



UTILIZAÇÃO DE MICROESFERAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA PARA REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA 2B EM MEIO AQUOSO

L. T. Toaldo; C. De Marco; J. S. Crespo; M. Giovanela; L. N. Carli

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Universidade de Caxias do Sul
Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – CEP: 95070-560 – Caxias do Sul – RS – Brasil
Telefone: (54) 3218-2100 – E-mail: lncarli@ucs.br

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar microesferas magnéticas de quitosana visando à remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso através do processo de adsorção. As microesferas magnéticas foram preparadas na presença de magnetita (Fe_3O_4) e caracterizadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR). Em seguida, as microesferas magnéticas de quitosana foram utilizadas na remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. Os resultados confirmaram a obtenção das microesferas, com características magnéticas, e a manutenção dos grupos funcionais responsáveis pelo processo de adsorção. Foram obtidos percentuais de remoção do corante da ordem de 86%. Além disso, os resultados demonstraram que o tempo de contato é um importante parâmetro que influencia a remoção do corante.

PALAVRAS-CHAVE: microesferas de quitosana; adsorção; violeta de metila 2B.

ABSTRACT: The aim of this work was to prepare and characterize magnetic chitosan microspheres and evaluate its application in the removal of methyl violet 2B dye through adsorption process in aqueous medium. The magnetic microspheres were prepared in the presence of magnetite (Fe_3O_4). The morphology of the microspheres was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and the chemical characterization was performed by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). Then, the magnetic chitosan microspheres were used in the removal of methyl violet 2B dye in aqueous medium. The results obtained confirmed the magnetic characteristics of the microspheres and the maintenance of the functional groups responsible for the adsorption. The removal percentage of the dye was of up to 86%. Moreover, it was observed that the contact time is an important parameter which influences the removal of the dye.

KEYWORDS: chitosan microspheres; adsorption; methyl violet 2B.

1. INTRODUÇÃO

A poluição da água é um grave problema ambiental e que vem atraindo a atenção mundial, uma vez que vários poluentes estão atingindo sistemas aquáticos como resultado da rápida industrialização e urbanização (Reddy e Lee, 2013). O uso de corantes em indústrias têxteis, de plástico, alimentícia e farmacêutica pode gerar efluentes potencialmente poluidores. Os corantes,

ao atingirem os cursos d'água, produzem sérios impactos ambientais por serem carcinogênicos, tóxicos para a vida aquática e esteticamente desagradáveis (Copello et al., 2011). De acordo com Mahmoodi et al. (2011), a cor é o primeiro parâmetro a ser reconhecido em efluentes, e a presença de corantes, mesmo em quantidades muito pequenas, é altamente visível e indesejável.

A dificuldade na descoloração dessas substâncias deve-se às suas complexas estruturas, nas quais estão presentes anéis aromáticos,



responsáveis também pela mutagenicidade e carcinogenicidade (Mittal, 2010). Assim como a descoloração, o tratamento de corantes também é complicado, pois são compostos por moléculas orgânicas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis à luz, ao calor e a agentes oxidantes (Crini, 2006).

Durante as últimas décadas, vários métodos de tratamento – físicos e químicos – têm sido utilizados para remover a cor de efluentes contendo corantes, os quais variam em custo operacional e impacto ambiental (Sadeghi-kiakhani et al., 2013).

Em comparação com outras técnicas, a adsorção é um método econômico e eficaz para a remoção de contaminantes, inclusive em soluções muito diluídas. Assim, vários tipos de adsorventes estão sendo desenvolvidos e amplamente aplicados no tratamento de efluentes (Dai et al., 2011). Crini e Badot (2008) ressaltam vários adsorventes de baixo custo, como carvões ativados de resíduos sólidos, subprodutos industriais, resíduos agrícolas, argilas, polissacarídeos e biomassas de origem fúngica ou bacteriana.

