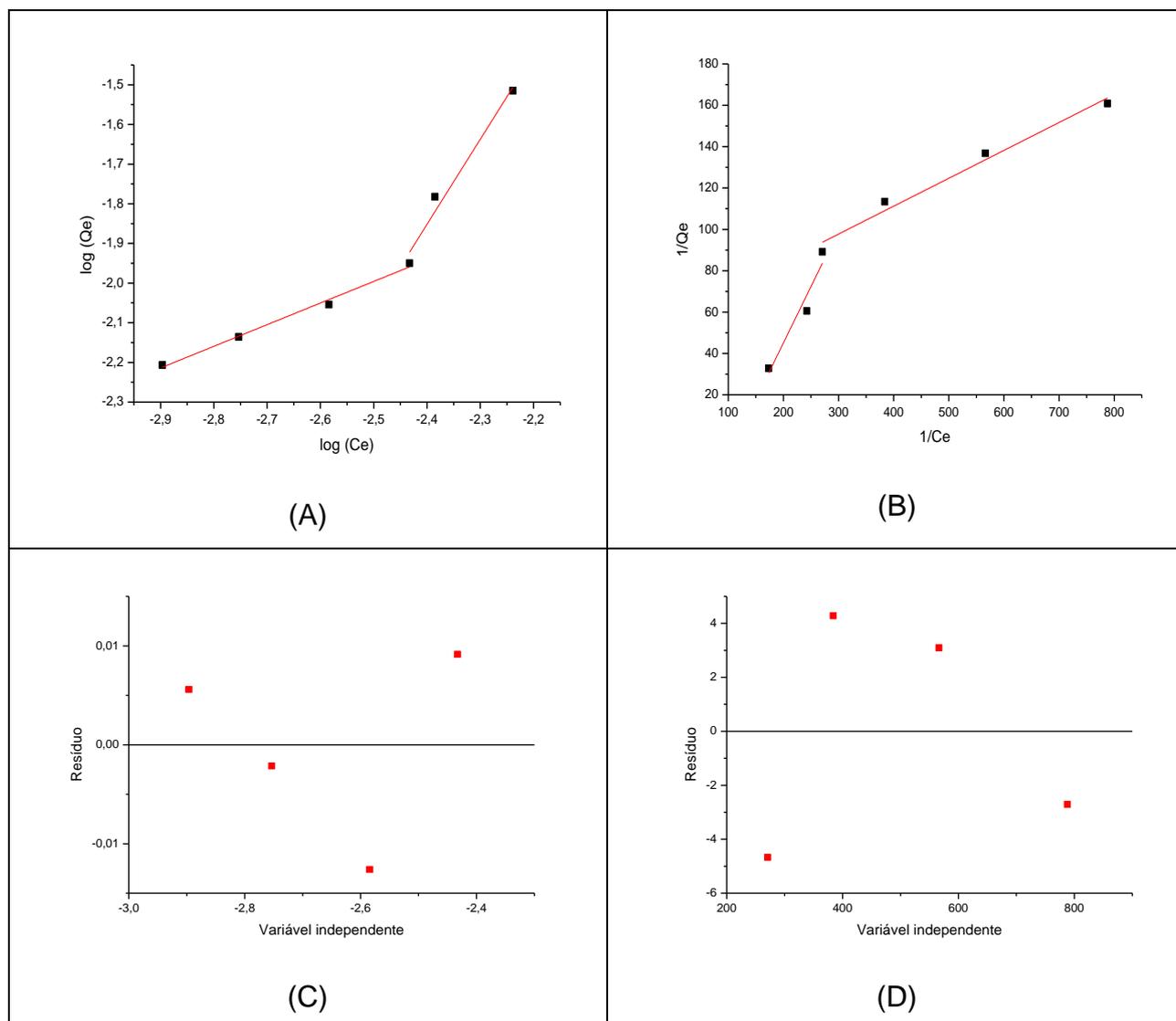
A quantidade de remoção foi maior para os materiais com maior massa de hidrogel, para a concentração de corante usado neste experimento foi necessário apenas 0,03 g do hidrogel para a remoção quase que total do corante ( $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $0,158 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Avaliando-se esse estudo, nota-se que a massa dos hidrogéis interferem diretamente na adsorção do corante. Sendo quanto maior a massa do adsorvente melhor ocorre o processo de adsorção.

