

**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG**

**Química Tecnológica**

**Augusto Luiz Soares de Lima**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROESFERAS MAGNÉTICAS POROSAS DE  
ALGINATO COM POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA) PARA REMOÇÃO DE ARSENITO EM  
SOLUÇÕES AQUOSAS**

**Belo Horizonte**

**2025**

**Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG**

**Química Tecnológica**

**Augusto Luiz Soares de Lima**

**DESENVOLVIMENTO DE MICROESFERAS MAGNÉTICAS DE ALGINATO COM  
PCL PARA REMOÇÃO DE ARSENITO EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Tecnológica ofertado pelo Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG, como requisito parcial para a obtenção do grau de bacharel em Química Tecnológica

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Priscila Pereira Silva Caldeira

**Belo Horizonte**

**2025**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por todas as oportunidades e forças concedidas ao longo desta longa jornada.

A meus amados pais, Rogério Soares de Lima e Natália Maria Paulino, e à minha irmã Grazielli Natani Soares de Lima, expresso minha profunda gratidão pelo amor, apoio e incentivo constantes durante todos esses anos de formação. Sem o suporte de vocês, esta conquista não seria possível.

Agradeço sinceramente à minha orientadora, Dra. Priscila Caldeira, por aceitar me orientar nesta etapa no mínimo complicada e por compartilhar comigo, e com todos os seus alunos, seus valiosos conhecimentos e palavras de sabedoria, com dedicação, paciência, generosidade e, porque não, uma pitada de bom humor.

A minha amada namorada, agradeço pelo apoio constante, pela paciência e pelo suporte emocional que me ajudaram a atravessar os anos mais desafiadores da graduação. Sua presença foi essencial para que eu chegasse até aqui inteiro.

Sou igualmente grato ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG, pela oportunidade de formação acadêmica de excelência, e à FAPEMIG (APQ-05012-23), cujo apoio financeiro e institucional foi fundamental para a execução deste trabalho.

Agradeço de maneira especial à Sophie Soares Lima, por todo o carinho, companheirismo e presença ao longo da vida. Que ela possa descansar em paz no céu.

Por fim, estendo meus agradecimentos a todos os funcionários do CEFET-MG, especialmente às equipes da portaria e da limpeza, pelo suporte diário, essencial para o bom andamento das atividades e para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos o meu mais sincero Obrigado!

## Resumo

Este trabalho objetivou desenvolver, caracterizar e avaliar a capacidade adsortiva de microesferas magnéticas porosas de alginato para a remoção de íons de arsenito ( $\text{AsO}_2^-$ ) em solução aquosa. As microesferas foram obtidas a partir de alginato de sódio na presença e ausência do polímero poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), utilizando-se álcool polivinílico (PVA) como emulsificante e cloreto de cálcio como reticulante iônico. Foram preparadas formulações com duas proporções distintas de PCL em relação ao alginato (1:2 e 1:4), com o intuito de investigar a influência da concentração do polímero hidrofóbico nas propriedades estruturais e adsortivas do material. Micropartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram incorporadas às matrizes poliméricas, elas foram produzidas por meio de co-precipitação a partir de soluções de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , seguida de tratamento alcalino com hidróxido de amônio  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A funcionalização magnética visou permitir a separação eficiente das microesferas da solução após o processo de adsorção, utilizando campo magnético externo. As microesferas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), enquanto as micropartículas de óxido de ferro foram analisadas por espectroscopia na região do UV-vis por reflectância difusa, a distribuição de tamanho por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e a carga superficial foi analisada pela leitura do potencial zeta. A eficiência do processo de adsorção foi avaliada por meio de espectrofotometria UV-Vis, após o contato entre as microesferas e a solução contaminada, utilizando a técnica de complexação do arsenito ( $\text{AsO}_3^-$ ) em solução com molibdato. Os resultados mostraram morfologia uniforme e incorporação homogênea das micropartículas à matriz. Os testes indicaram desempenho promissor na remoção de arsenito, com efeito significativo da razão alginato:PCL na capacidade adsortiva, contudo o aumento excessivo de PCL reduz a eficiência da remoção. Assim, as microesferas desenvolvidas demonstram potencial como adsorventes magneticamente recuperáveis aplicáveis em sistemas de tratamento de águas contaminadas por íons metálicos.

**Palavras Chave:** Microesferas de hidrogel; micropartículas magnéticas; Adsorção de arsênio; Polímeros biodegradáveis; Remediação ambiental

## Abstract

This study aimed to develop, characterize, and evaluate the adsorption capacity of porous magnetic alginate microspheres for the removal of arsenite ions ( $\text{AsO}_2^-$ ) from aqueous solutions. The microspheres were synthesized from sodium alginate in the presence and absence of the hydrophobic polymer poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), employing polyvinyl alcohol (PVA) as an emulsifying agent and calcium chloride as an ionic crosslinker. Formulations with two distinct PCL-to-alginate ratios (1:2 and 1:4) were prepared to assess the influence of the hydrophobic polymer concentration on the structural and adsorptive properties of the composites. Magnetic iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) microparticles were incorporated into the polymeric matrices, synthesized via co-precipitation from  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous solutions, followed by alkaline treatment with ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). The magnetic functionalization was intended to facilitate efficient magnetic separation of the microspheres post-adsorption. The composites were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), and differential scanning calorimetry (DSC), whereas the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microparticles were analyzed by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy and dynamic light scattering (DLS) for particle size distribution. Adsorption efficiency was assessed via UV-Vis spectrophotometry employing the molybdate complexation method for quantification of arsenite ( $\text{AsO}_3^-$ ) concentration in solution following contact with the microspheres. Results revealed uniform morphology and homogeneous incorporation of the magnetic particles within the polymeric matrix. Adsorption assays demonstrated promising removal of arsenite ions, with the alginate:PCL ratio significantly impacting the adsorptive capacity; nevertheless, an excessive PCL content adversely affected removal efficiency. These findings indicate the potential applicability of the synthesized microspheres as magnetically recoverable adsorbents for treatment of aqueous systems contaminated with metal ions.

**Key Words:** Hydrogel microspheres; Magnetic microparticles; Arsenic adsorption; Biodegradable polymers; Environmental remediation

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Reflectância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance)
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PVA	Polivinil álcool
As(III)	Arsênio trivalente (arsenito)
As(V)	Arsênio pentavalente (arseniato)
CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de cálcio
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro(III)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de ferro(II,III)
NaAlg	Alginato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônio

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Contextualização da contaminação por arsênio em águas naturais .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2. Avaliação da adsorção de arsênio por microesferas.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3. Remoção de arsênio usando hidrogéis de matéria-prima renovável.....</b>	<b>14</b>
<b>2.4. Microesferas de alginato de sódio: propriedades e adsorção .....</b>	<b>15</b>
<b>2.5. Polímero sintético poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona) (PCL): estrutura e benefícios na composição híbrida .....</b>	<b>17</b>
<b>2.6. A utilização do Álcool Polivinílico como emulsificante.....</b>	<b>18</b>
<b>2.7. Micropartículas magnéticas de óxido de ferro: preparo, estrutura e interação com o hidrogel.....</b>	<b>20</b>
<b>2.8. Técnicas analíticas para caracterização dos materiais .....</b>	<b>20</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1. Materiais .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2. Preparo e ativação das micropartículas de óxido de ferro .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3. Preparo das microesferas de hidrogel magnético .....</b>	<b>23</b>
<b>3.4. Análise da capacidade de adsorção das microesferas em tempos diferentes .....</b>	<b>23</b>
<b>3.5. Caracterização das microesferas .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>25</b>

3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	25
3.5.3. Espectroscopia UV-Vis em Estado Sólido .....	26
3.5.4 Tamanho de partícula e potencial zeta .....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
4.1. Caracterização física e visual das microesferas.....	27
4.2. Formação das microesferas.....	29
4.3. Morfologia das microesferas pela análise de MEV.....	31
4.4. Caracterização e discussão das micropartículas magnéticas.....	36
4.5. Análise química e interações pela FTIR.....	39
4.6. Espectroscopia UV-Vis em estado sólido.....	45
4.7. Análise dos ensaios de adsorção de arsênio no espectrofotômetro Uv-Vis.....	49
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>58</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A presença de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos representa um risco crescente à saúde pública e à estabilidade ecológica, especialmente em regiões com atividade extrativista de minerais sulfetados, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) e esfalerita ( $\text{ZnS}$ ). O extrativismo de ouro, tanto em garimpos ilegais quanto em operações de grande escala, é uma das principais fontes desse impacto ambiental (Effting, 2017). Dentre esses contaminantes, o arsênio (As) destaca-se pela alta toxicidade e relevância ambiental, sendo classificado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos mais perigosos para a saúde humana. As formas inorgânicas mais comuns do arsênio em solução aquosa são o arsenato  $[\text{As(V)}]$  e o arsenito  $[\text{As(III)}]$ , que apresentam alta solubilidade, mobilidade e toxicidade. O arsenito  $[\text{As(III)}]$  é aproximadamente 60 vezes mais tóxico que o arsenato  $[\text{As(V)}]$  (Sigdel et al., 2016; Liu et al., 2015).

Regiões sujeitas à atividade mineradora, uso de pesticidas arsenicais e fertilizantes fosfatados frequentemente apresentam concentrações de arsênio superiores ao limite máximo recomendado pela OMS ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ), o que pode resultar na contaminação de aquíferos e águas superficiais, comprometendo os múltiplos usos da água. A acumulação desses íons em barragens e poços de rejeitos, quando não gerenciada adequadamente, representa uma ameaça significativa à qualidade das águas subterrâneas, devido à infiltração desses compostos, promovendo contaminação sistêmica dos corpos hídricos e dos organismos que deles dependem (Nidheesh & Singh, 2017).

Embora existam tecnologias convencionais para remoção de arsênio, como precipitação química, troca iônica, filtração por membranas e processos de oxidação, essas apresentam limitações quanto à eficiência, custos, geração de subprodutos e complexidade operacional, especialmente na remoção seletiva do  $\text{As(III)}$ , que possui baixa reatividade com muitos agentes convencionais (Sigdel et al., 2016). Nesse contexto, a extração física por adsorção tem sido considerada uma alternativa viável e eficaz, por sua alta eficiência, simplicidade, custo acessível e

possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente (Nidheesh & Singh, 2017).

Entre os adsorventes investigados, os hidrogéis poliméricos têm ganhado destaque por apresentarem elevada porosidade, biocompatibilidade e grande área superficial. Dentre eles, o alginato de sódio (Alg), um polissacarídeo natural extraído de algas marrons, destaca-se pela capacidade de formar microesferas porosas por reticulação iônica com cátions divalentes, como  $\text{Ca}^{2+}$ . Essas estruturas tridimensionais favorecem a interação com íons metálicos em solução, sendo amplamente utilizadas em processos de adsorção (Sigdel et al., 2016; Konwar, Gogoi & Chowdhury, 2015).

Entretanto, as microesferas de alginato isoladas apresentam fragilidade mecânica, instabilidade estrutural e dificuldade de recuperação após o uso, devido à sua elevada degradabilidade. Para superar essas limitações, a incorporação do polímero poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) tem sido empregada como estratégia de reforço estrutural (Lu et al., 2023). O PCL é um polímero semicristalino e hidrofóbico que melhora a resistência mecânica da matriz hidrogel e prolonga sua estabilidade durante os ciclos de uso (Lu et al., 2023). O uso de álcool polivinílico (PVA) como emulsificante na preparo promove uma dispersão homogênea do polímero hidrofóbico e de outras substâncias presentes nas microesferas, gera porosidade adicional por microespumas e estabiliza as microesferas durante a formação (Ozay et al., 2010).

Para viabilizar a separação rápida e eficiente das microesferas adsorventes após o tratamento da água, a funcionalização magnética com micropartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tem se mostrado eficaz. A magnetita pode ser sintetizada por co-precipitação de sais ferrosos e férricos em meio alcalino, seguida de ativação em estufa, produzindo partículas magnéticas que conferem ao material a capacidade de ser recuperado por campo magnético externo (Liu et al., 2015; Lavayen et al., 2021). Essa estratégia permite a reutilização do adsorvente, reduzindo perdas e aumentando a sustentabilidade do processo (Konwar, Gogoi & Chowdhury, 2015).

A caracterização físico-química dos materiais obtidos é fundamental para compreender suas propriedades e desempenho. Técnicas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) possibilitam a identificação dos grupos funcionais presentes. A morfologia e uniformidade das microesferas são avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver, caracterizar e avaliar o desempenho de microesferas magnéticas porosas de alginato com e sem poli( $\epsilon$ -caprolactona) para a remoção de íons arsenito ( $\text{AsO}_2^-$ ) em solução aquosa. Para isso, serão preparados e caracterizados três materiais (1-Alg; 2-Alg:PCL 50%; 3-Alg:PCL 25%) e realizados ensaios para investigar a influência da proporção de poli( $\epsilon$ -caprolactona) sobre a estabilidade estrutural e a eficiência adsorptiva de íons arsenito.

Também serão avaliadas qualitativamente a eficiência de separação magnética e a reutilização das microesferas em ciclos sucessivos de adsorção. Além disso, as microesferas serão caracterizadas por FTIR, MEV. Espera-se assim contribuir para o desenvolvimento de adsorventes eficientes e tecnologicamente viáveis para tratamento de efluentes contaminados por espécies arsenicais.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1. Contextualização da contaminação por arsênio em águas naturais**

A contaminação por íons de arsênio (As) em águas subterrâneas e superficiais representa um dos principais desafios ambientais e de saúde pública, principalmente em áreas onde há a atuação mineradora extrativista. De acordo com a Organização Mundial da Saúde, o limite máximo recomendado para arsênio em água potável é de 10  $\mu\text{g/L}$ , valor adotado também pela Resolução normativa da CONAMA nº 357/2005, que regulamenta a qualidade, potabilidade e balneabilidade dos corpos d'água no Brasil. As exposições crônicas a concentrações deste contaminante superiores a este limite estão associadas a diversas doenças graves, incluindo câncer de pele, pulmão, bexiga e a efeitos neurotóxicos (OMS, 2017).

A alta mobilidade do arsênio, em ambientes aquáticos, está diretamente relacionada às suas formas químicas predominantes de arsênio trivalente ( $\text{As}^{3+}$ ), mais tóxico e móvel devido a formação do íon arsenato ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), e pentavalente ( $\text{As}^{5+}$ ) que, em água, forma o íon arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), mais estável e menos bioacumulativo. Essas espécies possuem diferentes comportamentos frente aos processos de tratamento convencionais, sendo a espécie mais tóxica a mais difícil de se remediar (Nidheesh; Singh, 2017).

Os métodos tradicionais para remoção do arsênio em estações de tratamento de água incluem coagulação-floculação, precipitação química, adsorção em carvão ativado e filtração lenta (Sigdel et al., 2016). No entanto, esses processos frequentemente enfrentam limitações significativas, como a geração de grandes volumes de resíduos contaminados, baixa seletividade para espécies de metais tóxicos com grande mobilidade como as arsenicais, elevados custos operacionais e alta complexidade de manutenção. Além disso, a eficiência desses métodos é fortemente influenciada por variáveis ambientais como pH, presença de íons concorrentes e condições redox (Effting, 2017; Ozay et al., 2010).

Portanto, há uma demanda crescente por materiais inovadores, ecossustentáveis e economicamente viáveis que permitam a remoção mais eficiente e seletiva dos íons arsênio, com possibilidade de recuperação e reutilização (Nidheesh; Singh, 2017).

## **2.2. Avaliação da adsorção de arsênio por microesferas**

As microesferas poliméricas são utilizadas como adsorventes em tratamentos de águas contaminadas devido à sua morfologia esférica, que proporciona elevada área superficial e facilidade de separação física (Nidheesh; Singh, 2017; Sigdel et al., 2016). Essas estruturas tridimensionais porosas permitem o acesso de contaminantes ao interior da matriz adsorvente, favorecendo a difusão interna e a interação com os sítios ativos distribuídos na rede do material (Konwar; Gogoi; Chowdhury, 2015).

No caso da adsorção de arsênio, a literatura descreve que o alginato de sódio apresenta afinidade significativa por espécies arsenicais, especialmente a forma pentavalente (As(V)), devido à presença de grupos carboxílicos em sua estrutura, capazes de interagir por ligações de coordenadas com íons metálicos (Sigdel et al., 2016). Essa afinidade foi evidenciada experimentalmente por Sigdel et al. (2016), que observaram uma elevada taxa de remoção de As(V) em sistemas contendo alginato puro, sugerindo o papel determinante dos grupos funcionais na interação com íons contaminantes. Os autores basearam suas conclusões em análises isotérmicas e cinéticas de adsorção, além de experimentos de interferência com íons competidores (como fosfato e sulfato), que confirmaram a natureza química das interações e a seletividade do sistema.