Dentre estes, destaca-se a quitosana, um polissacarídeo proveniente da desacetilação da quitina em meio alcalino (Bonilla et al., 2013). Este biopolímero de origem renovável, cuja estrutura está representada na Figura 1, tem atraído considerável atenção para aplicações ambientais – especialmente para remoção de corantes – devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade, baixo custo e abundância na natureza (Wen et al., 2012).

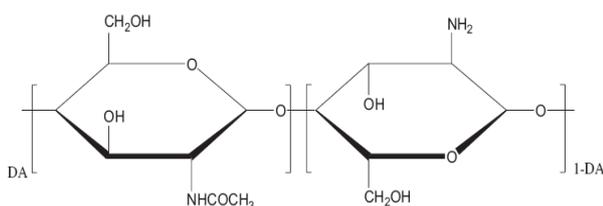


Figura 1. Estrutura química da quitosana (Crini e Badot, 2008).

Para facilitar a separação do adsorvente (quitosana) do meio aquoso, foram utilizadas partículas de magnetita (Fe_3O_4). Diversos estudos vêm demonstrando eficiência na adsorção quando partículas magnéticas são incorporadas à quitosana. Limin Zhou et al. (2010) utilizaram microesferas magnéticas de quitosana modificadas com etilenodiamina para a remoção de íons $\text{Hg}(\text{II})$

em solução aquosa; Chensi Shen et al. (2011) empregaram o hidrogel de quitosana- $\text{Fe}(\text{III})$ para a remoção de corantes; P. Podzus et al. (2009) sintetizaram microesferas magnéticas de quitosana para adsorção de $\text{Cu}(\text{II})$; nanopartículas de quitosana- Fe_3O_4 foram utilizadas por Gui-Yin Li et al. (2010) para a remoção de *Saccharomyces cerevisiae*, uma proteína do tipo álcool desidrogenase, que causa a redução do ácido fenilglicoxílico para ácido *R*-mandélico, precursor de produtos farmacêuticos como penicilina sintética.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo preparar e caracterizar microesferas magnéticas de quitosana, bem como avaliar a eficiência deste adsorvente na remoção do corante violeta de metila 2B (VM 2B) presente em meio aquoso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a preparação da magnetita (Fe_3O_4), foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de ferro(III) hexaidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de ferro(II) heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), adquiridos da Sigma-Aldrich, e hidróxido de sódio (NaOH), fornecido pela 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 monolaurato de polioxietilenosorbitan (Tween-80), fornecidos pela 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.

2.2. Preparação das Nanopartículas de Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) foi preparada com base no método da precipitação química proposto por Duan et al. (2012). Inicialmente, preparou-se 500 mL de uma solução contendo 7,28 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,75 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, a suspensão foi então refluxada durante 3 h em um



banho de glicerina a 120 °C, sob atmosfera de N₂. Posteriormente, a mistura foi resfriada até 50 °C e, em seguida, sob agitação magnética vigorosa, foi adicionada, gota a gota, uma solução de NaOH 4,0 mol L⁻¹ até que o pH do meio ficasse entre 9,0 e 10,0. A mistura foi então envelhecida nessa mesma temperatura durante 2,5 h, também sob atmosfera de N₂. Ao término deste procedimento, as nanopartículas de Fe₃O₄ foram isoladas por centrifugação e lavadas com água deionizada até o pH se tornar neutro. A secagem foi realizada em estufa a 60 °C por 24 h.

2.3. Preparação das Microesferas Magnéticas de Quitosana

As microesferas magnéticas de quitosana foram preparadas com base no método proposto por Denkbas et al. (2002). 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% v/v) 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.

2.4. Caracterização das Microesferas Magnéticas de Quitosana

A morfologia das microesferas foi analisada por meio da técnica de 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, com magnificação de 600 vezes, utilizando elétrons secundários para detecção. Anteriormente às análises, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

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 Nicolet iS10, com cristal de diamante, utilizando 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.5. Ensaios de Adsorção

Inicialmente, foram realizados testes de adsorção com quitosana em três formas distintas, de modo a comparar a eficiência de remoção de cada uma delas: quitosana comercial, microesferas de quitosana sem material magnético e microesferas magnéticas de quitosana. Utilizou-se 25 mL de solução de violeta de metila 2B com concentração de 50 mg L⁻¹, contendo 0,1 g de adsorvente. 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 e contendo 0,1 g de microesferas magnéticas de quitosana 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.