Na Figura 39 tem-se os gráficos para ajustes lineares ao modelo de Langmuir e Freundlich, verificamos que os resultados são ajustados a duas retas que se cruzam em  $3,69 \text{ mg.L}^{-1}$ , o  $R^2$  do modelo de Freundlich aplicado aos 4 primeiros pontos foi de 0,989 e para Langmuir foi de 0,970, assim ambos modelos se ajustam bem aos dados obtidos, seus resíduos para os 4 pontos ajustados são mostradas na Figura 39.

Como a estrutura da quitosana possui diferentes sítios de adsorção é provável que uma vez saturado os sítios com características semelhantes, inicia a adsorção em sítios com características adsorptivas significativamente diferentes dos sítios anteriores, com isto

o modelo de Freundlich deve fornecer resultados mais confiáveis, pois este modelo é aplicado para superfície heterogênea e adsorção multicamada.



**Figura 39:** Gráfico com a isoterma de adsorção de Freundlich (A) e seu resíduo (C), Langmuir (B) e seu resíduo (D) para o hidrogel sintetizado com 90,0 % de ácido e reticulado com 1,0 % de glutaraldeído na presença do corante eritrosina.

Considerando o modelo de Freundlich para os pontos iniciais tem-se que a constante do modelo é  $0,2331 \text{ mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{1/n}$  e o valor de  $n$  é 1,83, indicando ligação favorável. Para os demais pontos o valor de  $n$  foi de 0,466, indicando uma ligação pouco favorável.

Sendo assim o modelo que melhor se adequou foi o de Freundlich que sugere que à medida que o processo de adsorção ocorre, a energia de adsorção diminui e pode ser aplicado em superfícies que não são uniformes [53], no qual ocorre uma distribuição

exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes, que é o caso dos nossos materiais. Esse ajuste também demonstra que essa adsorção também ocorre em monocamada e em alguns pontos desse material os sítios tem energias equivalentes e as moléculas adsorvidas não interagem entre si [53].

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Desenvolveu-se a síntese de hidrogéis usando diferentes concentrações de ácido acético para solubilizar a quitosana, sendo de 1,0 e 90,0 % e também diferentes concentrações de glutaraldeído. Observou-se que quando maior a porcentagem do agente reticulante na amostra mais rígido o material se apresenta, portanto com maior estabilidade térmica. Dessa forma, a utilização de apenas 1,0 % desse material é mais favorável pois se torna um material mais flexível e resistente, além de ter um bom grau de intumescimento.

No estudo cinético de adsorção utilizando-se o corante eritrosina em diferentes temperaturas, verificou-se que o ajuste matemático mais adequado é o de pseudo primeira ordem para o hidrogel com 90,0 % de ácido acético e se adequam a esse modelo os estudos nas temperaturas de 25 e 35°C. Na temperatura de 40°C dois ajustes se adequaram: o de pseudo primeira e segunda ordem.