A introdução de óxidos de ferro à matriz polimérica promove a formação de sítios ativos adicionais, com potencial para adsorver também a forma trivalente (As(III)). Estudos conduzidos por Liu et al. (2015) demonstraram que partículas de óxido de ferro magnéticas apresentam elevada afinidade por As(III), especialmente quando incorporadas a suportes poliméricos, devido à elevada densidade de cargas superficiais e à possibilidade de formação de complexos de superfície. Esses autores utilizaram técnicas como XPS e espectroscopia de absorção de raios X (XAS), incluindo EXAFS e XANES, para caracterizar a natureza dos complexos formados entre os íons arsenicais e os sítios ativos nos óxidos de ferro, identificando interações específicas na interface sólido-solução.

Além disso, as características estruturais das microesferas, como o grau de reticulação, a distribuição e o tamanho dos poros, influenciam diretamente a capacidade adsortiva do material. Lavayen et al. (2021) demonstraram que a presença de poros interconectados na matriz polimérica favorece a difusão interna de contaminantes, aumentando a acessibilidade aos sítios ativos e, conseqüentemente, a eficiência de remoção em soluções aquosas. As evidências foram obtidas por meio de caracterizações morfológicas, incluindo microscopia eletrônica de varredura (SEM), e análises de área superficial e porosidade, as quais permitiram correlacionar a estrutura física do material com seu desempenho adsortivo.

Por sua vez, a homogeneidade na distribuição das micropartículas magnéticas é descrita por Sigdel et al. (2016) como um fator relevante para a estabilidade coloidal do sistema e para o desempenho adsorptivo a longo prazo, prevenindo a aglomeração e maximizando a área superficial disponível. Essa observação foi sustentada por análises morfológicas e espectroscópicas que indicaram uma dispersão eficiente das partículas na matriz polimérica, promovendo maior reprodutibilidade e resistência à perda de eficiência ao longo de múltiplos ciclos de uso.

O uso de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) na composição das microesferas tem sido descrito como estratégia para reforço estrutural das matrizes poliméricas devido a sua estrutura longa e compacta, conferindo maior resistência mecânica e estabilidade dimensional (Lu et al., 2024). No entanto, sua natureza hidrofóbica dificulta a dispersão homogênea em meios aquosos. Para mitigar essa limitação, estudos relatam o uso do álcool polivinílico (PVA) como agente emulsificante, favorecendo a estabilização da dispersão do PCL na matriz hidrofílica e promovendo a formação de estruturas com porosidade interna ajustável (Konwar; Gogoi; Chowdhury, 2015). A literatura descreve que a combinação entre polímeros naturais e sintéticos, além da incorporação de partículas magnéticas, resulta em sistemas adsorventes com propriedades físico-químicas otimizadas para a remoção de arsênio em meio aquoso, especialmente em condições controladas de pH e tempo de contato (Effting, 2017; Ozay et al., 2010).

### **2.3. Remoção de arsênio usando hidrogéis de matéria-prima renovável**

O uso de hidrogéis provenientes de fontes renováveis tem se destacado como alternativa estratégica no tratamento de efluentes contaminados com arsênio, especialmente em um cenário de crescente demanda por tecnologias limpas e sustentáveis. A adoção de polímeros naturais como o alginato ou compostos de baixo impacto ambiental alinha-se ao conceito de remediação verde, que busca minimizar os efeitos adversos dos materiais aplicados no processo de descontaminação (Liu et al., 2022).

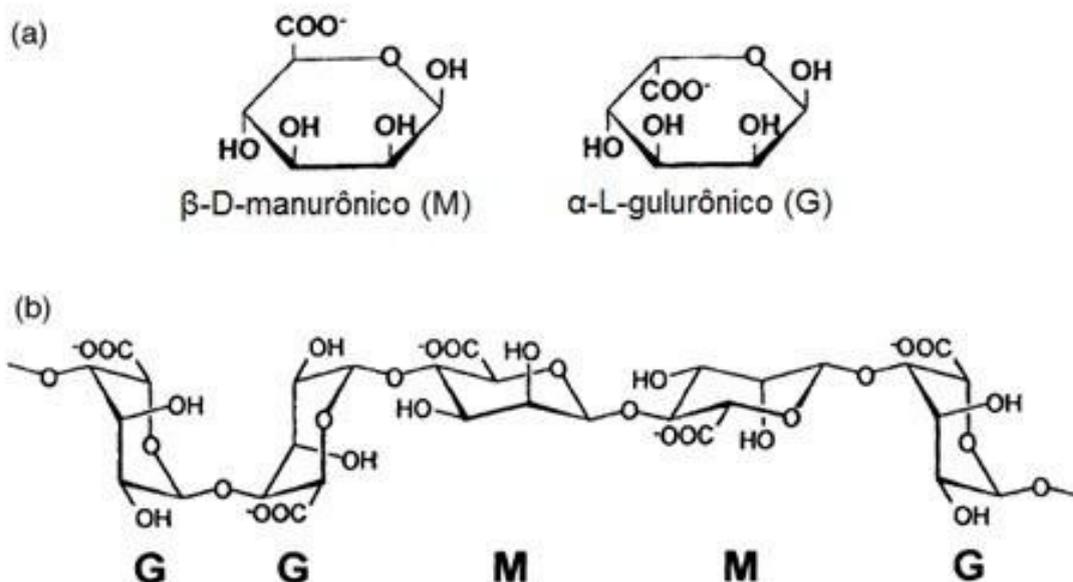
Além de reduzir a dependência de insumos petroquímicos, os hidrogéis renováveis possibilitam abordagens mais seguras e compatíveis com ambientes sensíveis, como sistemas de abastecimento rural e áreas de proteção ambiental. Esses materiais não apenas cumprem função adsorvente, mas também contribuem para uma cadeia tecnológica mais responsável, com menor geração de resíduos e maior facilidade de reaproveitamento (Chen et al., 2021).

Ao contrário de adsorventes sintéticos e de difícil descarte, os hidrogéis naturais podem ser adaptados com técnicas simples de reticulação e funcionalização, mantendo seu perfil eco sustentável. Quando associados a estratégias de separação magnética ou regeneração in situ, tornam-se ainda mais viáveis economicamente, reforçando sua aplicação em contextos reais de saneamento e descontaminação (Nidheesh; Singh, 2017).

#### **2.4. Microesferas de alginato de sódio: propriedades e adsorção**

O alginato de sódio (Alg) é um biopolímero natural obtido a partir de algas marrons extremamente comuns em ambientes aquáticos, composto por cadeias lineares de ácido  $\beta$ -D-manurônico (M) e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico (G), cuja proporção e sequência determinam as propriedades físicas da matriz (Konwar et al., 2015). Sua habilidade de formar gel iônico na presença de cátions divalentes, especialmente  $\text{Ca}^{2+}$ , é a base para a preparo de diversas microesferas poliméricas que são amplamente utilizadas em diversos campos industriais, o que incluem materiais adsorventes (Sigdel et al., 2016).

Figura 1. Estrutura química dos monômeros e cadeia polimérica do Alginato



Fonte: Adaptado de Silva, F. L. et al. (2015).

As microesferas de alginato apresentam alta biocompatibilidade, biodegradabilidade, além de terem um custo de produção reduzido quando comparado a outros adsorventes convencionais como carvões ativados e peneiras moleculares, características essenciais quando se visa a sustentabilidade ambiental e econômica dos processos (Nidheesh; Singh, 2017). A estrutura tridimensional porosa dessas microesferas propicia elevada área superficial para interação com contaminantes, ao mesmo tempo em que facilita a manipulação e recuperação do adsorvente em processos práticos, superando as limitações das partículas finas ou dos hidrogéis planos (Lu et al., 2024).

O mecanismo de adsorção química ocorre principalmente por interação química dos grupos carboxílicos (-COO<sup>-</sup>) presentes no alginato com íons metálicos arsenicais na solução, formando complexos estáveis por meio de pontes de coordenação (Sigdel et al., 2016). Além disso, a estrutura porosa possibilita a difusão do contaminante para o interior da matriz, ampliando a capacidade de adsorção, não se limitando apenas a porosidade superficial da esfera (Konwar et al., 2015).

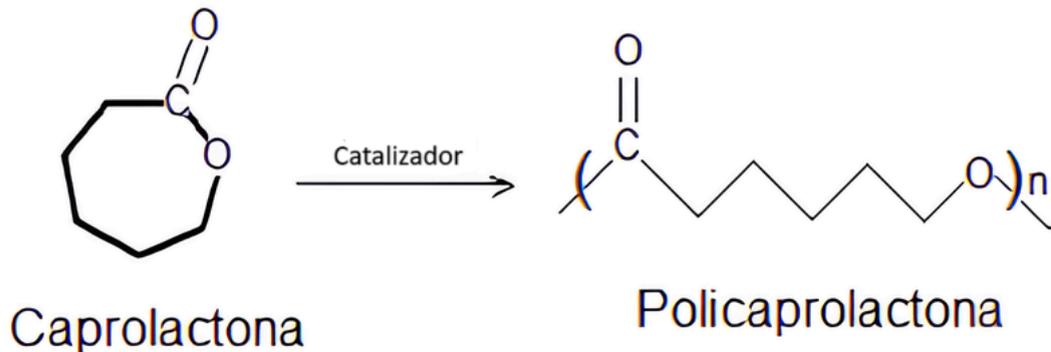
No entanto, quando usado isoladamente, o alginato possui certa fragilidade mecânica, suscetibilidade à lixiviação e redução da integridade da rede em condições de pH inferiores a 3 e superiores a 10 e temperaturas acima de 60°, o que limita seu uso em sistemas de tratamento de larga escala ou sob condições agressivas como um rejeito de mineração ou um ataque ácido buscando a lixiviação do contaminante (Liu, 2015; Nidheesh; Singh, 2017). Essas deficiências requerem estratégias de reforço estrutural para garantir a durabilidade e eficiência do adsorvente.

## **2.5. Polímero sintético poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL): estrutura e benefícios na composição híbrida**

O copolímero utilizado para superar as limitações estruturais do alginato foi a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), um poliéster alifático semicristalino, biodegradável e de cadeia linear, composto por unidades repetidas de  $\epsilon$ -caprolactona. A presença de grupos éster em sua estrutura confere flexibilidade e permite modificações químicas na cadeia polimérica. Sua temperatura de fusão em torno de 60 °C, associada à estabilidade térmica, torna-o adequado para aplicações em sistemas híbridos com biopolímeros, onde processos de secagem ou aquecimento controlado podem ser necessários (Lu et al., 2024).

O PCL é caracteristicamente hidrofóbica, o que favorece a formação de domínios segregados ao interagir com polímeros hidrofílicos, como o alginato, resultando em redes poliméricas mais compactas e resistentes (Araújo et al., 2021) (Figura 2). Essa interação promove aumento da resistência mecânica do hidrogel, reduz a taxa de inchamento por absorção de água e minimiza colapsos estruturais durante ciclos de secagem e reidratação, fatores essenciais para a integridade funcional das microesferas em ambientes aquosos.

Figura 2. Estrutura química da poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)



Fonte: Adaptado de Araújo, B. A. et al (2021).

Além disso, o PCL apresenta baixa taxa de degradação hidrolítica em pH neutro, aliada à biocompatibilidade, o que favorece sua aplicação em sistemas de tratamento ambiental, proporcionando elevada estabilidade e baixo risco de lixiviação de componentes poliméricos durante o uso (Lavayen et al., 2021). A incorporação do PCL nas microesferas de alginato reforça a integridade da matriz, melhorando a estabilidade dimensional das microesferas em meio aquoso e prolongando sua funcionalidade em processos de adsorção.

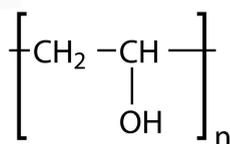
A combinação desses polímeros permite a fabricação de hidrogéis com propriedades físicas balanceadas, que conjugam a funcionalidade química do alginato, responsável pela capacidade de adsorção e interação com espécies contaminantes, com a durabilidade e resistência conferidas pelo PCL. Essa sinergia favorece a aplicação dos sistemas híbridos em processos contínuos e a recuperação eficiente do adsorvente, ampliando sua viabilidade para tratamentos ambientais (Konwar et al., 2015).

## 2.6. A utilização do Álcool Polivinílico como emulsificante

O álcool polivinílico (PVA) é um polímero solúvel em água, que apresenta boa estabilidade térmica, biocompatibilidade e tem como característica criar uma emulsão quando adicionado em água. Sua cadeia polimérica, rica em grupos

hidroxila, favorece a formação de ligações de hidrogênio com outros polímeros naturais, como o alginato, promovendo uma rede tridimensional mais coesa e flexível.

Figura 3. Estrutura química do Álcool Polivinílico (PVA)



Fonte: Shopequo (2025).

Em sistemas de hidrogel, o PVA atua como agente emulsificante e estabilizante, conferindo maior resistência mecânica e controlando a porosidade da estrutura final. Além disso, sua hidrofiliicidade facilita a interação com espécies iônicas na solução e contribuindo indiretamente para a eficiência da adsorção (Ozay et al., 2010; Lavayen et al., 2021).

Durante a preparo das microesferas, o PVA também desempenha papel fundamental na estabilização da emulsão formada pela dispersão da solução de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) em diclorometano em meio aquoso. Nesse processo, a presença do PVA promove a suspensão das gotas da fase orgânica no meio hidrofílico, reduzindo a tensão interfacial e dificultando a coalescência. Essa estabilização é essencial para garantir uma distribuição uniforme do PCL na matriz final evitando a formação de agregados hidrofóbicos.

Contudo, a intensa agitação e a elevada volatilidade do diclorometano favorecem a formação de espuma, e a capacidade do PVA de estabilizar interfaces pode inadvertidamente manter bolhas de ar aprisionadas na mistura. Como consequência, há um aumento na porosidade interna e superficial das microesferas, o que pode afetar tanto a difusividade de íons quanto a integridade estrutural da matriz, mas também promover um desejado aumento da área superficial da microesfera (Konwar et al., 2015; Lu et al., 2024).

## **2.7. Micropartículas magnéticas de óxido de ferro: preparo, estrutura e interação com o hidrogel**

As micropartículas de óxido de ferro obtidas por rotas sintéticas convencionais e ativadas termicamente em estufa exibem propriedades magnéticas estáveis, compatíveis com a matriz polimérica das microesferas. A estrutura cristalina do óxido de ferro confere resistência química e térmica, fatores essenciais para a durabilidade das partículas em ciclos sucessivos de adsorção e regeneração (Lavayen et al., 2021). Por estarem incorporadas na matriz do hidrogel, suas superfícies não interferem diretamente no processo de adsorção do arsênio, evitando efeitos indesejados sobre os sítios ativos do material adsorvente (Ozay et al., 2010).

Dessa forma, a utilização de micropartículas, em detrimento das nanopartículas, oferece vantagens significativas para a produção de microesferas magnéticas, como maior facilidade e segurança no processo de preparo, estabilidade magnética adequada e menor risco de contaminação por partículas dispersas. A combinação dessas características possibilita a fabricação de adsorventes funcionais e operacionais, aptos para o tratamento de águas contaminadas com arsênio em sistemas descontínuos e de fluxo controlado (Lu et al., 2024; Nidheesh; Singh, 2017).

## **2.8. Técnicas analíticas para caracterização dos materiais**

A caracterização dos hidrogéis híbridos e micropartículas magnéticas é necessária para compreender as propriedades estruturais e funcionais desses sistemas, especialmente quando voltados para a adsorção. A espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) é utilizada para a identificação e análise dos grupos funcionais presentes na estrutura dos compostos químicos que além das análises dos grupos funcionais presentes em um material possibilita a confirmação da incorporação e de possíveis interações químicas e alterações estruturais decorrentes da combinação dos materiais (Konwar et al., 2015; Lavayen et al., 2021).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a visualização da topografia superficial de compostos e materiais (Lavayen et al., 2021). A MEV possibilita observar a uniformidade, estrutura, relevos, fissuras e outros tipos de conformações presentes na superfície de diversos tipos de analitos. A análise morfológica contribui ainda para a otimização do processo de preparo, visto que adsorventes com distribuição irregular podem apresentar desempenho inferior e menor durabilidade em processos de tratamento ambiental.

