

VI-084 – REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA 2B EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO MICROESFERAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA

Luciane Torezan Toaldo⁽¹⁾

Licenciada em Química pela UCS. Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UCS.

Fabrizio Ferrarini

Engenheiro Químico pela UCS. Mestrando em Engenharia Química pela UFRGS.

Janaina da Silva Crespo

Bacharel em Química pela UFSC. Doutora em Físico-Química pela UFSC. Professor Adjunto na UCS.

Marcelo Giovanela

Químico pela UFSC. Doutor em Química Analítica pela UFSC. Pós-doutorado em Química Analítica Ambiental no *Institut des Sciences de la Terre* (ISTO) da Universidade de Orléans (França). Professor Adjunto na UCS.

Larissa Nardini Carli

Engenheira Ambiental pela UCS. Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UCS. Doutora em Ciência dos Materiais pela UFRGS. Professor Adjunto na UFSC/Campus Blumenau.

Endereço⁽¹⁾: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Bairro Petrópolis - Caxias do Sul - RS - CEP 95070-560 – Brasil - Tel: +55 (54) 3218-2100 Ramal: 2796 - e-mail: lucianetorezan@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas microesferas magnéticas de quitosana através da técnica de reticulação em suspensão. O material magnético utilizado para a preparação das microesferas foi a magnetita (Fe_3O_4), a qual foi preparada por meio da precipitação de soluções de ferro em meio alcalino. As microesferas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR). Em seguida, as microesferas de quitosana foram utilizadas na remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. Foram obtidos percentuais de remoção do corante da ordem de 86%. Os resultados demonstraram que o tempo de contato é um importante parâmetro que influencia a remoção do corante.

PALAVRAS-CHAVE: Quitosana, Microesferas magnéticas, Adsorção, Corante.

INTRODUÇÃO

A poluição da água por metais e compostos orgânicos constitui um grave problema ambiental, tornando-se uma grande preocupação para a maioria dos setores industriais. Com o crescente desenvolvimento industrial, muitos resíduos são lançados no meio ambiente, direta ou indiretamente. Assim, íons de metais pesados, compostos aromáticos e corantes são frequentemente encontrados nos diferentes compartimentos ambientais, devido às suas amplas aplicações industriais [1].

Os corantes são amplamente utilizados em indústrias de papel, borracha, tecido, couro e farmacêutica. Efluentes contendo essas substâncias, ao serem lançados em rios, têm causado problemas significativos por serem carcinogênicos, tóxicos para a vida aquática e esteticamente desagradáveis. Além disso, eles interferem na transmissão da luz e perturbam os processos de metabolismo biológico, provocando a destruição de comunidades aquáticas presentes no ecossistema [2].

Resíduos provenientes de processos de tingimento são caracterizados pela alta demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente), sólidos em suspensão, mau cheiro e cor. É muito difícil tratá-los, uma vez que são persistentes e resistentes à digestão aeróbia [3].

As estruturas dos corantes podem sofrer mudanças químicas e biológicas. O corante violeta de metila 2B (Figura 1), ao sofrer decomposição, origina produtos perigosos, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e cloreto de hidrogênio. Estes produtos podem causar sérios problemas à saúde humana e aos demais animais, como irritação nos olhos e na pele. Além disso, sua inalação pode causar irritação no trato respiratório e sua ingestão, no trato gastrointestinal [4].

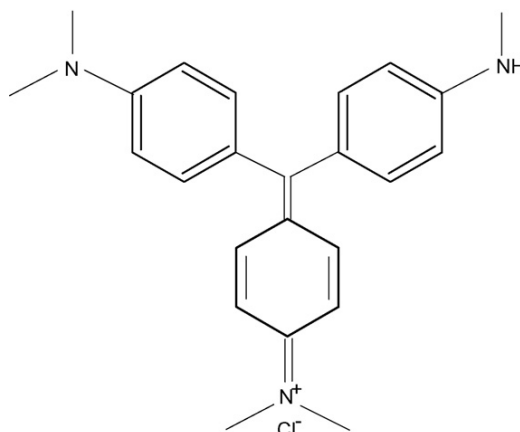


Figura 1 – Estrutura química do violeta de metila 2B.