No estudo de equilíbrio químico utilizando-se o hidrogel com 90 % de ácido acético, aplicou-se as isotermas e o modelo que melhor se ajustou matematicamente, foi o modelo de Freundlich.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] Beppu, M.M.; Arruda, E.J. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*.1999;163–169.
- [2] Thanyachoen, T.; Chuysinuan, P.; et al. Development of a gallic acid-loaded chitosan and polyvinyl alcohol hydrogel composite: Release characteristics and antioxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules*.2018;107:363-370.
- [3] Pellá, M.C.G.; Lima-Tenório, M.K.; et al. Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*. 2018;196:233-245.
- [4] Hanna, D.H.; Saad, G.R. Encapsulation of ciprofloxacin within modified xanthan gum-chitosan based hydrogel for drug delivery. *Bioorganic Chemistry*. 2018;84:115-124.
- [5] Varaprasad, K.; Raghavendra, G.M.; et al. A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. *Materials Science and Engineering C*. 2017;79:958–971.
- [6] Laftah, W.A.; Hashim, S.; et al. Polymer hydrogels: A review. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*.2011;50:1475–1486.
- [7] Narjary, B.; Aggarwal, P.; et al. Water availability in different soils in relation to hydrogel application. *Geoderma*. 2012;187–188:94–101.
- [8] Sharma, K.; Kaith, B.S.; et al. Water retention and dye adsorption behavior of Gg-cl-poly(acrylic acid-aniline) based conductive hydrogels. *Geoderma*, v. 232–234, p. 45–55, 2014.
- [9] Zhang, H.; Zhang, F.; et al. Physically crosslinked hydrogels from polysaccharides prepared by freeze-thaw technique. *Reactive and Functional Polymers*. 2013;73:923–928.
- [10] Mohammadzadeh Pakdel, P.; Peighamardoust, S.J. Review on recent progress in chitosan-based hydrogels for wastewater treatment application. *Carbohydrate Polymers*. 2018;201:264–279.
- [11] Mohammadzadeh Pakdel, P.; Peighamardoust, S.J. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*. 2018;217:123–143.
- [12] Costa-Júnior, E.S.; Barbosa-Stancioli, E.F.; et al. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*. 2009;76: 472–481.
- [13] Wang, C.; Zheng, Y.; et al. An environmentally friendly preparation and characterization of waterborne polyurethane hydrogels by polyvinyl alcohol physical cross-linking to improve water absorption. *RSC Advances*. 2015; 5: 73882–73891.
- [14] Costa Jr., E. de S.; Mansur, H.S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*. 2008;31:1460–1466.

- [15] Beltrão, P.L.; Stringheta, P.C.; Sandi, D. Corantes alimentícios. B.CEPPA. 2002;20:203–220.
- [16] Verma, M.; Tyagi, I.; et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Fabrication of GO – MnO<sub>2</sub> nanocomposite using hydrothermal process for cationic and anionic dyes adsorption : Kinetics , isotherm , and reusability. Journal of Environmental Chemical Engineering.2021;9 :106045.
- [17] Gonçalves, J.O. Desenvolvimento de hidrogéis à base de quitosana modificada para a adsorção de corantes alimentícios em sistema binário [tese]. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência De Alimentos; 2018.
- [18] Crini, ã.; Badot, P. Application of chitosan , a natural aminopolysaccharide , for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies. Progress in Polymer Science. 2008;33:399–447.
- [19] Al-degs, Y.S.; Abu-el-halawa, R.; et al. Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis. Chemical Engineering Journal.2012;191: 185–194.
- [20] Gupta, V.K.; Mittal, A.; et al. Adsorption of a hazardous dye , erythrosine , over hen feathers. Journal of Colloid and Interface Science.2006;304: 52–57.
- [21] Caetano, W.; Pellosi, S.; et al. Photodegradation in Micellar Aqueous Solutions of Erythrosin Esters Derivatives. Applied Spectroscopy. 2015;69:883–888.
- [22] Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons; 1984.
- [23] Silva, M.P. Elaboração de nanocompositos magnéticos à base de biopolímeros para adsorção seletiva de poluentes [tese]. Brasília: Universidade de Brasília, Programa de Pós-Graduação em Nanociência e Nanobiotecnologia; 2019.
- [24] Wang, J.; Guo, X. Adsorption kinetic models : Physical meanings , applications , and solving methods. Journal of Hazardous Materials. 2020;390: 122-156.
- [25] Qiu, H.; Lv, L.; et al. Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang.2009;10:716–724.
- [26] Rossiter, O.R.; Nascimento, G. E.; et al. Avaliação Do Processo Adsorptivo Utilizando Mesocarpo De Coco Verde Para Remoção Do Corante Cinza Reativo BF-2R. Química Nova. 2012; 35:1369–1374.
- [27] Giles, C.H.; Smith, D.; Theoretical, I. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Journal of Colloid and Interface Science. 1974;47:756-765.
- [28] Zago, S.; Maria, E.; et al. Adsorção/Dessorção Do Explosivo Tetril em Turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. Química Nova.2004;27:849–854.
- [29] Vidal, C.B.; Santiago, G.; et al. Adsorção : aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