A análise espectroscópica por UV-Vis em estado sólido é uma técnica complementar útil para investigar transições eletrônicas em materiais contendo óxidos metálicos, permitindo inferências sobre propriedades ópticas como a largura de banda proibida (bandgap), que pode estar relacionada à eficiência da interação com espécies químicas em solução (Chen et al., 2021). Em sistemas contendo partículas magnéticas, essa técnica pode fornecer informações relevantes sobre os efeitos da modificação da matriz polimérica nas propriedades ópticas do material.

Adicionalmente, o estudo de propriedades físico-químicas como o tamanho de partícula e o potencial zeta é fundamental na caracterização de materiais coloidais, especialmente em sistemas contendo nanopartículas ou micropartículas dispersas em meio líquido. O tamanho das partículas influencia diretamente propriedades como área superficial específica, reatividade e comportamento em sistemas heterogêneos, sendo um parâmetro crítico em aplicações que envolvem adsorção, catálise ou encapsulamento (Konwar et al., 2015). Já o potencial zeta está relacionado à estabilidade eletrocinética da suspensão, indicando o grau de repulsão entre partículas carregadas. Valores absolutos elevados de potencial zeta estão associados a sistemas mais estáveis, com menor tendência à aglomeração, o que é desejável para garantir boa dispersão, homogeneidade de incorporação em matrizes poliméricas e desempenho funcional consistente (Lavayen et al., 2021). A análise conjunta dessas propriedades permite prever o comportamento das partículas durante a preparo de materiais compósitos

Por fim, a avaliação da eficiência adsortiva de materiais pode ser realizada por meio da quantificação da concentração residual do contaminante após o processo de adsorção, utilizando-se métodos analíticos que envolvem reações

químicas específicas com os íons de interesse. Dentre esses, destacam-se as técnicas complexométricas e colorimétricas, amplamente empregadas em estudos ambientais e de caracterização funcional de adsorventes. A complexometria fundamenta-se na formação de complexos estáveis entre os íons metálicos em solução e agentes quelantes seletivos, permitindo a determinação precisa de espécies específicas, como íons de metais pesados ou semimetais em diferentes estados de oxidação (Nidheesh e Singh, 2017; Effting, 2017).

Por sua vez, a colorimetria utiliza reações químicas que produzem compostos cromóforos, como complexos coloridos, cuja intensidade de cor pode ser correlacionada à concentração do analito por espectrofotometria, segundo a Lei de Beer-Lambert. Ambas as técnicas compartilham a vantagem de sensibilidade e especificidade quando bem adaptadas ao sistema estudado, sendo úteis para detectar íons em baixas concentrações.

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1 Materiais**

Foram utilizados os seguintes reagentes: alginato de sódio (Dinâmica), poli(álcool vinílico) – PVA (Sigma-Aldrich), poli( $\epsilon$ -caprolactona) – PCL (Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico 98% ( $H_2SO_4$ ) (Sigma-Aldrich), cloreto de cálcio dihidratado ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , Neon), diclorometano (Vetec), hidróxido de amônio (Dinâmica), sulfato de ferro II heptaidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , Dinâmica), cloreto de ferro III hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) (Sigma-Aldrich), sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ , Dinâmica), molibdato de amônio (Vetec), hidrazina (Synth) e cloreto de arsênio (Sigma-Aldrich).

#### **3.2. Preparo e ativação das micropartículas de óxido de ferro**

As micropartículas magnéticas foram sintetizadas por coprecipitação em meio alcalino, utilizando 30 mL de soluções aquosas de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $Na_2SO_4$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH foi ajustado entre 9 e 10 com adição de  $NH_4OH$ . Toda a preparação foi conduzida sob agitação em agitador magnético. Adicionou-se água

ultrapura até pH neutro e o precipitado foi filtrado sob vácuo e ativado em estufa a 120 °C por 24 horas para melhorar a estabilidade das fases magnéticas (Lavayen et al., 2021).

### **3.3. Preparo das microesferas de hidrogel magnético**

A matriz foi preparada em três etapas, com uso contínuo do ultra agitador mecânico (Ultra-Turrax IKA T25 digital) a 12000 rpm para obtenção de uma suspensão homogênea e depois mantido em cerca de 5000 rpm para impedir a separação de fases durante o processo de obtenção das microesferas. Inicialmente, 50mL de solução de alginato de sódio a 2% (m/v) foram preparados em água. Em seguida, dispersaram-se as micropartículas de óxido de ferro na concentração de 0,1% (m/v), sob agitação intensa. Após essa dispersão, adicionaram-se 500 mg de PVA diretamente à mistura, permitindo sua completa dissolução sob agitação, sem necessidade de aquecimento (Lu et al., 2024).

O PCL foi dissolvido em 10mL de diclorometano e incorporado à suspensão nos sistemas formulados nas proporções de 1:4 e 1:2 em relação à massa de alginato, além de um sistema controle sem PCL onde também foram adicionados os 10mL de diclorometano. A emulsão foi formada pela agitação vigorosa da fase orgânica no meio aquoso contendo PVA.

As microesferas foram obtidas por gotejamento da suspensão obtida em solução aquosa de  $\text{CaCl}_2$  1,5% (m/v) sob agitação leve para manter a uniformidade das esferas. Após a formação, as microesferas obtidas foram lavadas com jatos de água destilada e secas em estufa a 60°C por 72h.

### **3.4. Análise da capacidade de adsorção das microesferas em tempos diferentes**

As amostras foram testadas em pH e temperatura constantes, com variação no tempo de contato: 30, 60, 120 e 180 minutos, em triplicata para cada sistema (sem PCL, com PCL 1:4 e 1:2). As microesferas foram separadas mecanicamente e a concentração residual de arsênio foi determinada por espectrofotometria UV-Vis,

utilizando o método colorimétrico de complexação com molibdato de amônio contendo hidrazina como redutor.

O método espectrofotométrico empregado neste trabalho baseia-se na formação de um complexo azul característico com As(V), que se oxida naturalmente do As(III), e o molibdato de amônio, seguido de redução com hidrazina em meio ácido, conforme descrito por Effting (2017) e Sigdel et al. (2016). Esse complexo, instável em longo prazo, exibe uma banda característica em 810 nm e exige que a leitura da absorbância seja feita imediatamente após o processo de complexação e redução, a fim de evitar degradação do sinal óptico.

Em seguida, procedeu-se à construção da curva de calibração, etapa indispensável para quantificação espectrofotométrica utilizando-se a Lei de Beer-Lambert. Foram preparadas soluções padrão de arsenito de sódio nas concentrações de 10, 30, 45, 50 e 60 mg·L<sup>-1</sup>, todas submetidas ao mesmo processo de complexação adotado nas amostras experimentais. A leitura das absorbâncias foi realizada no  $\lambda_{\text{máx}}$  845 nm, imediatamente após a reação, utilizando espectrofotômetro Kasuaki (modo solução).

### **3.5. Caracterização das microesferas**

A caracterização das microesferas magnéticas obtidas a partir de alginato, PVA, PCL e micropartículas de óxido de ferro ativadas foi fundamental para compreender as propriedades físico-químicas, estruturais, morfológicas e ópticas dos sistemas sintetizados. A adoção de múltiplas técnicas analíticas possibilitou uma avaliação completa da estrutura das esferas, com ênfase nas características que influenciam diretamente sua aplicação como adsorventes de espécies metálicas, como o arsênio (Liu et al., 2015; Nidheesh e Singh, 2017; Konwar et al., 2015).

As análises incluíram microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com leitura por ATR (Lavayen et al., 2021; Chen et al., 2021). A seguir, são descritas detalhadamente cada uma dessas etapas.

### 3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada com o objetivo de investigar a morfologia superficial das microesferas, bem como verificar a presença e a distribuição das micropartículas de óxido de ferro na matriz polimérica. Essa técnica permite a visualização de detalhes topográficos com elevada resolução e profundidade de campo, revelando texturas, poros, fissuras, rugosidades e eventuais aglomerados. Para uma análise mais completa, também foi realizada a MEV de microesferas seccionadas ao meio, a fim de observar a estrutura interna e avaliar a distribuição das micropartículas no interior da matriz. As imagens obtidas possibilitam avaliar a homogeneidade na formação das esferas, a influência do teor de PCL na microestrutura, e a qualidade do processo de emulsificação e reticulação.

Observações como presença de porosidade interconectada, aderência entre as fases e ausência de colapsos estruturais são indicativos importantes da integridade morfológica, que por sua vez está diretamente relacionada à eficiência de adsorção.

A caracterização morfológica das amostras foi realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Hitachi modelo TM4000Plus no laboratório LCPNano do Departamento de Física da UFMG, sendo as amostras previamente metalizadas no Departamento de Materiais do CEFET-MG.

### 3.5.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A identificação e monitoramento das interações químicas entre os componentes do hidrogel foram realizados por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21, acoplado a um acessório de leitura por ATR (Attenuated Total Reflectance).

A técnica ATR permite a análise direta das amostras sólidas, eliminando a necessidade de preparação de pastilhas com KBr, e garantindo maior fidelidade espectral ao estado real do material. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a

400  $\text{cm}^{-1}$ , possibilitando a detecção de bandas vibracionais atribuídas aos grupos funcionais dos biopolímeros constituintes.

### 3.5.3. Espectroscopia UV-Vis em Estado Sólido

Por fim, as micropartículas de óxido de ferro foram analisadas por espectroscopia UV-Vis em estado sólido, utilizando equipamento Shimadzu com acessório para leitura por reflectância difusa, apropriado para materiais opacos e não dissolvidos. Os espectros foram registrados na faixa de 200 a 800 nm. Essa técnica permite observar transições eletrônicas, principalmente em sistemas que contêm espécies metálicas ou semicondutoras, como as micropartículas de óxido de ferro utilizadas neste trabalho.

### 3.5.4. Tamanho de partícula e potencial zeta

Foi preparada uma suspensão aquosa das micropartículas de óxido de ferro previamente sintetizadas, utilizando-se água ultrapura para dispersão, sem adição de surfactantes ou modificadores. A suspensão foi analisada em equipamento Zetasizer ZTS1240 (Malvern Instruments), que permite a determinação do diâmetro hidrodinâmico médio das partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) e a medição do potencial zeta por mobilidade eletroforética. As análises foram realizadas em triplicata, sob temperatura controlada, com leitura do potencial zeta ajustada para pH 7, valor comumente utilizado para simular condições ambientais neutras, conforme práticas estabelecidas em estudos de caracterização de nanopartículas (Ozay et al., 2010; Liu et al., 2015).

A determinação do tamanho de partícula é fundamental para compreender o grau de dispersão e a eventual presença de aglomerados, uma vez que a eficiência de adsorção está frequentemente associada à razão superfície-volume das partículas, como descrito por Liu et al. (2015), que observaram melhor desempenho adsorptivo para partículas menores e com distribuição estreita de tamanhos. Já o potencial zeta, que expressa a magnitude da repulsão eletrostática entre partículas carregadas, está diretamente relacionado à estabilidade da suspensão. Valores mais distantes de zero indicam maior estabilidade coloidal, o que favorece a dispersão

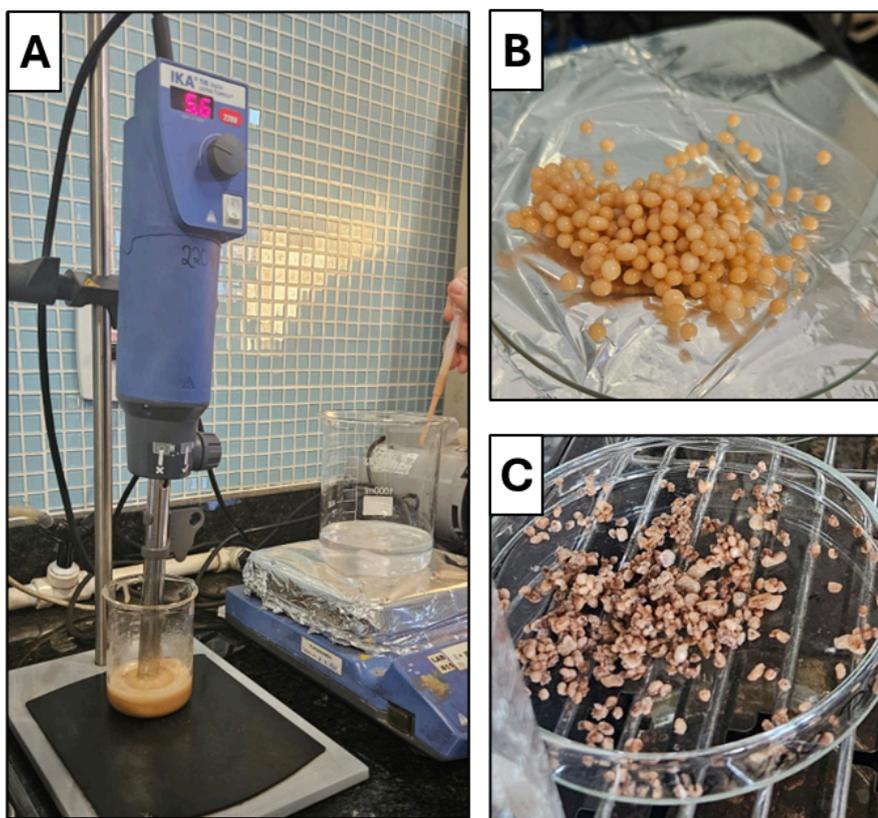
uniforme das micropartículas na matriz polimérica, como destacado por Sigdel et al. (2016).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização física e visual das microesferas

Foi possível preparar as microesferas magnéticas e porosas com sucesso com o emprego do método descrito. A Figura 4 ilustra as etapas seguidas para obtenção das microesferas.

Figura 4. Preparo das microesferas de alginato. **A:** Preparação da suspensão com auxílio do homogeneizador Ultra-Turrax, utilizando solução aquosa de alginato e PVA contendo 0,1% m/v de óxido de ferro e PCL solubilizado em clorofórmio, seguida do gotejamento da suspensão em solução de  $\text{CaCl}_2$ . **B:** Microesferas logo após o processo de lavagem. **C:** Microesferas após secagem em estufa.



Fonte: Elaboração própria

As diferenças visuais e estruturais são apresentadas na Figura 5, destacando a irregularidade dimensional do sistema 1:2, a homogeneidade da formulação 1:4 e a esfericidade do sistema controle.

Figura 5. Morfologia das microesferas de diferentes composições **A**: Microesferas de Alginato e PVA (branco) **B**: Microesferas de PCL:Alginato 1:2 **C**: Microesferas de PCL:Alginato 1:4



Fonte: Elaboração própria

As microesferas obtidas apresentaram morfologias distintas em função da proporção de PCL utilizada. Observou-se que o sistema contendo alginato e PVA, sem PCL, apresentou características morfológicas semelhantes às microesferas da formulação com PCL na proporção 1:2, apresentando maior heterogeneidade morfológica, microesferas menos regulares, diferenças perceptíveis de tamanho e superfície menos lisa. Já a formulação com PCL na proporção 1:4 exibiu características visuais mais homogêneas, com esfericidade elevada, distribuição de tamanho mais uniforme e rigidez aparente superior, aproximando-se da morfologia observada nas microesferas formadas apenas com alginato puro. Ressalta-se que PVA e diclorometano foram adicionados em quantidades iguais em todas as formulações, conforme detalhado na metodologia.

A presença reduzida de PCL na formulação 1:4 pode ter contribuído para uma melhor dispersão dos domínios hidrofóbicos na matriz aquosa, favorecendo a formação de microesferas com morfologia mais coesa e regular (Xu et al., 2022; Effting, 2017). Em contrapartida, a formulação 1:2 apresentou maior volume relativo da fase orgânica (diclorometano contendo PCL), o que pode ter resultado em

distribuição mais irregular do PCL na matriz polimérica. Esse comportamento, descrito na literatura para sistemas bifásicos com polímeros imiscíveis, pode afetar a uniformidade e a rigidez das microesferas (Lee; Mooney, 2012).

Embora não seja possível afirmar, com base apenas na inspeção visual, que as microesferas apresentam caráter híbrido perfeito ou que a emulsificação tenha sido estável ou instável, as diferenças morfológicas observadas indicam que as proporções de PCL influenciam a formação e estrutura das microesferas, e consequentemente a emulsão formada por esses compostos.

As microesferas do sistema controle, apesar de apresentarem rigidez inferior, exibiram alta esfericidade e uniformidade dimensional. Essa morfologia é atribuída à predominância da matriz de alginato com PVA, cuja reticulação iônica é bem compreendida e já associada à formação de esferas regulares (Sigdel et al., 2016; Konwar et al., 2015). A ausência de colapsos estruturais visíveis, esferas rompidas, mesmo nas formulações com maior teor de PCL, sugere que a estrutura manteve sua integridade durante a secagem.