O percentual de remoção do corante foi analisado por 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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Morfologia

As imagens de MEV (Figura 2) confirmaram o formato esférico da quitosana modificada e da quitosana magnética, em comparação à quitosana comercial. O diâmetro médio das partículas foi de aproximadamente 40 µm.

O mapeamento composicional da amostra por EDS (Figura 3) permitiu verificar que as partículas de magnetita encontram-se uniformemente distribuídas na superfície das microesferas, com alguns pontos de aglomeração.

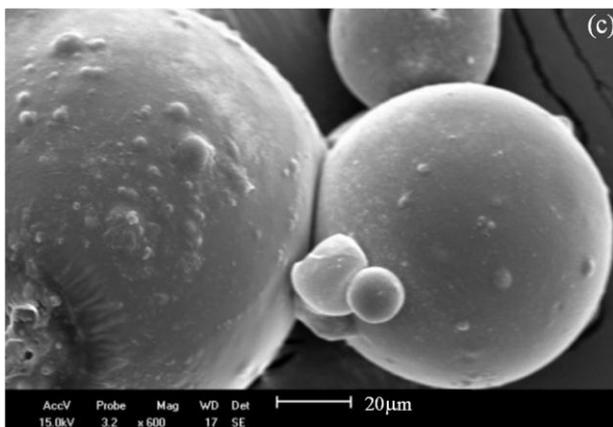
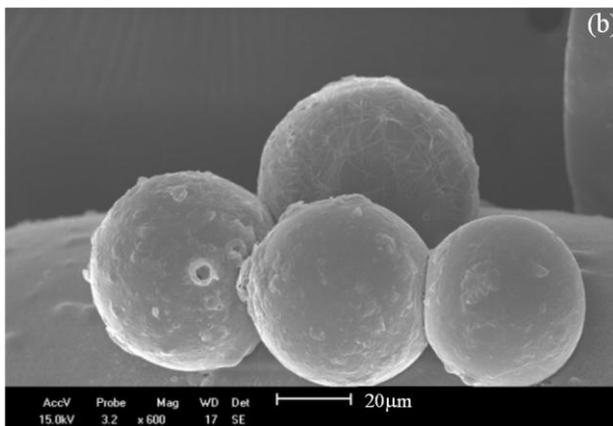
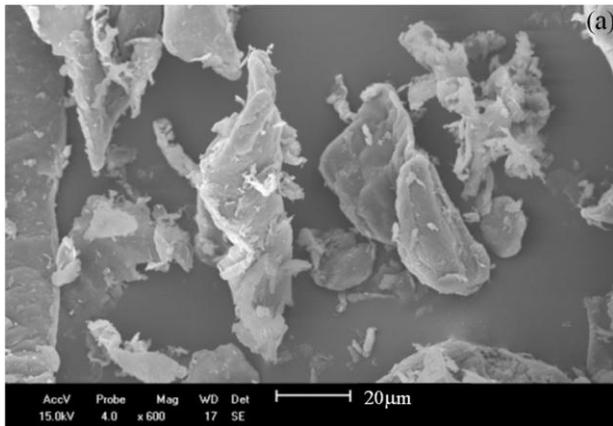


Figura 2. Imagem de MEV da (a) quitosana comercial, (b) das microesferas de quitosana e (c) das microesferas magnéticas de quitosana.

Os grupos funcionais da quitosana são importantes para diversas aplicações. Portanto, é importante que os grupos funcionais sejam mantidos, mesmo que a geometria seja alterada para microesferas (Denkbas et al., 2002). Os espectros de FTIR-ATR para todas as formas de quitosana (comercial, microesferas e microesferas magnéticas) e para a magnetita estão representados na Figura 4.