- [30] Poon, L.; Wilson, L.D.; et al. Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. *Carbohydrate Polymers*. 2014;109:92–101.
- [31] Vermonden, T.; Censi, R.; et al. Hydrogels for Protein Delivery. *Chemical Reviews*. 2012; 112:2853–2888.
- [32] Weska, R.F.; Moura, J.M.; et al. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes : Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*. 2007;80:749–753.
- [33] ã, M.R. Chitin and chitosan : Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2006;31:603–632, 2006
- [34] Eric, G.; Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents : a review To cite this version : HAL Id : hal-03015915 Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents. A review. 2020.
- [35] Fernanda, B.; Santos, F.; et al. Morfologia e propriedades térmicas de blendas de poli (álcoolvinílico )/ quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*.2016;17:139–144.
- [36] Hu, H.; Hu, H.; et al. Glutaraldehyde-chitosan and poly (vinyl alcohol) blends, and fluorescence of their nano-silica composite films. *Carbohydrate Polymers*. 2013;91: 305–313.
- [37] Guimarães, A. de A.S. Hidrogéis à base de Quitosana/Poli(Álcool Vinílico) para liberação de fármaco visando uso potencial como curativo [tese]. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais; 2018.
- [38] Aranha, I.B.; Lucas, E.F. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. *Polímeros*. 2001;11:174–181, 2001.
- [39] Menazea, A.A.; Ismail, A.M.; et al. Physical characterization and antibacterial activity of PVA / Chitosan matrix doped by selenium nanoparticles prepared via one-pot laser ablation route. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9:9598–9606.
- [40] Peppas, N.A.; Bures, P.; et al. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2000;50:28-46.
- [41] Rasia, G.M. Síntese e funcionalização de hidrogéis de poli ( álcool vinílico ) síntese e funcionalização de hidrogéis de poli ( álcool vinílico ) [dissertação]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais; 2014.
- [42] Hoffman, A.S. Hydrogels for biomedical applications ☆. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2012;64:18–23.
- [43] Jr, O.A.C.M.; Airoidi, C. Some studies of crosslinking chitosan – glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *International Journal of Biological Macromolecules*.1999; 26:119–128.

- [44] Choi, D.; Khan, M.H.; et al. Crosslinking of PVA / alginate carriers by glutaraldehyde with improved mechanical strength and enhanced inhibition of deammonification sludge International biodeterioration & biodegradation. 2019;45: 104-788.
- [45] Aouada, F.A.; Muniz, E.C.; et al. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose. Química Nova. 2009; 32:1482–1490.
- [46] Kalantari, K.; Mostafavi, E.; et al. Chitosan / PVA hydrogels incorporated with green synthesized cerium oxide nanoparticles for wound healing applications. European Polymer Journal. 2020;134:109853.
- [47] Ribeiro, B.R. Síntese de quitosana ftalato e sua caracterização [trabalho de conclusão de curso]. Toledo: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.
- [48] Tio, E. Encapsulating TiO<sub>2</sub> into Polyvinyl Alcohol Coated Polyacrylonitrile Composite Beads for the Effective Removal of Methylene Blue. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2019;30:211–223.
- [49] Elena, M.; González, L. Thermosensitive membranes based in semi-interpenetrating polymer network of Chitosan and Poly(N-isopropylacrylamide).2019;8:1–16.
- [50] Turci, F.; Giulia, M.; et al. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS : Thermal degradation and water adsorption capacity. Polymer Degradation and Stability. 2015;112:1–9.
- [51] Oktay, B.; Kayaman-apohan, N.; et al. Fabrication of nanofiber mats from electrospinning of functionalized polymers. n. October 2014.
- [52] Dockal, E.R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 2003;13: 242–249.
- [53] Sá, A. de; Abreu, A.S.; et al. Polymeric materials for metal sorption from hydric resources. Elsevier Inc. All rights reserved. 2017;8: 289-322.