As diferenças visuais e estruturais são apresentadas na Figura 5, destacando a irregularidade dimensional do sistema 1:2, a homogeneidade da formulação 1:4 e a esfericidade do sistema controle.

Ressalta-se que as quantidades de diclorometano e PVA foram mantidas constantes em todos os sistemas para se limitar os graus de liberdade do experimento, reforçando que as diferenças observadas se relacionam à proporção de PCL na formulação. A análise visual sugere que o aumento da proporção de PCL pode impactar a morfologia das microesferas, embora estudos complementares sejam necessários para confirmar os efeitos na estabilidade da emulsão e propriedades estruturais.

#### **4.2. Formação das microesferas**

Durante a preparo das microesferas, o PVA também desempenha papel fundamental na estabilização da emulsão formada pela dispersão da solução de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) em diclorometano em meio aquoso. Nesse processo, a

presença do PVA promove a suspensão das gotas da fase orgânica no meio hidrofílico, reduzindo a tensão interfacial e dificultando a coalescência. Essa estabilização é essencial para garantir uma distribuição uniforme do PCL na matriz final evitando a formação de agregados hidrofóbicos.

Contudo, a intensa agitação e a elevada volatilidade do diclorometano favorecem a formação de espuma, e a capacidade do PVA de estabilizar interfaces pode inadvertidamente manter bolhas de ar aprisionadas na mistura. Como consequência, há um aumento na porosidade interna e superficial das microesferas, o que pode afetar tanto a difusividade de íons quanto a integridade estrutural da matriz, mas também promover um desejado aumento da área superficial da microesfera (Konwar et al., 2015; Lu et al., 2024).

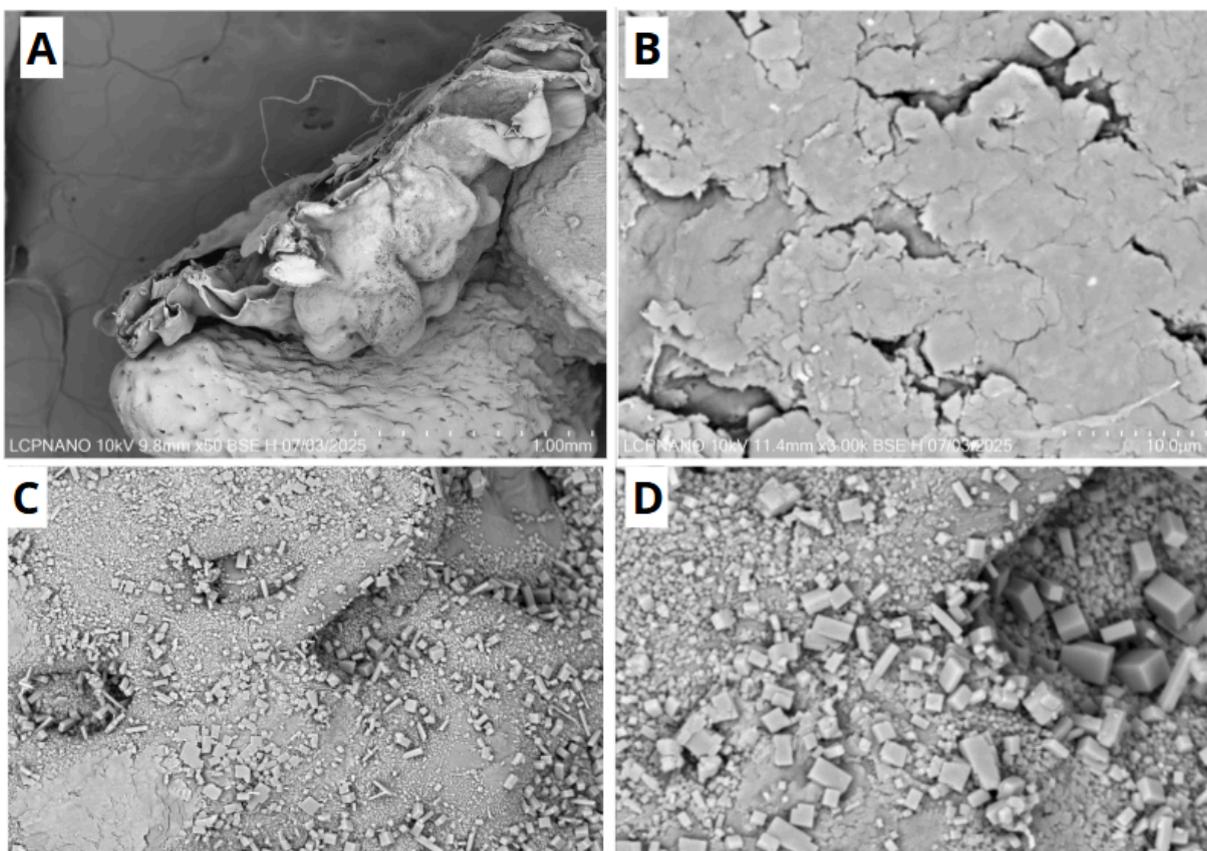
A interação do PVA com o alginato é amplamente favorecida pela afinidade entre seus grupos hidroxila, que estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos carboxílicos e hidroxílicos do biopolímero natural. Embora sua interação direta com o PCL seja limitada devido ao caráter hidrofóbico deste último, o PVA exerce um papel fundamental na estabilização e dispersão da suspensão de PCL solubilizada em diclorometano no meio aquoso. Esse comportamento resulta em microestruturas mais homogêneas e reprodutíveis, reduzindo a formação de domínios isolados de PCL e contribuindo para uma melhor integração entre as fases poliméricas (Lu et al., 2024; Ozay et al., 2010).

Essa dispersão controlada também influencia positivamente a estabilidade dimensional das microesferas em meio aquoso. Apesar da hidrofilicidade do PVA favorecer a absorção de água, a presença bem dispersa do PCL ajuda a contrabalançar esse efeito ao introduzir uma fase hidrofóbica de reforço. Dessa forma, o PVA não apenas contribui com a formação da rede polimérica e a coesão estrutural da microesfera, como também atua como mediador da interação entre o alginato e o PCL, permitindo a obtenção de hidrogéis com características físico-químicas ajustáveis, além de microesferas mais homogêneas entre si (Konwar et al., 2015; Lu et al., 2024).

### 4.3. Morfologia das microesferas pela análise de MEV

Na Figura 6 pode-se visualizar as imagens de microscopia de varredura eletrônica para o sistema sem PCL em diferentes ampliações incluindo uma imagem seccionada para visualização do seu interior

Figura 6. MEV das microesferas sem a adição de PCL **A:** Microesfera seccionada com um aumento de 50x. **B:** Morfologia externa da esfera com um aumento de 3000x. **C:** Morfologia externa de outra esfera com um aumento de 3000x. **D:** Morfologia externa ampla com um aumento de 1000x.



Fonte: Elaboração própria

A partir das imagens do MEV pode-se perceber que as microesferas detêm uma superfície altamente rugosa, caracterizada por dobras, relevos e depressões distribuídas de maneira heterogênea. Essa superfície irregular confere às esferas um aspecto lobulado, atribuído à presença da estrutura do polímero poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Também são visíveis estruturas com morfologia cúbica

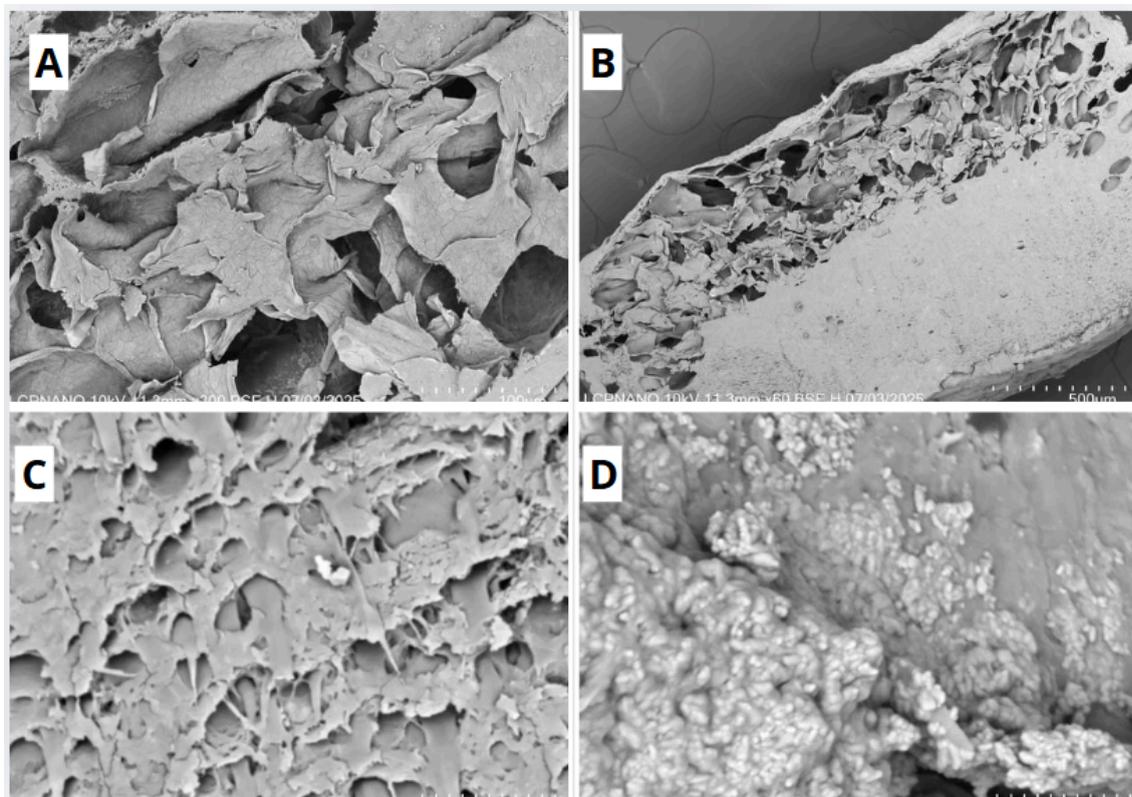
aderidas à superfície das esferas, distribuídas de modo isolado e não contínuo que devem-se a cristais de NaCl. Os cristais foram confirmados pela técnica de EDS que indicou a presença de sódio e cloro nas estruturas cúbicas. Esses cristais formaram-se em decorrência do excesso de cloreto proveniente do cloreto de cálcio utilizado como agente reticulante e do sódio oriundo do alginato denotando que a lavagem adotada não foi o suficiente para se remover a solução, o que interfere também no teste de adsorção subsequente devido ao excesso de íons.

Além disso, na superfície das microesferas é possível distinguir uma região lisa, atribuída à matriz de alginato, e uma região rugosa, relacionada à presença do PCL. Essa diferenciação morfológica evidencia a heterogeneidade na composição superficial, refletindo a distribuição dos componentes poliméricos.

A micrografia obtida em seção transversal revela a presença de cavidades internas e bolsões de ar, indicando uma estrutura porosa com distribuição não uniforme. A combinação de superfície externa rugosa e porosidade interna pode favorecer a atuação do material como adsorvente, uma vez que amplia a área superficial disponível para interação com espécies em solução e possibilita maior penetração de fluidos através da matriz. Essas características morfológicas observadas no sistema branco serão utilizadas como referência para comparação com as demais formulações.

Em seguida, na Figura 7 abaixo pode-se visualizar as microscopias de varredura eletrônica para o sistema 1:4 em diferentes ampliações e uma seccionada para visualização do seu interior

Figura 7. MEV Microesferas com uma parte de PCL para 4 de Alginato (1:4) **A:** Microesfera seccionada com um aumento de 3000x com foco nos alvéolos internos. **B:** Morfologia da microesfera seccionada 50x. **C:** Morfologia interna com um aumento de 1000x. **D:** Morfologia externa ampla com um aumento de 1000x.



Fonte: Elaboração própria

Como visto nas imagens, as esferas mantêm a superfície externa caracterizada por alto grau de rugosidade, presença de relevos acentuados, múltiplos lóbulos e fragmentações superficiais. Essa estrutura rugosa e multilobulada é mais pronunciada em relação ao sistema branco, evidenciando uma alteração expressiva na organização superficial da matriz com a variação composicional.

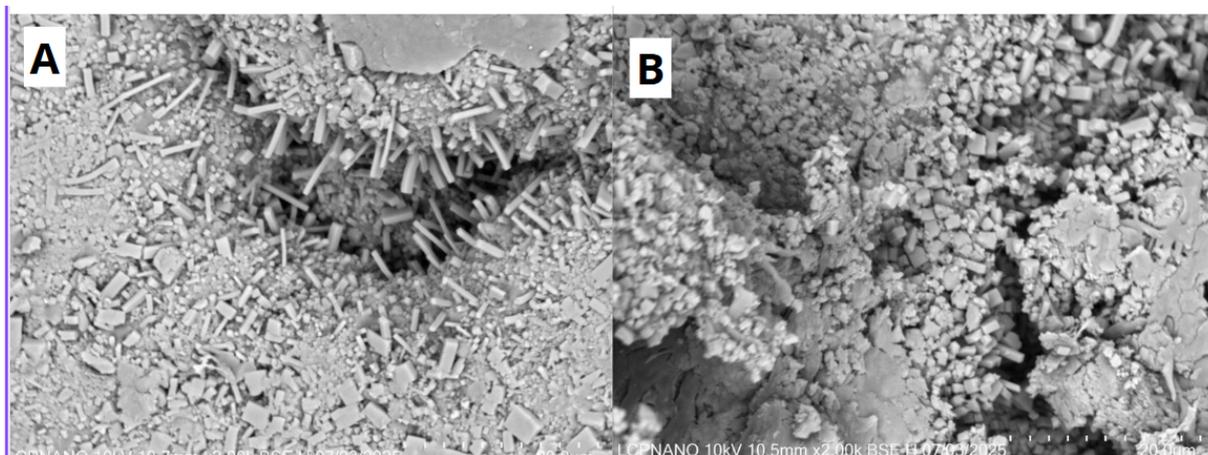
Além da rugosidade e lobulação, observa-se uma morfologia intensamente folheada na superfície, com sobreposição de lâminas irregulares e descontinuidades topográficas em diferentes planos. Destaca-se que, diferentemente do sistema branco, não foram observadas estruturas com morfologia cúbica sobre a superfície das partículas nesta formulação.

A imagem em seção transversal na Figura 7 revela uma estrutura interna altamente porosa, com a presença de poros de diferentes tamanhos e bolsões de ar distribuídos de maneira assimétrica ao longo do interior das esferas. Identifica-se, ainda, a presença de zonas morfológicamente distintas: uma camada periférica mais aberta, com folheamento visível e baixa coesão estrutural, e uma região interna mais compacta, mas ainda com porosidade evidente. Essa organização interna confere ao material uma porosidade hierárquica, com a presença de macroporos interligados a partir de zonas laminadas, o que contribui para a complexidade estrutural geral, além disso, pode indicar uma migração dos polímeros durante a reticulação formando uma camada de alginato e uma camada de PCL.

A presença de superfície multilobulada, folheamento externo e porosidade interna distribuída em diferentes níveis pode influenciar diretamente o comportamento físico da matriz, favorecendo a exposição de áreas superficiais e a difusão de espécies em meio líquido. A ausência das estruturas cúbicas observadas no sistema branco também representa uma diferença relevante na organização morfológica dessa formulação. As características estruturais observadas no sistema 1:4 serão comparadas às demais formulações a fim de avaliar a influência da composição sobre a morfologia final das microesferas.

Por fim, na Figura 8 pode-se visualizar as microscopias de varredura eletrônica para o sistema 1:2 em diferentes ampliações e uma seccionada para visualização do seu interior

Figura 8. MEV Microesferas com uma parte de PCL para duas de Alginato (1:2) **A**: Estrutura e morfologia externa das microesferas 2000x. **B**: Morfologia da microesfera seccionada com migração de polímeros 2000x.



Fonte: Elaboração própria

As imagens mostram a superfície com contornos bem definidos, e exibem superfície rugosa, porém com menor abundância de lobulações e folheamentos em comparação ao sistema 1:4. A superfície apresenta sulcos mais profundos, embora menos numerosos, o que indica uma distribuição menos heterogênea das irregularidades externas.