Muitos métodos de tratamento têm sido propostos para a remoção de corantes em meio aquoso, incluindo degradação fotoquímica, degradação biológica, coagulação, oxidação, e adsorção [5]. Dentre estes, destaca-se a adsorção, por ser uma técnica promissora devido à sua alta eficiência e baixo custo [6].

A eficiência na remoção de corantes por meio de adsorção depende, principalmente, da escolha do adsorvente a ser utilizado. Vários adsorventes têm sido propostos para remover violeta de metila e outros corantes básicos em meio aquoso, dentre os quais podem ser citados o carvão ativado, as argilas, as nanopartículas e as biomassas de origem vegetal [7]. Recentemente, a quitosana tem revelado elevados potenciais no processo de adsorção de corantes, íons metálicos e proteínas [8].

A quitina, encontrada no exoesqueleto de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares de fungos, é o aminopolissacarídeo mais abundante na natureza. Sua desacetilação parcial origina a quitosana (Figura 2), um polissacarídeo composto por unidades de glucosamina e *N*-acetil-glucosamina. A quitosana é solúvel em soluções ácidas e quimicamente mais versátil que a quitina. Isto se deve às suas propriedades intrínsecas, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, hidrofilicidade e propriedades de adsorção. A maioria das propriedades relaciona-se com sua natureza catiônica, e são essas propriedades que a tornam uma matéria-prima promissora para fins de adsorção [1].

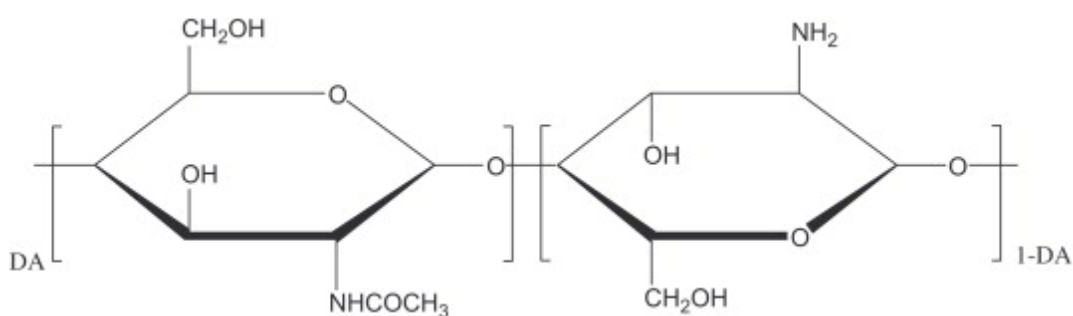


Figura 2 – Estrutura química da quitosana.

Combinada com nanopartículas de Fe_3O_4 , a quitosana pode adquirir propriedades magnéticas. Recentemente, esses materiais magnéticos têm recebido atenção considerável por parte de vários pesquisadores em processos de adsorção. As propriedades magnéticas podem ser transferidas aos adsorventes, o que confere facilidade à separação utilizando-se um campo magnético, não sendo necessária a centrifugação [9].

Dentro deste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi preparar e caracterizar microesferas magnéticas de quitosana e avaliar sua eficiência no processo de remoção do corante violeta de metila 2B, através do processo de adsorção em meio aquoso.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação da magnetita (Fe_3O_4), foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de ferro hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de ferro heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), adquiridos da Sigma-Aldrich, e hidróxido de sódio (NaOH), fornecido por Merck. Para a preparação das microesferas, foram utilizados quitosana de alta massa molar com grau de desacetilação superior a 75% (Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Merck) e glutaraldeído (Vetec). Além disso, foram utilizados óleo mineral, éter de petróleo e monoleato de polioxietilenosorbitan (Tween-80), fornecidos por Sigma-Aldrich, bissulfito de sódio (Vetec) e acetona (Synth). O corante violeta de metila 2B ($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$, *Color Index* 42535) foi adquirido da Vetec. Todas as soluções descritas foram preparadas com água deionizada, obtida a partir de um sistema de purificação da Millipore.