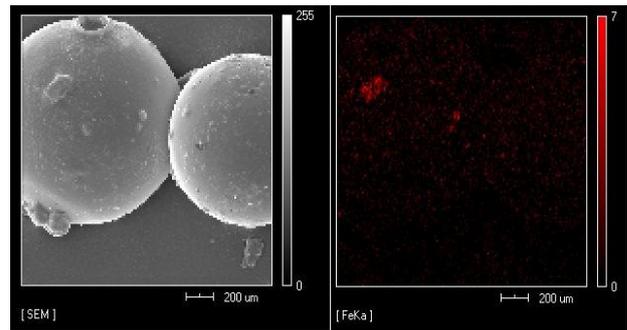


Figura 3. Mapeamento por EDS das microesferas magnéticas de quitosana.

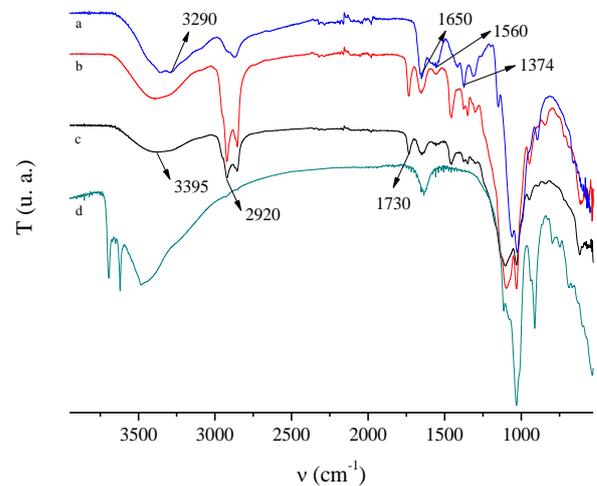


Figura 4. Espectro de FTIR-ATR da (a) quitosana comercial, (b) das microesferas de quitosana, (c) das microesferas magnéticas de quitosana e (d) da magnetita.

O espectro de FTIR-ATR da quitosana apresenta 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 (b e c). Em 1650, 1560 e 1374 cm^{-1} tem-se, respectivamente, a deformação axial $\text{C}=\text{O}$ de amidas secundárias, a deformação angular simétrica do grupo NH_2 no plano e a deformação angular do grupo CH_3 . Portanto, os grupos funcionais da quitosana foram mantidos, mesmo após a formação das microesferas e a reticulação.



3.2. Ensaios de Adsorção

Inicialmente, testou-se a eficiência da quitosana comercial em relação às microesferas de quitosana para uma solução de violeta de metila 2B com uma concentração de 50 mg L^{-1} . Os resultados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Percentual de remoção de violeta de metila 2B.

Quitosana	Remoção (%)
Comercial	19,3
Microesferas de quitosana	60,5
Microesferas magnéticas	86,0

Observou-se um maior percentual de remoção para a quitosana magnética, o que indica que as nanopartículas de magnetita potencializam sua capacidade de remover o corante violeta de metila 2B, presente em meio aquoso.

Em função do elevado percentual de remoção observado, os testes posteriores, que avaliaram o efeito do tempo de contato, foram realizados utilizando-se apenas as microesferas magnéticas de quitosana. O percentual de remoção do corante, na concentração de 60 mg L^{-1} , em função do tempo de contato está apresentado na Figura 5.

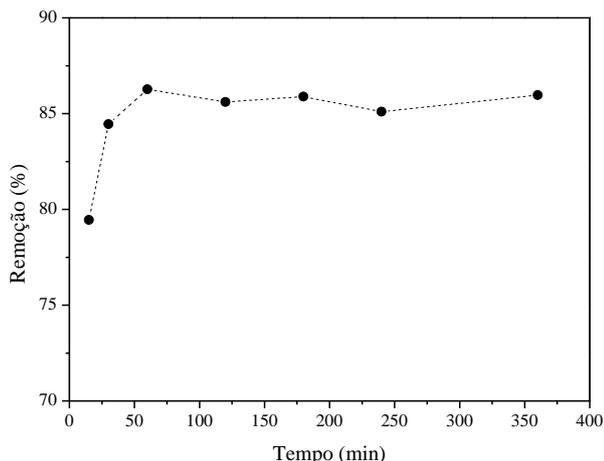


Figura 5. Percentual de remoção do corante violeta de metila 2B em função do tempo de contato.