Um aspecto marcante nesta formulação é a presença expressiva de estruturas bastonadas com morfologia prismática alongada, distribuídas ao longo de toda a superfície das microesferas. Tais estruturas diferem morfologicamente tanto das estruturas cúbicas observadas no sistema branco mais simétricas e isoladas quanto da completa ausência de tais formações no sistema 1:4. No sistema 1:2, essas estruturas bastonadas foram observadas em grande quantidade, tanto na superfície externa quanto no interior das microesferas, sendo claramente visíveis também nas imagens em corte transversal.

A seção transversal revela uma matriz interna mais compacta, com menor separação entre camadas ou regiões estruturais. No entanto, ainda é possível observar a presença de bolsões de ar e poros internos distribuídos de forma não uniforme. A quantidade de estruturas bastonadas observada internamente é

significativamente maior que nos demais sistemas, com dispersão abundante entre os domínios internos da matriz.

A menor ocorrência de folheamento e a estrutura interna mais condensada sugerem uma morfologia globalmente mais compacta, porém ainda porosa, com vias de acesso parcialmente preservadas. A presença maciça das estruturas prismáticas em ambos os domínios interno e externo constitui a principal característica distintiva do sistema 1:2, reforçando a diferença morfológica em relação às demais formulações analisadas.

#### **4.4. Caracterização e discussão das micropartículas magnéticas**

As micropartículas magnéticas de óxido de ferro sintetizadas por coprecipitação e ativadas em estufa a 120 °C por 24 horas mostraram-se fundamentais para a funcionalidade das microesferas como adsorventes de arsênio. A ativação contribuiu para a estabilização estrutural e magnética das partículas, garantindo sua integridade durante a preparação das microesferas e ensaios (Lavayen et al., 2021; Liu et al., 2015).

A dispersão homogênea das micropartículas na matriz polimérica, não pode ser confirmada pelo MEV, se limitando a apenas uma inspeção visual, uma dispersão homogênea assegura o acesso dos sítios ativos de ferro para interação com íons metálicos, essencial para a adsorção eficiente do arsênio (Konwar et al., 2015; Ozay et al., 2010). Além disso, as micropartículas conferem às microesferas a propriedade de serem magneticamente recuperáveis, facilitando sua separação do meio após a adsorção (Chen et al., 2021).

As micropartículas de óxido de ferro apresentaram tamanho médio de 1256 nm, indicando possível aglomeração e baixa uniformidade na dispersão coloidal. Embora acima da faixa nanométrica, esse tamanho ainda pode ser compatível com aplicações em adsorção, especialmente se a morfologia favorecer uma área superficial efetiva (Sigdel et al., 2016). O potencial zeta de +2,4 mV sugere baixa estabilidade eletrostática em suspensão, com tendência à aglomeração, o que pode comprometer a eficiência do sistema isoladamente. No entanto, quando incorporadas à matriz de alginato, essas partículas são fisicamente estabilizadas,

reduzindo o risco de sedimentação (Chen et al., 2021). A carga superficial levemente positiva pode favorecer a adsorção de espécies aniônicas, como o arsenato, por interações eletrostáticas (Nidheesh; Singh, 2017; Lu et al., 2024).. Diferentemente de nanopartículas, as micropartículas magnéticas de óxido de ferro utilizadas neste trabalho apresentam tamanho médio na faixa micrométrica, obtidas por processos de preparo que envolveram a coprecipitação de partículas de óxido de ferro magnéticas e a ativação magnética destas em estufa (Lavayen et al., 2021). A microestrutura dessas partículas pode conferir propriedades magnéticas adequadas para manipulação e recuperação facilitada, sem as complicações relacionadas à estabilidade coloidal das nanopartículas.

As micropartículas foram incorporadas na matriz polimérica do hidrogel por meio da dispersão em solução antes da reticulação iônica do alginato e da adição de PCL, resultando em microesferas homogêneas com as partículas encapsuladas. Essa incorporação interfere na estrutura do polímero ao promover ligações físicas e interações de van der Waals entre as superfícies das partículas e as cadeias poliméricas, aumentando a densidade da rede e alterando propriedades mecânicas. (Ozay et al., 2010).

Embora a superfície das micropartículas de óxido de ferro magnéticas fiquem encapsuladas no interior do hidrogel, impedindo a interação direta com os íons arsenicais diretamente em solução, mas não as impede de interagir com os íons arsênio que adentrem na estrutura porosa das microesferas (Liu et al., 2015; Lavayen et al., 2021).

A escolha pelas micropartículas de óxido de ferro como componente magnético no sistema adsorvente fundamenta-se em critérios técnicos e operacionais que favorecem sua aplicação prática. Comparadas às nanopartículas, as micropartículas são sintetizadas por métodos mais simples, menos restritos e mais econômicos, o que reduz a complexidade do processo (Nidheesh; Singh, 2017). Além disso, apresentam menor tendência à agregação coloidal e dispersão indesejada em meios aquosos, garantindo maior estabilidade física e segurança ambiental durante o manuseio e recuperação do material.

Para comprovar qualitativamente a propriedade magnética das microesferas, foi realizado um teste simples: uma pequena quantidade das microesferas secas foi colocada em recipiente transparente, e um ímã de ferro foi aproximado da lateral externa. As microesferas foram atraídas rapidamente para o lado do ímã, evidenciando a presença e funcionalidade das micropartículas magnéticas incorporadas. Exemplificação do experimento qualitativo encontra-se na Figura 9 abaixo.

Figura 9. Microesferas aderidas a um ímã relativamente fraco após adsorção



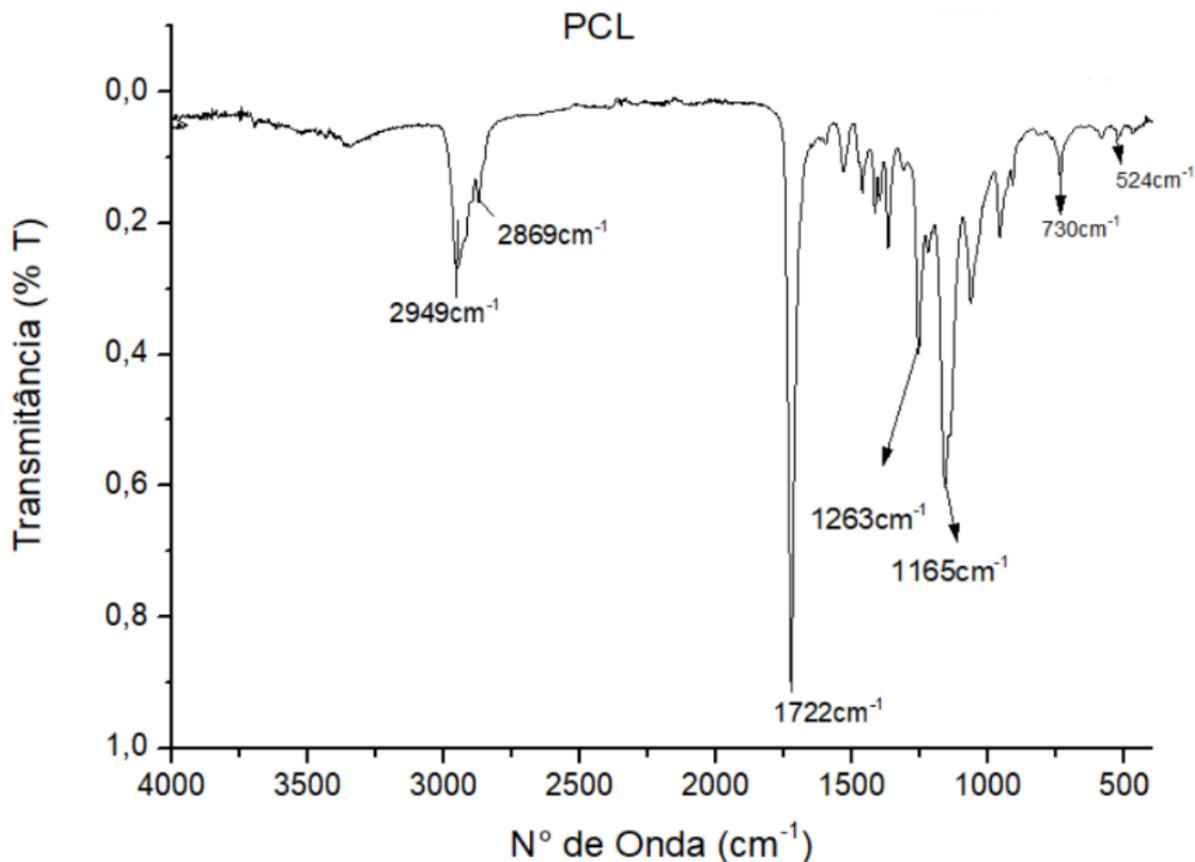
Fonte: Elaboração própria.

Essa propriedade é crucial para aplicações práticas propostas, visto que permite a recuperação simples das microesferas após o processo de adsorção adicionando-se um campo magnético externo, aumentando a viabilidade tecnológica do sistema.

#### 4.5. Análise química e interações pela FTIR

A Figura 10 apresenta o espectro FTIR do poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), utilizado como padrão para comparação com os sistemas híbridos sintetizados.

Figura 10. FTIR PCL



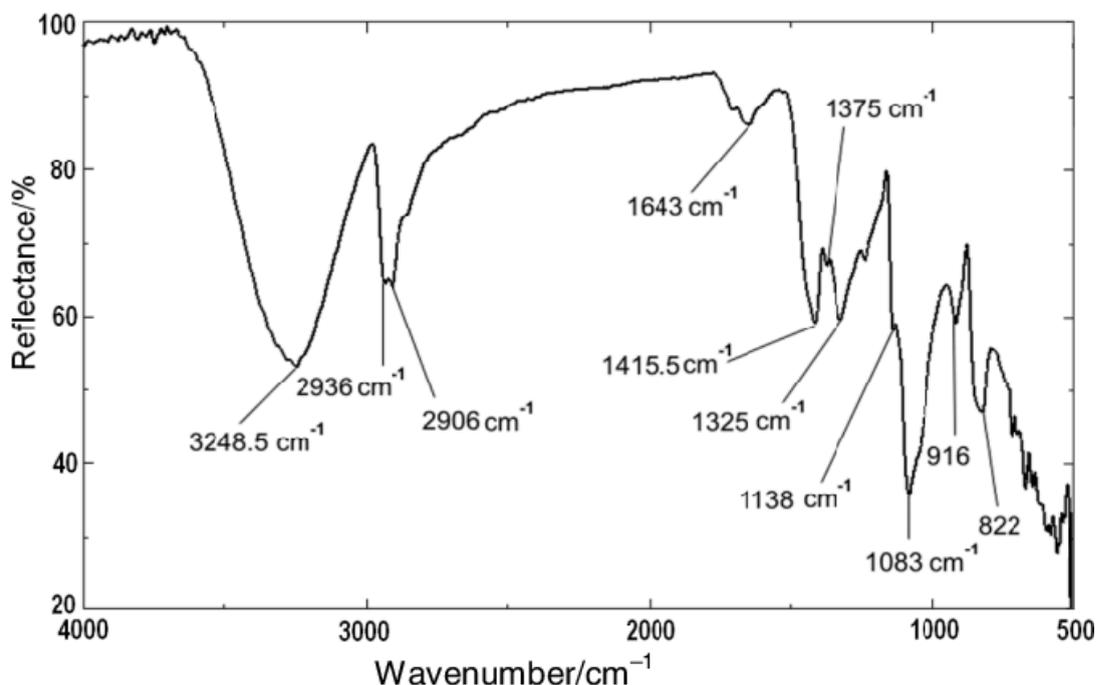
Fonte: Elaboração própria.

O espectro evidencia as bandas típicas do PCL, com destaque para o estiramento do grupo carbonila (C=O) em aproximadamente  $1722\text{cm}^{-1}$ , representando a principal assinatura vibracional da estrutura poliéster. A intensidade e nitidez dessa banda indicam alta pureza e organização local da cadeia polimérica. As bandas próximas a  $2949\text{cm}^{-1}$  e  $2869\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), refletindo a natureza alifática da cadeia principal. Adicionalmente, as bandas em aproximadamente  $1263\text{cm}^{-1}$  e  $1165\text{cm}^{-1}$  estão associadas aos modos de deformação da ligação éster (C–O e C–C)

simétrico e assimétrico respectivamente e, por fim, em  $730\text{cm}^{-1}$  a  $524\text{cm}^{-1}$  puderam ser observadas as repetições das ligações C-H confirmando a presença da repetição estrutural esperada para o PCL.

Em seguida, a Figura 11 abaixo apresenta o espectro de referência do álcool polivinílico (PVA), adaptado de Chen et al. (2011), utilizado como base para avaliação da sua presença e interação nos sistemas híbridos.

Figura 11. FTIR PVA



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2011).

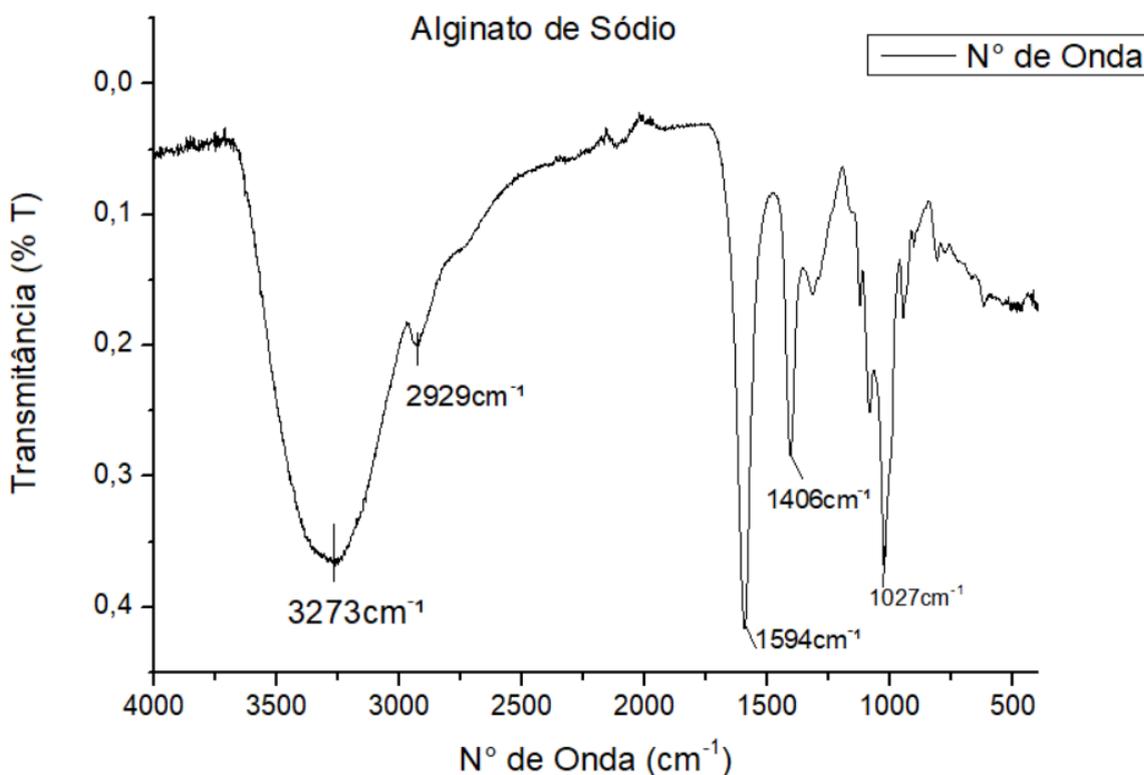
O espectro apresenta uma banda larga entre  $3200$  e  $3400\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do grupo hidroxila ( $-\text{OH}$ ), altamente influenciado por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A largura desta banda, característica de materiais hidrofílicos, pode variar conforme a cristalinidade do polímero ou sua interação com outros constituintes. O sinal de estiramento C-H em  $2930\text{cm}^{-1}$  reforça a estrutura alifática do PVA.

As bandas localizadas entre  $1420\text{cm}^{-1}$  e  $1090\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento de C–O e às deformações angulares de OH e CH, marcando a presença da função álcool primária do PVA. A banda próxima de  $840\text{cm}^{-1}$ , embora discreta, pode ser relacionada ao modo de torção da cadeia polimérica, especialmente em materiais com algum grau de cristalização parcial.

O PVA, por conter grupos hidroxila livres, é altamente compatível com polímeros aniônicos como o alginato de sódio. Assim, o padrão espectral aqui apresentado foi utilizado para avaliar deslocamentos e alterações na largura de banda que possam indicar formação de interações físicas com os outros componentes da matriz, em especial com os grupos carboxílicos do alginato.

O espectro de referência do alginato de sódio em pó é apresentado na Figura, e foi utilizado como modelo para identificação das principais bandas funcionais do biopolímero.