A magnetita foi preparada por meio da precipitação de uma solução em meio alcalino [10]. Foram preparados 500 mL de solução contendo 7,28 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,75 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Durante 3 h, a solução foi mantida em refluxo, em banho de glicerina, a 120 °C, e sob atmosfera de N_2 . A solução foi resfriada até atingir a temperatura de 50 °C. A fim de tornar o meio alcalino ($\text{pH} = 10,0$), gotejou-se NaOH 4 mol L^{-1} , sob agitação vigorosa. A mistura foi envelhecida por 2,5 h, também sob atmosfera de N_2 . Ao término deste procedimento, as nanopartículas de Fe_3O_4 foram isoladas por centrifugação e lavadas com água Milli-Q até o pH se tornar neutro. A secagem foi realizada em estufa a 60 °C por 24 h.

A preparação das microesferas magnéticas de quitosana foi baseada no método descrito por Denkbaz et al. [11]. Uma solução 2,0% (m/v) de quitosana foi preparada através da dissolução em ácido acético 5% (v/v), contendo o material magnético seco. A solução foi gotejada no meio de dispersão, composto por óleo mineral, éter de petróleo (25:35, v/v) e Tween-80 (emulsificante). O meio de dispersão foi mantido sob agitação mecânica constante (750 rpm), à temperatura ambiente. Após 10 min, foi acrescentado 1,5 mL de glutaraldeído (50%) e o sistema permaneceu sob agitação por mais 1 h. Decorrido este tempo, as microesferas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas, respectivamente, com éter de petróleo, bissulfito de sódio e acetona. As mesmas foram secas em estufa a 40 °C por 16 h e mantidas em dessecador até o momento das análises.

A morfologia das microesferas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e o mapeamento composicional das amostras por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens foram obtidas em um microscópio Shimadzu SSX-550, operando a uma voltagem de 15 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, de modo a torná-las condutoras. As características químicas da quitosana foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), através de um equipamento Nicoletis10, com cristal de diamante, utilizando 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Inicialmente, foram realizados testes de adsorção com quitosana em três formas distintas, de modo a comparar a eficiência de cada uma delas: quitosana comercial conforme adquirida, microesferas de quitosana sem material magnético e microesferas de quitosana contendo magnetita. Utilizou-se 25 mL de solução de violeta de metila 2B com concentração de 50 mg L^{-1} , contendo 0,1 g de quitosana. O tempo de contato foi o mesmo para todas as amostras. Posteriormente, alíquotas de 25 mL de solução de violeta de metila 2B com concentração de 60 mg L^{-1} contendo 0,1 g de adsorvente foram mantidas sob agitação. Cada amostra permaneceu em diferentes tempos de contato: 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 360 min. Todos os testes foram realizados sob agitação de 200 rpm. De modo a avaliar o percentual de remoção do corante, foi realizada a análise de espectroscopia de absorção molecular na região do visível, utilizando-se o comprimento de onda de absorção máxima do corante violeta de metila 2B (582 nm), em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 60.

RESULTADOS

As imagens de MEV (Figura 3) confirmaram o formato esférico da quitosana modificada e da quitosana magnética. O mapeamento composicional da amostra por EDS (Figura 4) permitiu verificar que as nanopartículas de magnetita encontram-se uniformemente distribuídas na superfície das microesferas, com alguns pontos de aglomeração.