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%, e que este percentual se

mantém mais ou menos constante para tempos de contato maiores.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo, microesferas magnéticas de quitosana foram preparadas e utilizadas como adsorvente para a remoção do corante violeta de metila 2B, em meio aquoso. Os resultados preliminares revelaram o potencial deste material para ser aplicado na remoção de corantes através do processo de adsorção. Além disso, a presença de magnetita aumentou a eficiência de remoção e proporcionou um método simples e rápido de coleta do material adsorvente para posterior reuso, reduzindo assim a geração de resíduos sólidos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- BONILLA, J. et al. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. **J. Food Eng.** V. 119, n. 2, p. 236-243, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877413002616>> Acesso em: 07 nov. 2013.
- COPELLO, G. et al. Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol-gel method. **J. Hazard. Mater.** V. 186, n. 1, p. 932-939, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410015232>>. Acesso em: 05 nov. 2013.
- CRINI, G., BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.** V. 4, n. 33, p. 399-447, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007001293>> Acesso em: 07 nov. 2013.



CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresour. Technol.** V. 97, n. 9, p.1061–1085, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405002452>> Acesso em: 07 nov. 2013.

DAI, J. et al. Phosphate adsorption from aqueous solutions by disused adsorbents: Chitosan hydrogel beads after the removal of copper(II). **Chem. Eng. J.** V. 166, n.3, p. 970–977, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710011812>> Acesso em: 07 nov. 2013.

DENKBAS, E. et al. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. **React. Funct. Polym.** v. 50, p.225–232, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514801001158#>>. Acesso em: 30 out. 2013.

DUAN, J. et al. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, v. 293, p. 46–52, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412001233>>. Acesso em 30 out. 2013.

LI, G. et al. Surface functionalization of chitosan-coated magnetic nanoparticles for covalent immobilization of yeast alcohol dehydrogenase from *Saccharomyces cerevisiae*. **J. Magn. Magn. Mater.** V. 322, p. 3862–3868, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310005342>>. Acesso em 30 out. 2013.

MAHMOODI, N. et al. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. **Desalination**. V. 267, n. 1, p. 64–72, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410006569>>. Acesso em 05 nov. 2013.

MITTAL, A. et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. **J. Colloid Interface Sci.** V. 343, n. 2, p. 463–473, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979709015240>>. Acesso em 05 nov. 2013.

PODZUS, P. et al. Chitosan magnetic microspheres for technological applications:

Preparation and characterization. **Physica B: Condensed Matter**. V. 404, n. 18, p. 2710–2712, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609004232>>. Acesso em 03 nov. 2013.

REDDY, D. H., LEE, S. M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Adv. Colloid Interface Sci.** 2013. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868613001176>>. Acesso em 05 nov. 2013.

SHEN, C. et al. H₂O₂-induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. **Chem. Eng. J.** V. 166, n. 2, p. 474–482, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471001048X>>. Acesso em 05 nov. 2013.

SADEGHI-KIAKHANI, M. et al. Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. **J. Environ. Chem. Eng.** V. 1, n.3, p. 406–415, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713000638>>. Acesso em 05 nov. 2013.

WEN, Y. et al. Glow discharge plasma in water: A green approach to enhancing ability of chitosan for dye removal. **J. Hazard. Mater.** V. 201–202, n. 30, p. 162-169, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411014373>>. Acesso em 05 nov. 2013.

ZHOU, L. et al. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres. **Desalination**. V. 258, n. 1-3, p. 41–47, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002079>>. Acesso em 08 nov. 2013.