Figura 12. FTIR Alginato de sódio



Fonte: Elaboração própria.

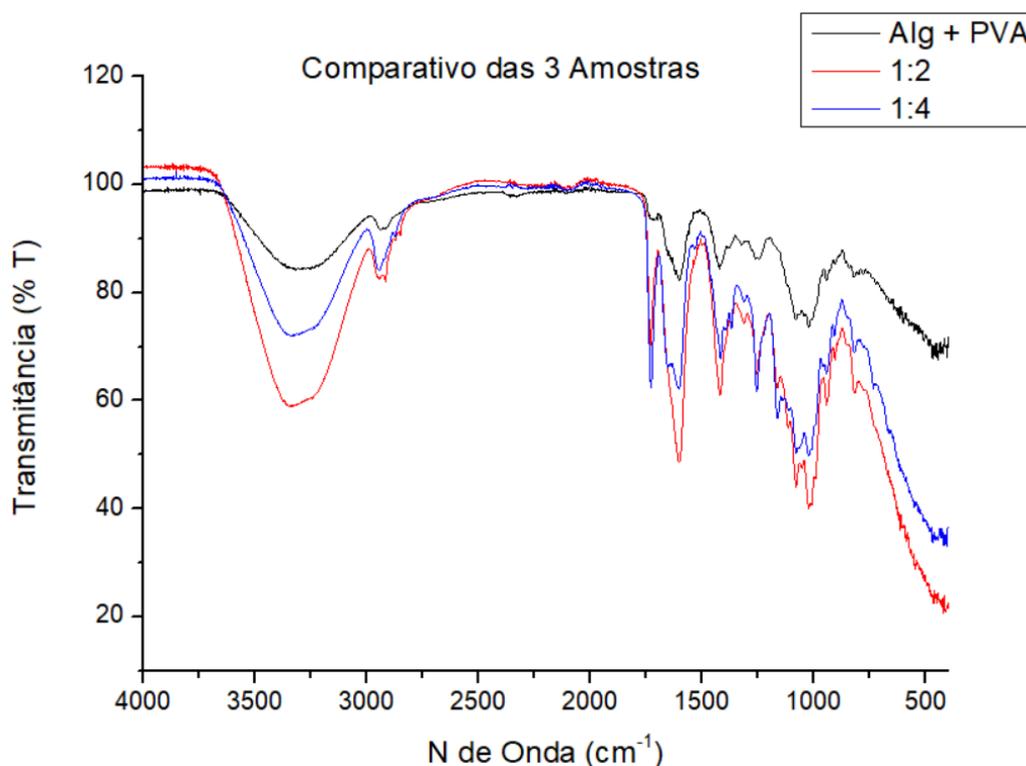
A banda larga centrada em  $3373\text{cm}^{-1}$  representa o estiramento de O–H decorrente dos grupos funcionais das carboxilas do alginato. O estiramento C–H alifático aparece em  $2929\text{cm}^{-1}$  com menor intensidade. As bandas mais significativas para a identificação da estrutura do alginato estão localizadas em  $1594\text{cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico do grupo carboxilato  $\text{COO}^-$ ) e  $1406\text{cm}^{-1}$  (estiramento simétrico do mesmo grupo), essenciais para a caracterização da sua natureza aniônica.

Bandas adicionais em  $1297\text{cm}^{-1}$ ,  $1027\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de C–O e C–O–C presentes nas unidades manurônicas e gulurônicas constituintes da cadeia do alginato. Essas bandas são sensíveis ao ambiente químico e à reticulação iônica com  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo úteis para confirmar a estrutura reticulada nas formulações de microesferas.

A análise comparativa com os espectros das amostras híbridas permite verificar a preservação da estrutura do alginato após a reticulação com cloreto de cálcio, bem como possíveis interações com o PVA e com o PCL por meio de variações nas bandas de  $\text{COO}^-$  e OH.

A análise vibracional na região do infravermelho das microesferas do branco indicou interação do tipo ligação de hidrogênio entre o alginato e o PVA devido ao deslocamento da banda referente ao estiramento O-H centrada em  $3268\text{cm}^{-1}$  para o alginato livre para  $3324\text{cm}^{-1}$  no FTIR do branco. Em adição, as bandas em  $1595\text{cm}^{-1}$  e  $1406\text{cm}^{-1}$  referentes respectivamente aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato deslocaram-se para  $1599\text{cm}^{-1}$  e  $1418\text{cm}^{-1}$ . Na Figura 14 a seguir será apresentada a sobreposição dos infravermelhos dos 3 tipos de esferas para que seja visualizada as diferenças dos FTIRs.

Figura 14. FTIR das microesferas das 3 composições para um comparativo na diferença entre as bandas



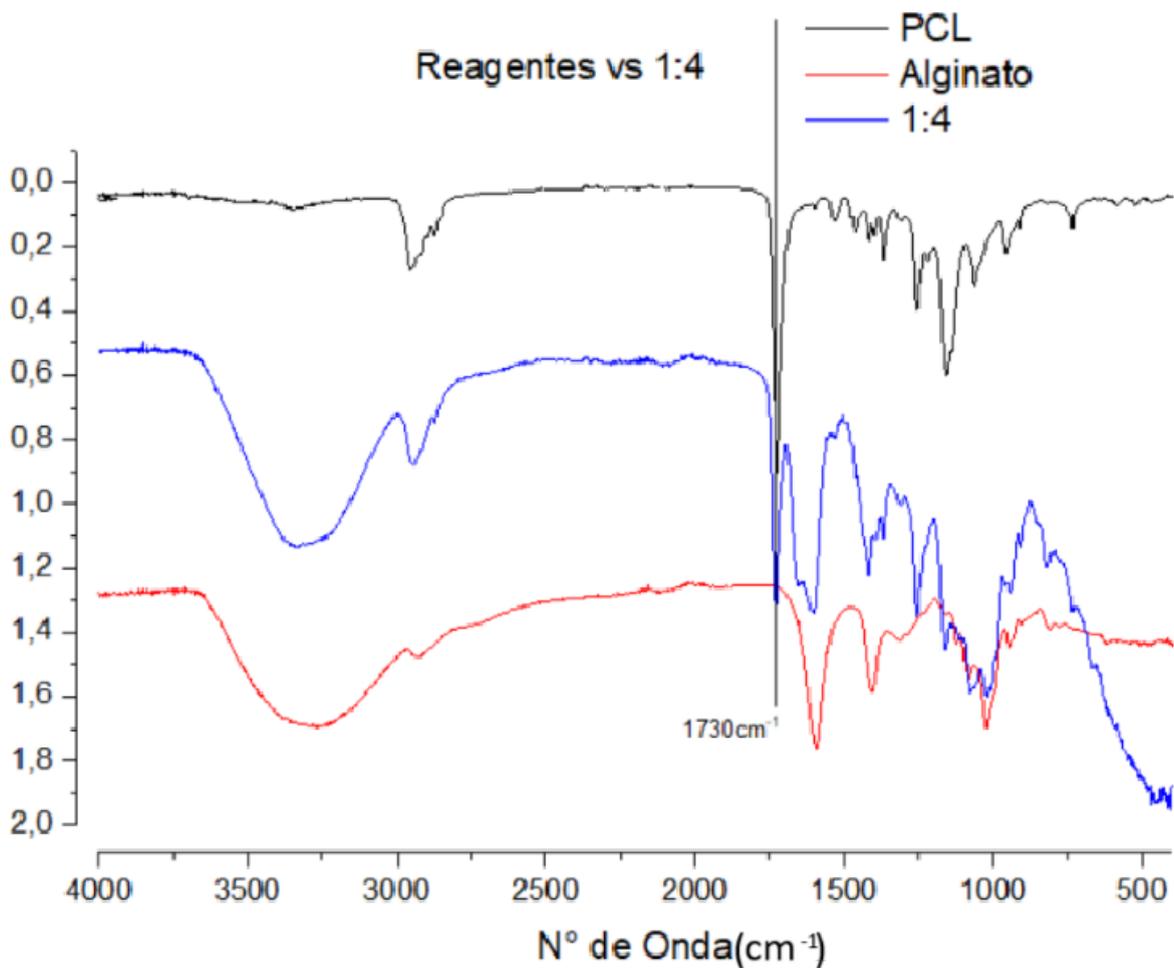
Fonte: Elaboração própria

A análise vibracional na região do infravermelho (FTIR) confirmou a presença do poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) nas amostras híbridas com proporções 1:4 e 1:2, por meio da identificação de bandas características deste polímero. A principal evidência espectral foi a banda intensa em aproximadamente  $1730\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento axial do grupo carbonila (C=O) presente na estrutura éster do PCL. Observou-se um leve deslocamento dessa banda em relação ao espectro do PCL puro, em que a carbonila aparece em torno de  $1724\text{cm}^{-1}$ , o que pode indicar uma interação intermolecular entre os grupos C=O do PCL e as hidroxilas presentes nas cadeias do alginato e/ou do PVA, por meio de ligações de hidrogênio.

Além disso, foi detectada uma banda em  $1161\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento simétrico das ligações C–O–C do grupo éster, também típica do PCL. A presença simultânea dessas bandas, corrobora a incorporação do PCL nas formulações e sugere um grau de interação com os demais componentes da matriz polimérica, o

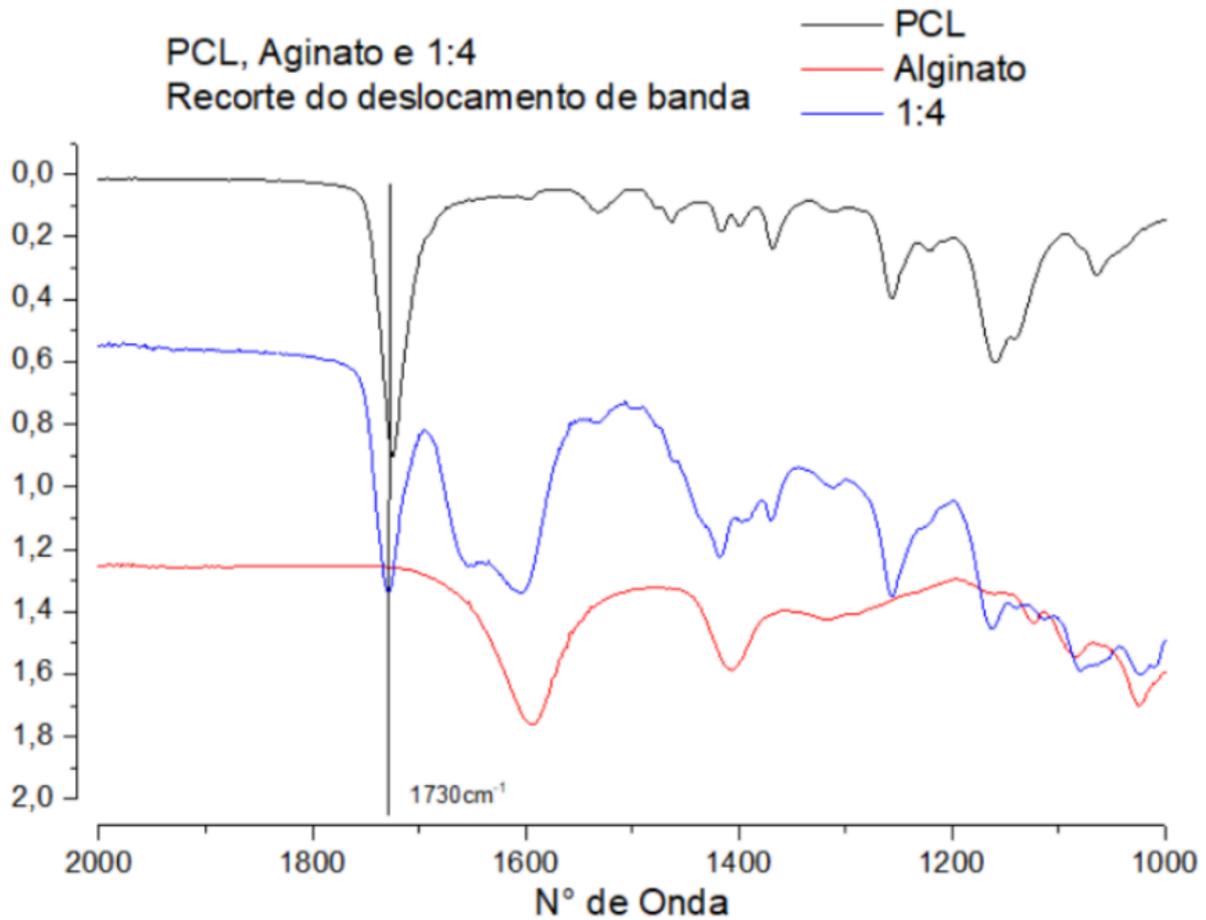
que pode influenciar tanto as propriedades físico-químicas quanto a estabilidade morfológica das microesferas. Na Figura 15, observa-se o espectro da amostra híbrida comparado aos das matrizes puras, evidenciando o deslocamento da banda da carbonila como indicativo direto dessa interação e na Figura 16 um recorte entre  $1000\text{cm}^{-1}$  e  $2000\text{cm}^{-1}$  para auxiliar na visualização da evidência

Figura 15. Espectro da microesfera 1:4 em comparação com os espectros dos polímeros reagentes



Fonte: Elaboração própria

Figura 16. Recorte ampliado dos espectros

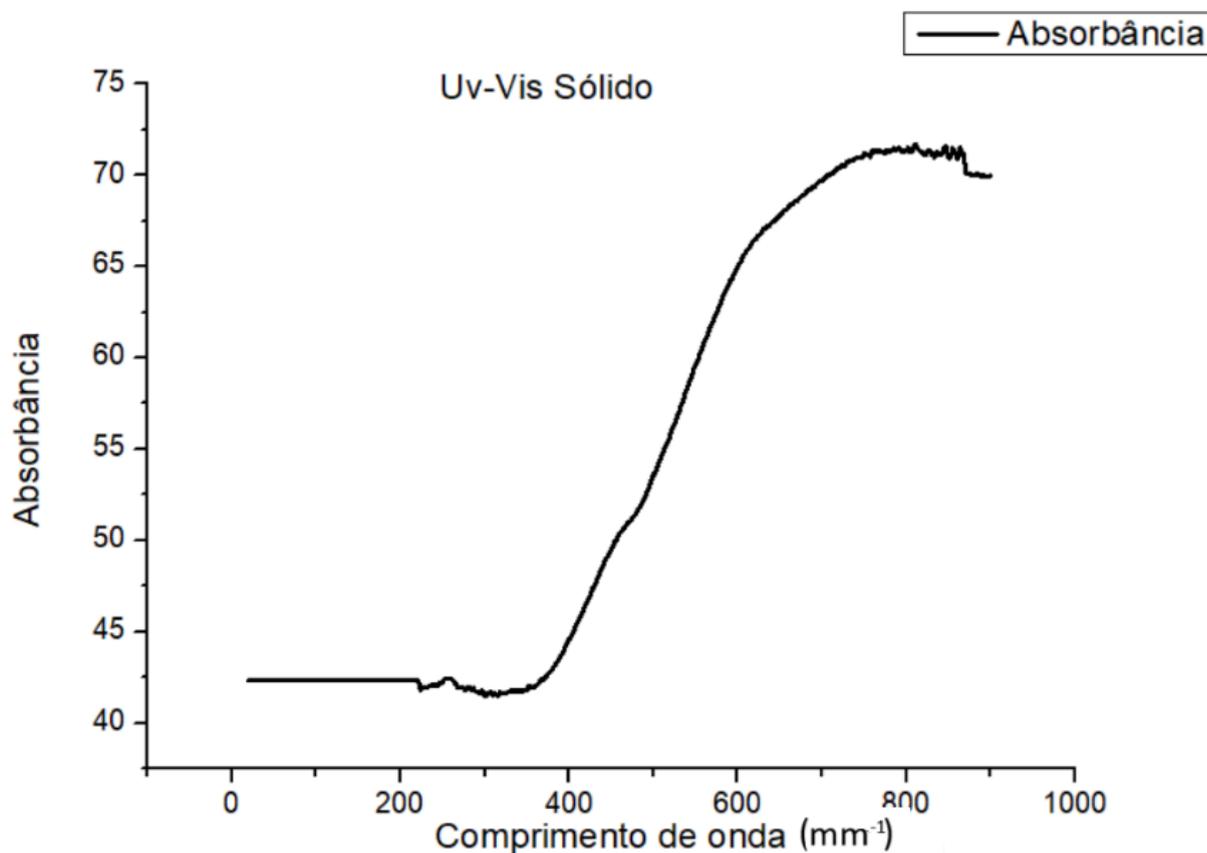


Fonte: Elaboração própria

#### 4.6. Espectroscopia UV-Vis em estado sólido

A caracterização óptica das micropartículas de óxido de ferro sintetizadas foi conduzida por meio de espectroscopia UV-Vis em estado sólido, com o objetivo de investigar a natureza eletrônica do material e estimar seu bandgap. O da Figura 17 espectro obtido apresenta inicialmente uma região de baixa absorbância e crescimento retilíneo discreto, indicando uma zona de transparência parcial típica de materiais semicondutores com banda proibida relativamente estreita.