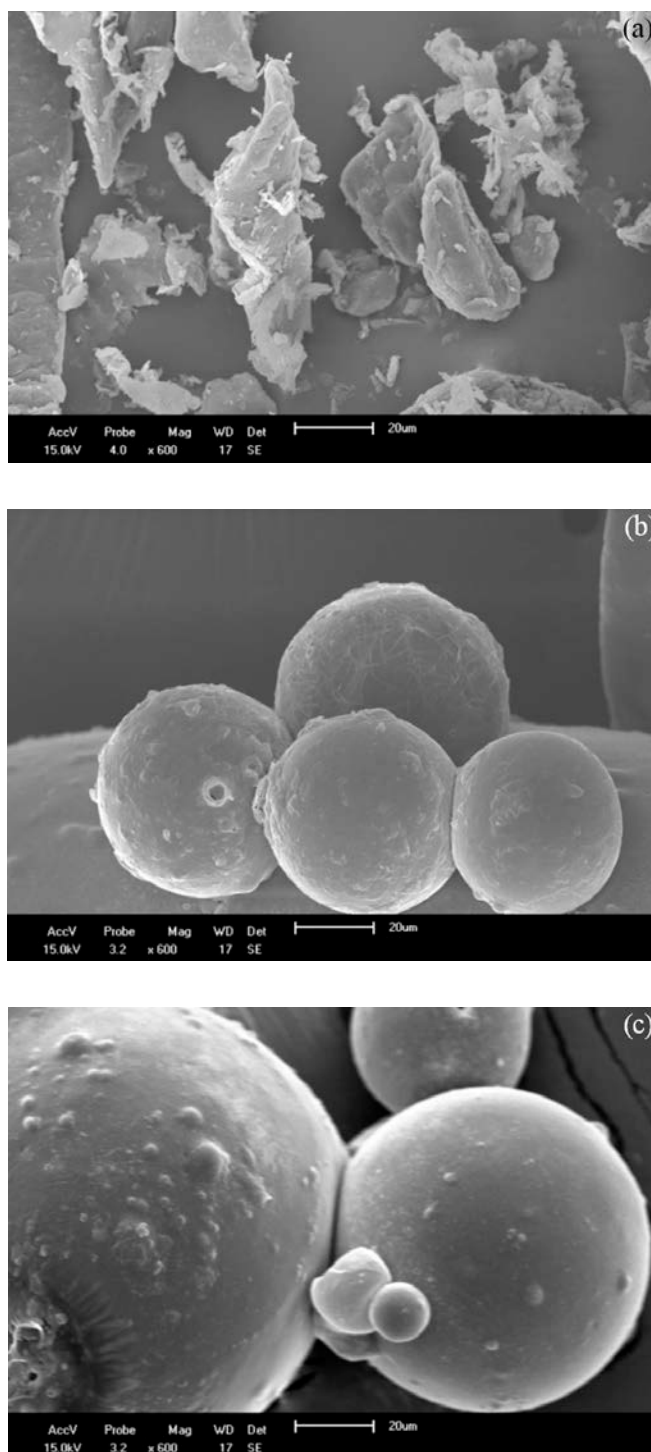


Figura 3 – Imagem de MEV da (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana e (c) microesferas magnéticas de quitosana.