Figura 17. Espectro de absorvância UV-Vis no estado sólido das micropartículas de óxido de ferro.



Fonte: Elaboração própria

Observa-se no espectro uma banda larga de absorvância com perfil suavemente arredondado (tipo sino), sem máximo extremamente definido, o que é consistente com a sobreposição de transições eletrônicas de baixa intensidade associadas a centros contendo ferro em diferentes estados de oxidação. Em óxidos de ferro medidos em estado sólido, transições eletrônicas envolvendo níveis d de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> podem gerar esse contorno espectral quando a simetria local está parcialmente quebrada, tornando tais transições fracamente permitidas e detectáveis em UV-Vis difuso ou transmitância em pastilha (Sigdel et al., 2016; Chen et al., 2021).

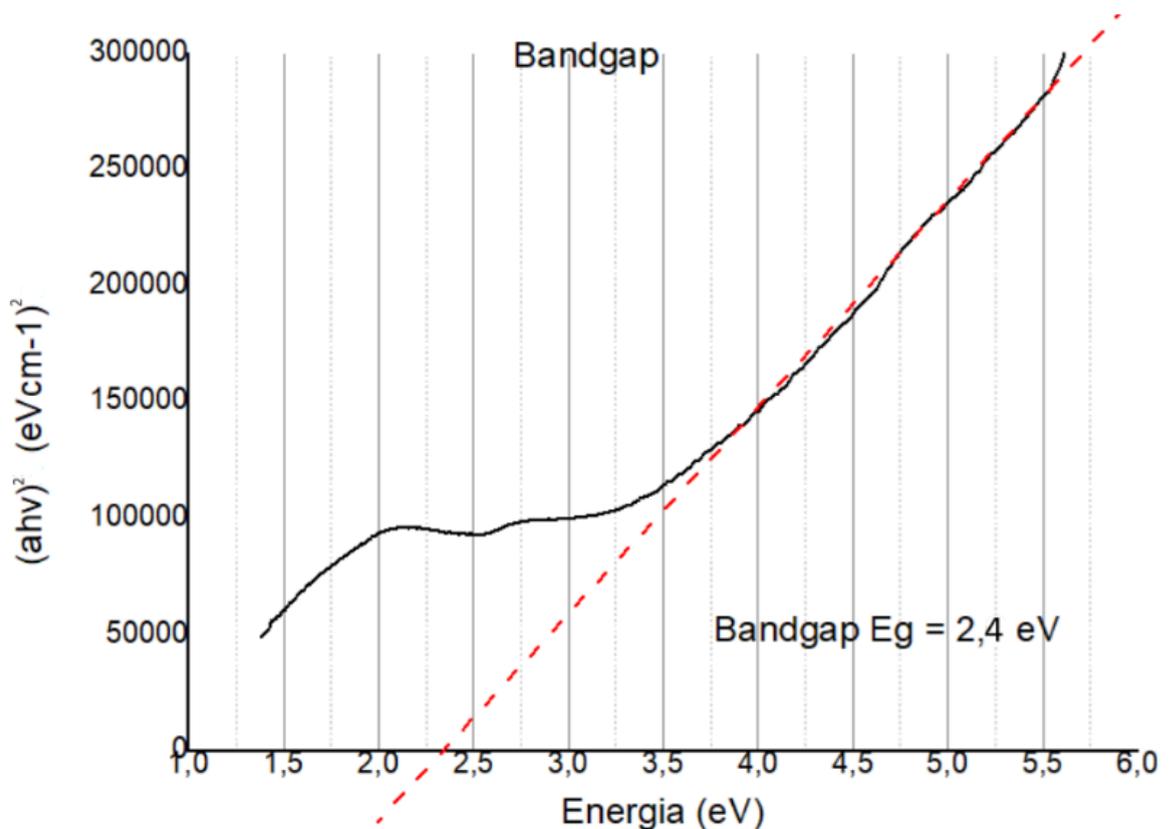
Na região de maior energia (menores comprimentos de onda), nota-se um ombro espectral: a absorvância se estende sem a queda abrupta que caracterizaria

uma borda óptica bem definida. Em materiais de óxido de ferro com heterogeneidade estrutural, defeitos ou regiões de cristalinidade limitada, a literatura descreve esse tipo de ombro como indicativo de estados eletrônicos localizados dentro da bandgap contribuindo para absorção residual acima da transição principal (Lavayen et al., 2021; Chen et al., 2021). Assim, a borda óptica torna-se difusa, e a determinação de bandgap requer análise cuidadosa (por exemplo, método de Tauc aplicado com critérios restritos), preferencialmente após correção de espalhamento e normalização da base espectral. (Sigdel et al., 2016; Lavayen et al., 2021).

A quantificação da energia associada à transição eletrônica fundamental foi realizada por meio do método de Tauc, considerando uma transição indireta, abordagem amplamente aplicada a sistemas contendo óxidos de ferro (Lu et al., 2024; Chen et al., 2021). A partir da extrapolação da região linear da curva de absorção óptica, foi estimado um valor de aproximadamente 2,4 eV para a energia de gap. Esse valor é compatível com faixas reportadas para a fase de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), conforme descrito por Lu et al. (2024) e Liu et al. (2015).

No entanto, a simples obtenção do valor do *bandgap* óptico não permite a confirmação da estrutura cristalina da amostra. A distinção entre fases de óxido de ferro com características ópticas e magnéticas semelhantes, como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), requer a aplicação de técnicas analíticas adicionais. Métodos como difração de raios X com refinamento de Rietveld, espectroscopia Mössbauer ou espectroscopia de absorção de raios X (XAS) são citados na literatura como essenciais para essa diferenciação (Ozay et al., 2010; Nidheesh e Singh, 2017). Como essas análises não foram realizadas no presente trabalho, a identificação da fase específica do óxido de ferro não pode ser confirmada com base nos dados obtidos.

Figura 18. Gráfico de Tauc das micropartículas de óxido de ferro com bandgap estimado.



Fonte: Elaboração própria

Esse valor é ligeiramente inferior ao esperado para magnetita pura ( $\approx 2,5$  eV) e superior ao *bandgap* da maghemita ( $\approx 2,2$  eV), como reportado por *Ozay et al.* (2010) e *Lu et al.* (2024). Contudo, possivelmente trata-se do óxido de maghemita, pois trata-se de um sólido marrom-avermelhado escuro e não preto como é a coloração da magnetita. A elevação pode estar associada à conversão incompleta dos precursores em maghemita, gerando misturas de fases que elevam a energia da transição eletrônica observada. Também é possível que haja efeitos de tamanho de partícula ou distorções estruturais locais que influenciam o comportamento óptico, fenômeno compatível com a morfologia observada e com a ausência de picos definidos no espectro.

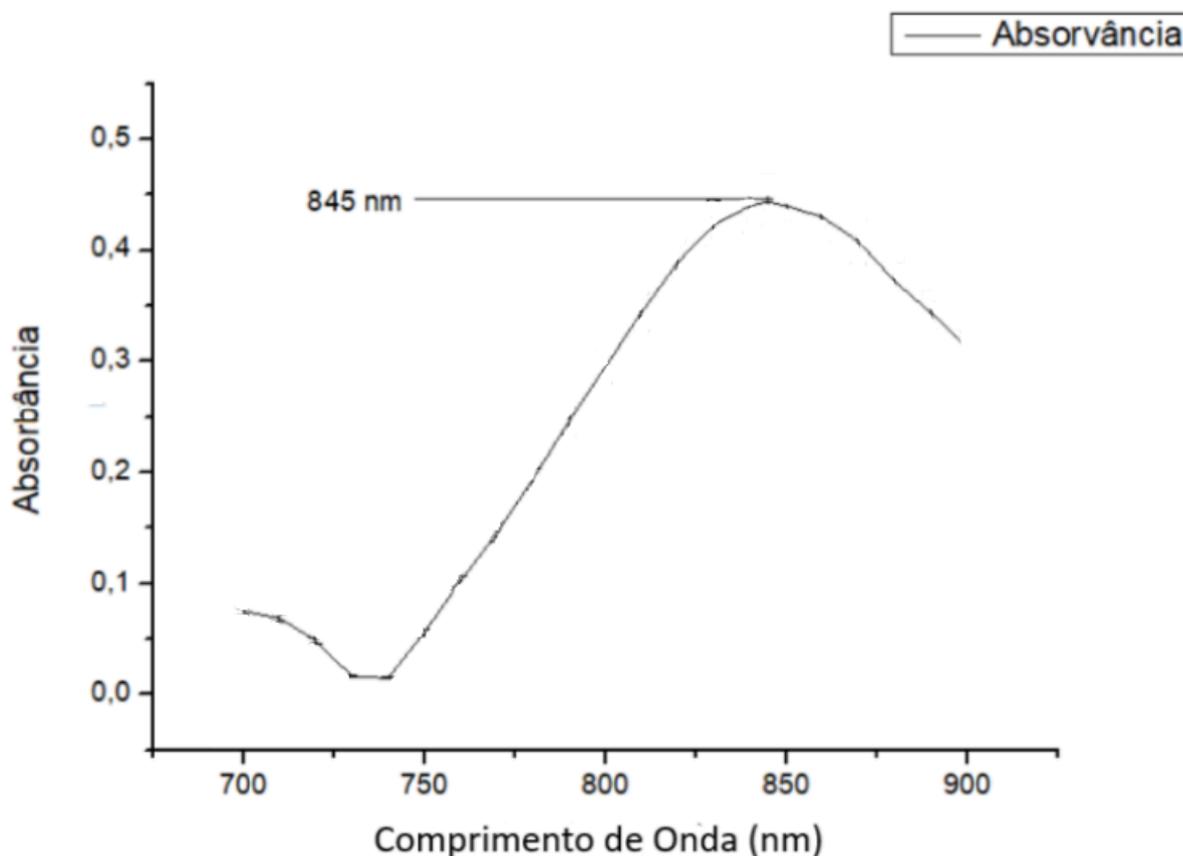
Esse conjunto de dados reforça a necessidade de um controle mais rigoroso na preparação das micropartículas, especialmente em relação à proporção de íons,

tempo de reação e etapa de oxidação, para garantir a formação do óxido de ferro com maior pureza e resposta óptica característica.

#### 4.7. Análise dos ensaios de adsorção de arsênio no espectrofotômetro Uv-Vis

Após a realização dos procedimentos de varredura para se encontrar o  $\lambda$  de máxima absorvância obteve-se os valores descritos na tabela referenciada no anexo 1. A Figura 19 abaixo apresenta o gráfico da varredura espectral da amostra complexada, destacando-se a posição do pico de absorvância no intervalo analisado.

Figura 19. Varredura de Absorvância



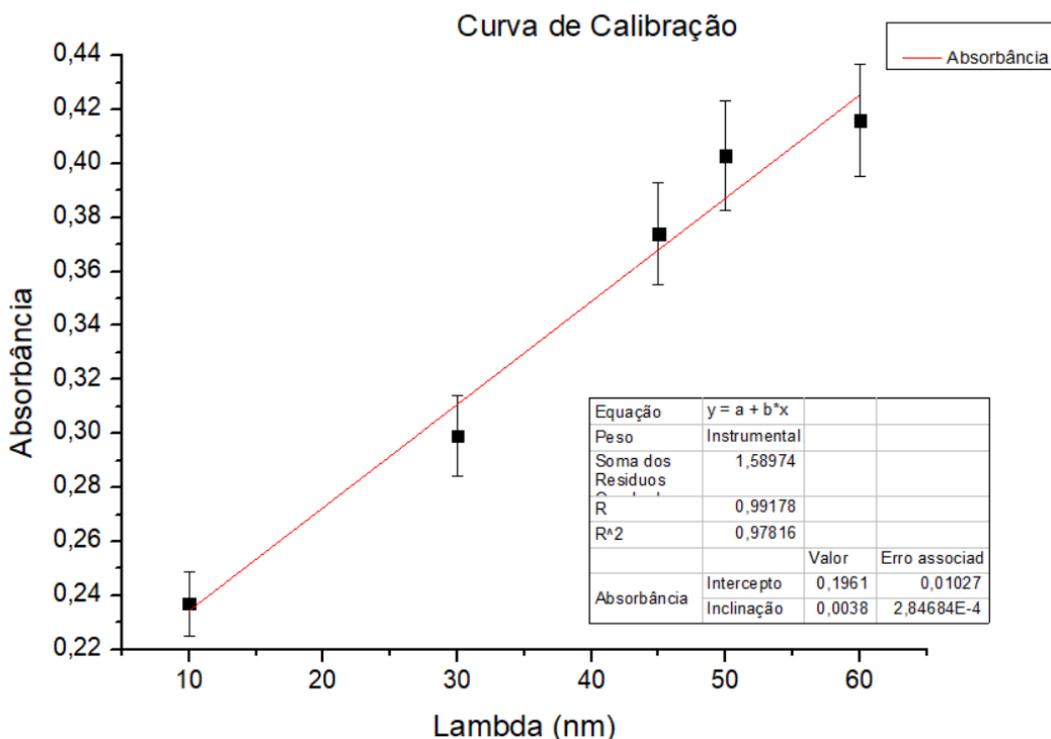
Fonte: Elaboração própria

A análise espectral das soluções complexadas com molibdato e hidrazina revelou um comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) de 845 nm, valor

distinto daquele comumente relatado na literatura, como por Effting (2017), que apresenta 810 nm como referência para o complexo reduzido. No entanto, foi adotado o valor experimental de 845 nm, pois, de acordo com a teoria da absorção molecular, o uso do ponto de máxima absorbância minimiza o erro instrumental e aumenta a sensibilidade do método (Konwar et al., 2015; Sigdel et al., 2016).

Com o  $\lambda_{\text{máx}}$  definido, foi construída a curva de calibração com base nas leituras das soluções padrão de arsênio, complexadas sob as mesmas condições experimentais descritas na tabela no anexo 2. A Figura 20 exibe a curva analítica obtida, cuja regressão linear apresentou coeficiente de determinação adequado e foi utilizada para quantificar as concentrações residuais nos ensaios de adsorção.

Figura 20. Curva de calibração das diferentes concentrações de molibdato de Arsênio (V)



Fonte: Elaboração própria

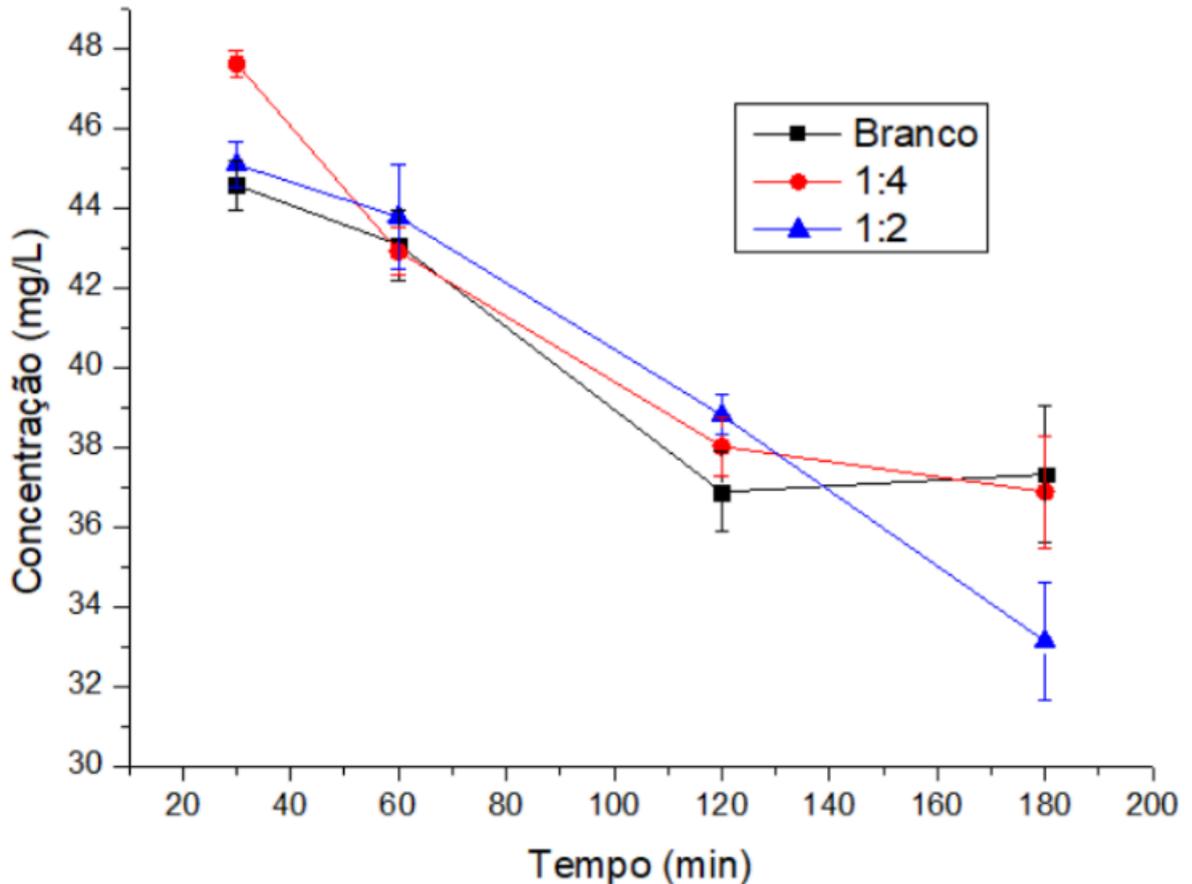
A equação da reta ajustada foi  $Abs = 0,00382 \cdot C + 0,19614$  onde  $Abs$  é a absorbância medida e  $C$  é a concentração de arsênio em  $mg \cdot L^{-1}$ .

O coeficiente de correlação  $R = 0,99178$  e o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,97816$  indicam boa linearidade do sistema dentro da faixa de trabalho estudada, sendo o modelo considerado adequado para uso quantitativo, conforme os critérios estabelecidos por Lavayen et al. (2021) e Chen et al. (2021).

Essa equação foi utilizada para calcular as concentrações residuais de arsênio nas soluções que passaram pelos ensaios de adsorção, a partir das absorbâncias obtidas nas leituras realizadas para os diferentes tempos de contato (30, 60, 120 e 180 minutos). As amostras correspondem aos três sistemas formulados: controle (sem PCL), 1:4 e 1:2. Os resultados obtidos nas leituras das adsorções estão descritos no anexo 3.

A seguir, a Figura 21 apresenta o gráfico com os valores de concentração residual de arsênio em função do tempo de contato para cada sistema estudado, permitindo uma análise comparativa da eficiência adsortiva.

Figura 21. Comparativo da concentração de arsênio conforme o tempo de adsorção



Fonte: Elaboração própria

Com os dados de absorbância convertidos em concentração pela equação da curva de calibração, foi elaborada uma tabela contendo os valores obtidos para cada tempo de contato, incluindo as três repetições experimentais, as médias, os desvios padrão e a redução percentual aparente de As(III) em relação à concentração inicial. Esses dados servem de base para a avaliação da eficiência adsorptiva dos diferentes sistemas e estão presentes no anexo 4.

A análise dos dados obtidos nos ensaios de adsorção revelou variações significativas na eficiência de remoção de As(III) entre os três sistemas analisados. Aos 180 minutos de contato, a formulação 1:4 apresentou a maior redução aparente (33,8%), seguida pelas formulações 1:2 (26,3%) e controle (25,4%). Nos tempos

anteriores, os três sistemas mantiveram reduções mais discretas e próximas, sendo que a 1:4 já se destacava levemente desde os 30 minutos, enquanto a 1:2 mostrava comportamento mais irregular.

A formulação 1:4 apresentou desempenho superior ao final do experimento, comportamento. As microesferas dessa formulação apresentaram esfericidade visual mais definida e maior rigidez superficial após a secagem. Por outro lado, as microesferas do controle e da formulação 1:2 apresentaram morfologia mais irregular, com variação no diâmetro e superfície visivelmente heterogênea. Tais características podem ter impacto sobre a exposição dos sítios ativos, mas essa relação não pode ser confirmada sem a realização de testes complementares de adsorção em diferentes condições operacionais, como tempo de contato, variação de pH, concentração de adsorvato e quantidade de adsorvente (Sigdel et al., 2016; Nidheesh e Singh, 2017).

O desempenho semelhante observado entre a formulação 1:2 e o controle indica que o aumento da proporção de PCL pode ter resultado em microesferas mais densas, com estrutura menos porosa e, possivelmente, menor acessibilidade interna à fase líquida. Estudos prévios indicam que o excesso de polímero hidrofóbico pode comprometer a formação de poros interconectados, reduzindo a difusão do contaminante no interior da matriz (Konwar et al., 2015). Assim, embora a adição de PCL tenha efeito sobre as propriedades estruturais das microesferas, sua presença isolada não garante melhoria no desempenho adsorptivo. A proporção utilizada e sua dispersão na solução são variáveis relevantes que precisam ser analisadas em conjunto com os dados cinéticos e de equilíbrio, ainda não disponíveis neste estudo. Além disso, devido a falta de um estudo da cinética de adsorção mais detalhado não é possível determinar a formulação com desempenho superior.

Importa ainda destacar que os valores apresentados referem-se à redução aparente da concentração de As(III), uma vez que o método espectrofotométrico adotado baseia-se na complexação de arsenato [As(V)], oriundo da oxidação do arsenito durante a reação. Como já discutido anteriormente o procedimento não inclui adição de agente oxidante específico, parte do As(III) pode não ter sido completamente convertida, levando à subestimação da concentração residual e a

incoerência das concentrações de cada um dos 36 conjuntos analisados, comprometendo a precisão da quantificação. Essa limitação já é reconhecida na literatura (Effting, 2017; Chen et al., 2021) e deve ser considerada na análise dos resultados, que são mais indicativos de tendências comparativas entre sistemas do que de valores absolutos.

## **5. CONCLUSÃO**

Em síntese, este trabalho apresentou resultados promissores no desenvolvimento e caracterização de microesferas magnéticas porosas compostas por alginato e poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) para a remoção de íons arsenito em solução aquosa. Visualmente, as microesferas na proporção 1:4 apresentaram maior homogeneidade morfológica em relação às demais formulações, e essa conformação inicial foi corroborada pelos testes subsequentes, indicando coerência entre as análises qualitativa e estrutural.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram distinguir uma área superficial mais lisa, atribuída à presença do alginato, e regiões mais rugosas associadas ao PCL, evidenciando a distribuição heterogênea e controlada dos componentes na matriz polimérica. Também foi observada a presença de cristais cúbicos de NaCl, derivados da retenção residual de íons sódio e cloreto oriundos do alginato e do agente reticulante ( $\text{CaCl}_2$ ). A lavagem insuficiente comprometeu a remoção completa desses sais, o que possivelmente contribuiu para a obstrução de poros e sítios ativos, interferindo negativamente na eficiência adsortiva.

As partículas de óxido de ferro utilizadas apresentaram tamanho acima da escala nanométrica, favorecendo sua manipulação e recuperação magnética. Embora seu uso como agente de separação magnética tenha se mostrado eficaz, os testes realizados não foram suficientes para comprovar seu efeito sobre a estrutura interna da matriz ou sua contribuição direta na adsorção de arsenito. Estudos adicionais devem ser conduzidos com foco na variação das proporções de óxido de ferro e PVA, a fim de elucidar o papel estrutural e funcional desses componentes no desempenho global do sistema.

A análise espectrofotométrica no UV-Vis no estado sólido indicou que a conversão completa para a fase magnética desejada não foi atingida, evidenciando a necessidade de aperfeiçoamento do processo de ativação das partículas. A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) confirmou a presença de todos os constituintes na matriz, com indícios de interações intermoleculares que favoreceram a coesão entre os polímeros imiscíveis, sem comprometer a integridade química dos materiais utilizados.

Quanto à funcionalidade do sistema, os ensaios de adsorção demonstraram desempenho inicial satisfatório, com redução de cerca de 30% na concentração de arsenito. A formulação 1:4 destacou-se nos testes com maior tempo de contato, sugerindo melhor retenção e estabilidade. No entanto, os valores obtidos não foram suficientes para atingir os limites de concentração estabelecidos pela legislação ambiental vigente, o que evidencia a necessidade de otimização da formulação e das condições de operação.

Adicionalmente, o método de quantificação baseado na reação com molibdato de amônio apresentou limitações relevantes, por ser mais apropriado para espécies pentavalentes de arsênio ( $\text{As}^{5+}$ ). A análise assumiu uma conversão proporcional de arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) em arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) entre as amostras, o que compromete a precisão dos resultados. Torna-se, portanto, indispensável a aplicação de métodos analíticos específicos para o arsenito em futuras investigações.

Dessa forma, este estudo reforça o potencial das microesferas magnéticas de alginato e PCL como materiais adsorventes de interesse ambiental, destacando sua viabilidade estrutural e funcional, com recuperação magnética eficiente. Contudo, são necessários estudos complementares voltados à modificação das proporções dos constituintes, à remoção de interferentes iônicos e à ampliação dos testes de adsorção, com vistas à obtenção de sistemas eficazes frente aos padrões de qualidade exigidos para o tratamento de águas contaminadas por arsênio.

## REFERÊNCIAS

- Araújo, B. A.; Freitas, L. S. de; Sarmiento, K. K. F. et al. A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 9, p. e49010918248, 2021. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i9.18248>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/353633436>. Acesso em: 16 jun. 2025.
- Chen, C.-K.; Chen, J.-J.; Nhuyen, N.-T.; Le, T.-T.; Nguyen, N.-C.; Chang, C.-T. Specifically designed magnetic biochar from waste wood for arsenic removal. *Sustainable Environment Research*, v. 31, art. 29, p. 1–12, 2021.
- Chen, H. et al. Potassium sorbate release from polyvinyl alcohol–bacterial cellulose films. *Food Chemistry*, v. 126, n. 3, p. 980–985, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.086>.
- Effting, L. Síntese, caracterização e avaliação do adsorvente HDL-Mg/Al magnético na remoção de arsênio(V) de água. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2017.
- Konwar, A.; Gogoi, A.; Chowdhury, D. Magnetic alginate–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hydrogel fiber capable of ciprofloxacin hydrochloride adsorption/separation in aqueous solution. *RSC Advances*, v. 5, p. 81573–81582, 2015.
- Lavayen, V. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro: uma proposta de atividade experimental. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 8, e27310817184, 2021. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17184>. Acesso em: 8 jun. 2025.
- Lee, K. Y.; Mooney, D. J. Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 1, p. 106–126, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>.
- Liu, C. H. et al. Mechanism of arsenic adsorption on magnetite nanoparticles from water: thermodynamic and spectroscopic studies. *Environmental Science & Technology*, v. 49, p. 7726–7734, 2015.

Lu, D. et al. Fabrication and performance of novel multifunctional sodium alginate/polyvinylpyrrolidone hydrogels. *Chemosphere*, v. 348, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140758>. Acesso em: 8 jun. 2025.

Nidheesh, P. V.; Singh, A. Arsenic removal using “green” renewable feedstock-based hydrogels: current and future perspectives. *ACS Omega*, v. 2, n. 7, p. 3864–3876, 2017.

Ozay, Ö. et al. Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments. *Desalination*, v. 260, p. 57–64, 2010.

Shopequo. PVA plastic: what is polyvinyl alcohol? *Shopequo*. Disponível em: <https://shopequo.com/blogs/blog/pva-plastic>. Acesso em: 20 jun. 2025.

Sigdel, A. et al. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 35, p. 277–286, 2016.

Silva, F. L. et al. Effect of hydrocolloids on the physicochemical characteristics of yellow mombin structured fruit. *Food Science and Technology (Campinas)*, v. 35, n. 1, p. 120–126, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/278394030>. Acesso em: 16 jun. 2025.

Xu, J. et al. Influence of emulsion stability on microsphere morphology in biphasic polymer systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 647, p. 129109, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129109>.

Zhou, H.; Lee, J. Development of hydroxyapatite nanorods-polycaprolactone composites and scaffolds derived from a novel in-situ sol-gel process. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 22, p. 1055–1062, 2011. DOI: 10.1007/s10856-011-4267-1.

## ANEXOS

### Anexo 1: Dados utilizados na construção do gráfico de varredura

Varredura	
Lambda	Abs
700	0,075
710	0,069
720	0,049
730	0,017
740	0,015
750	0,056
760	0,102
770	0,145
780	0,194
790	0,246
800	0,295
810	0,344
820	0,389
830	0,423
840	0,44
845	0,444
850	0,44
860	0,43
870	0,408
880	0,375
890	0,344
900	0,313

Fonte: Elaboração própria

## Anexo 2: Dados utilizados na construção da curva de calibração

Curva de Calibração	
Concentração	abs
10	0,237
30	0,269
45	0,374
50	0,403
60	0,416

Fonte: Elaboração própria

**Anexo 3: Dados utilizados na construção do comparativo de adsorção das amostras**

<b>Análise</b>			
<b>Tempo</b>	<b>Branco</b>	<b>1:2</b>	<b>1:4</b>
<b>30'</b>	0,395	0,364	0,356
	0,395	0,389	0,372
	0,399	0,389	0,362
<b>Média</b>	<b>0,396</b>	<b>0,381</b>	<b>0,363</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,002</b>	<b>0,014</b>	<b>0,008</b>
<b>60'</b>	0,362	0,382	0,328
	0,388	0,374	0,381
	0,344	0,381	0,366
<b>Média</b>	<b>0,365</b>	<b>0,379</b>	<b>0,358</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,022</b>	<b>0,004</b>	<b>0,027</b>
<b>120'</b>	0,298	0,299	0,381
	0,318	0,395	0,336
	0,348	0,389	0,325
<b>Média</b>	<b>0,321</b>	<b>0,361</b>	<b>0,347</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,025</b>	<b>0,054</b>	<b>0,030</b>
<b>180'</b>	0,339	0,369	0,34
	0,362	0,351	0,352
	0,274	0,319	0,363
<b>Média</b>	<b>0,325</b>	<b>0,346</b>	<b>0,352</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,046</b>	<b>0,025</b>	<b>0,012</b>

Fonte: Elaboração própria

**Anexo 4..** Resultados da redução da concentração de Arsênio (III) em detrimento do tempo de adsorção para cada tipo de microesferas

<b>Análise</b>			
<b>Tempo</b>	<b>Branco</b>	<b>1:2</b>	<b>1:4</b>
<b>30'</b>	0,35	0,344	0,351
	0,326	0,352	0,344
	0,342	0,357	0,329
<b>Média</b>	<b>0,339</b>	<b>0,351</b>	<b>0,341</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,012</b>	<b>0,007</b>	<b>0,011</b>
<b>Concentração</b>	<b>44,553</b>	<b>47,607</b>	<b>45,077</b>
<b>Redução</b>	<b>10,89%</b>	<b>4,79%</b>	<b>9,85%</b>
<b>60'</b>	0,348	0,333	0,316
	0,339	0,345	0,366
	0,314	0,321	0,327
<b>Média</b>	<b>0,334</b>	<b>0,333</b>	<b>0,336</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,018</b>	<b>0,012</b>	<b>0,026</b>
<b>Concentração</b>	<b>43,070</b>	<b>42,895</b>	<b>43,768</b>
<b>Redução</b>	<b>13,86%</b>	<b>14,21%</b>	<b>12,46%</b>
<b>120'</b>	0,295	0,299	0,321
	0,302	0,315	0,306
	0,333	0,329	0,325
<b>Média</b>	<b>0,310</b>	<b>0,314</b>	<b>0,317</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,020</b>	<b>0,015</b>	<b>0,010</b>
<b>Concentração</b>	<b>36,874</b>	<b>38,009</b>	<b>38,794</b>
<b>Redução</b>	<b>26,25%</b>	<b>23,98%</b>	<b>22,41%</b>
<b>180'</b>	0,319	0,281	0,312
	0,342	0,337	0,262
	0,274	0,312	0,313
<b>Média</b>	<b>0,312</b>	<b>0,310</b>	<b>0,296</b>
<b>Desv. Pad.</b>	<b>0,035</b>	<b>0,028</b>	<b>0,029</b>
<b>Concentração</b>	<b>37,311</b>	<b>36,874</b>	<b>33,122</b>

<b>Redução</b>	<b>25,38%</b>	<b>26,25%</b>	<b>33,76%</b>
----------------	---------------	---------------	---------------

Fonte: Elaboração própria