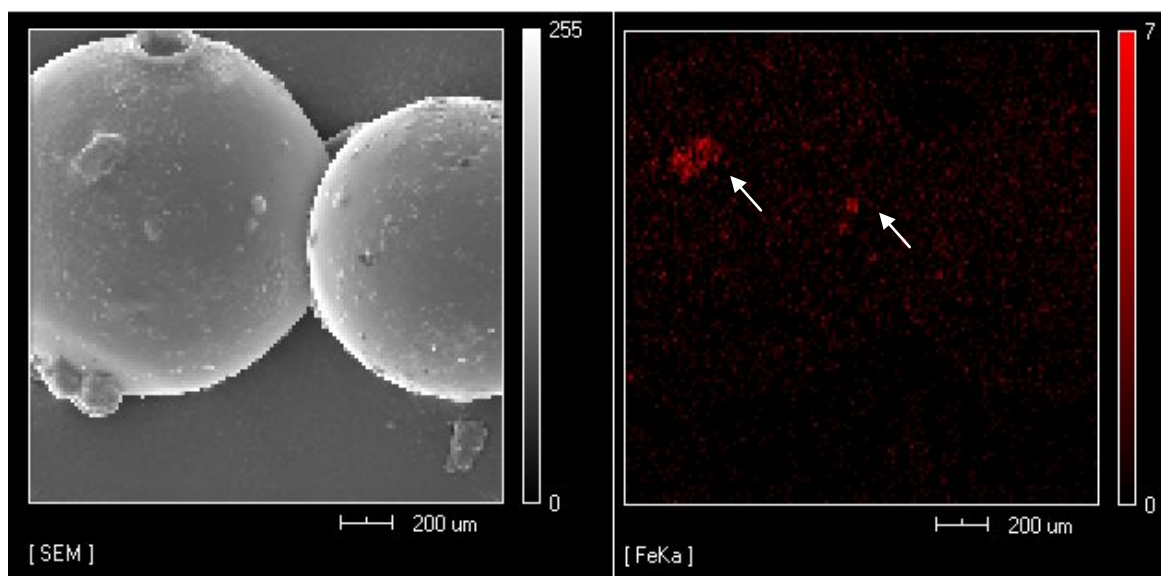


Figura 4 – Mapeamento de ferro por EDS das microesferas magnéticas de quitosana.

Os grupos funcionais da quitosana são importantes para diversas aplicações. Portanto, é importante que sejam mantidos, mesmo que a geometria seja alterada para microesferas [11]. Os espectros de FTIR-ATR estão representados na Figura 5, para todas as formas de quitosana (comercial, microesferas e microesferas magnéticas) e para a magnetita. É possível observar bandas entre 3290 e 3395 cm^{-1} , referentes ao estiramento dos grupos NH e OH. Em 2920 cm^{-1} , verifica-se o estiramento do grupo CH_2 . As bandas da carbonila presentes em 1730 cm^{-1} comprovam a reticulação com glutaraldeído para ambas as formas de microesferas. Em 1650 , 1560 e 1374 cm^{-1} tem-se, respectivamente, a deformação axial C=O de amidas secundárias, a deformação angular simétrica do grupo NH_2 no plano e a deformação angular do grupo CH_3 .

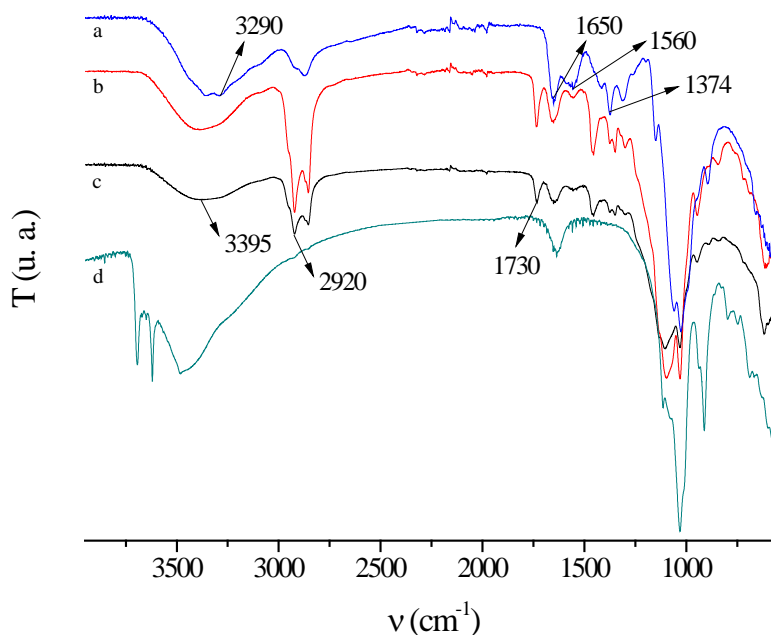


Figura 5 – Espectro FTIR-ATR de (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana, (c) microesferas magnéticas de quitosana e (d) magnetita.

Como pode ser verificado na Figura 6a, o maior percentual de remoção ocorre quando a quitosana magnética é utilizada, o que indica que as nanopartículas de magnetita potencializam a capacidade do material em remover o corante violeta de metila 2B presente em meio aquoso.

Em função do elevado percentual de remoção observado, os ensaios posteriores foram realizados utilizando-se apenas as microesferas magnéticas de quitosana (Figura 6b). Pode-se verificar que a quantidade máxima de corante removida pelas microesferas ocorre por volta de 60 min, no qual o valor é de aproximadamente 86%. Este valor corrobora os resultados preliminares encontrados na comparação entre as diferentes formas de quitosana.

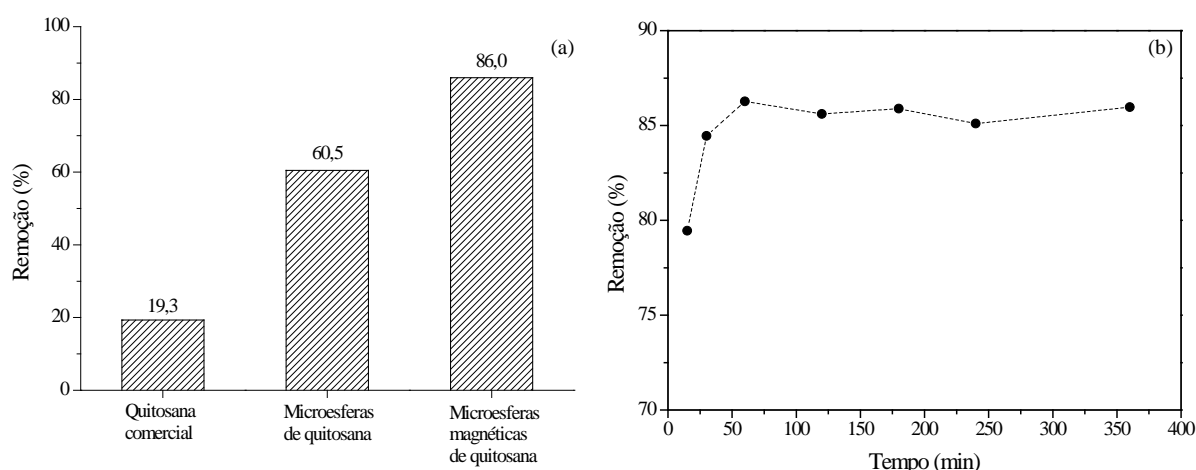


Figura 6 – Percentual de remoção de violeta de metila 2B: (a) comparação entre as diferentes formas de quitosana e (b) em função do tempo de contato, utilizando microesferas magnéticas de quitosana.

CONCLUSÕES

Neste estudo, microesferas magnéticas de quitosana foram preparadas pela técnica de reticulação em suspensão. As mesmas foram utilizadas como adsorvente para a remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. As microesferas apresentaram elevada capacidade de adsorção, removendo aproximadamente 86% do corante. Esses resultados preliminares revelaram que esse material tem grande potencial para ser aplicado na remoção de corantes por adsorção.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CRINI, Grégorio. BADOT, Pierre-Marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. v. 4, n. 33, p. 399–447, 2008.
2. LIU, Ruichao et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, v. 2, n. 268, p.111-116, 2011.
3. SHEN, Chensi et al. H₂O₂-induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. *Chemical Engineering Journal*. v. 2, n.166, p. 474-482, 2011.
4. MITTAL, Alok. GAJBE, Vibha. MITTAL, Jyoti. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, methyl violet through adsorption over granulated waste materials. *Journal of Hazardous Materials*. v. 2, n. 150, p. 364-375, 2008.

5. AZIZIAN, Saeid. HAERIFAR, Monireh. BASHIRI, Hadis. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling. Chemical Engineering. v. 1, n. 146, p. 36-41, 2009.
6. XIE, Yanfang et al. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. Chemical Engineering Journal. v. 2, n.168, p.959-963, 2011.
7. XU, Ren-kou et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. Bioresource Technology. v. 22, n. 102, p. 10293-10298, 2011.
8. CHIOU, Ming-Shen. HO, Pang-Yen. LI, Hsing-Ya. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. Dyes and Pigments. v. 1, n. 60, p. 69-84, 2004.
9. ZHOU, Limin et al. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres. Desalination. v. 1-3, n. 258, p. 41-47, 2010.
10. DUAN, Jingmin, et al. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. Desalination, v. 293, p. 46-52, 2012.
11. DENKBAS, Emir et al. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. Reactive & Functional Polymers, v. 50, p.225-232, 2002.