

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FILTRANTE DA QUITOSANA PARA REMOÇÃO DE ESPÉCIES DE MANGANÊS.

A.G. Alves¹; P. S. Novais²; R. B. Hernandez³.

1- Graduação em Ciências Ambientais - Universidade Federal de São Paulo
Rua Prof. Artur Riedel, 275 - Cep 09972-270 - Diadema - SP – Brasil
Telefone: (5511) 3319-3300 - Fax: (5511) 4043-6428

2- Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade - Universidade Federal de São Paulo
Paulo

Rua Prof. Artur Riedel, 275 - Cep 09972-270 - Diadema - SP – Brasil
Telefone: (5511) 3319-3300 - Fax: (5511) 4043-6428

3 - Departamento de Química – Universidade Federal de São Paulo
Rua Prof. Artur Riedel, 275 - Cep 09972-270 - Diadema - SP – Brasil
Telefone: (5511) 3319-3300 - Fax: (5511) 4043-6428

RESUMO: O despejo de resíduos nos corpos d'água destinados ao consumo humano é um problema antigo e que tecnologias convencionais de tratamento ainda não conseguiram solucionar completamente, uma vez que a especiação química é um assunto que tem recebido pouca atenção no desenho e aplicação de sistema de tratamento de efluentes e purificação de águas. Em contrapartida, os processos sorcivos com membranas naturais apresentam-se como alternativas de baixo custo e alta eficiência. O presente trabalho objetivou avaliar o potencial filtrante da Quitosana para remover três espécies de Mn de águas, sendo elas Mn (II), Mn(III) e Mn (IV). Foi parcialmente demonstrado que a especiação química parece ser um fator determinante nesse processo de remoção. Estudos estão em curso, para verificar e aumentar a eficiência do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Quitosana, Sorção e Manganês.

ABSTRACT: The dumping of waste in bodies of water projected for human consumption is an old problem that the conventional treatment technologies haven't been able to resolve completely, since since the chemical speciation is a subject that has received little attention in the design and implementation of wastewater treatment and water purification system. In contrast, the sorption processes with natural membranes present themselves as low-cost alternatives and high efficiency. The present study aimed to evaluate the potential from Chitosan filter to remove three species of manganese, Mn(II), Mn(III) and Mn(IV). Was partially demonstrated that the chemical speciation appears to be a determining factor for Mn removal of water. Studies are ongoing to verify and increase the efficiency of the process studied.

KEYWORDS: Chitosan, Sorption and Manganese.

1-INTRODUÇÃO

A Organização Mundial de Saúde (OMS) define saneamento como “o conjunto de ações que tendem a conservar e melhorar as condições do

meio ambiente em benefício da saúde”. A partir da segunda metade do século XX, o desenvolvimento agrícola e industrial impôs intensa produção e uso de novas substâncias químicas (metais, agrotóxicos, fármacos e hormônios sintéticos). Essas práticas têm gerado deposição de resíduos nos corpos d'água destinados ao abastecimento público, que caracterizam vários e contínuos eventos de contaminação e eutrofização das águas, incluindo o afloramento de cianobactérias produtoras de cianotoxinas, assim como sérios eventos de contaminação hídrica de populações expostas a essas substâncias.

Segundo Gupta et al.(2007), um dos problemas ambientais mais antigos refere-se aos “metais tóxicos”, devido a sua não-biodegradabilidade, toxicidade aguda e crônica, e carcinogenicidade.

Tecnologias de tratamento convencionais (coagulação, floculação, precipitação, cloração e oxidação) não são econômicas, normalmente geram outros resíduos que podem ser ainda mais tóxicos (Sud et al., 2008) e não demonstram grande efeito em casos de especiação química. A sorção vem apresentando uma excelente alternativa aos processos tradicionais devido à larga disponibilidade de biomassas naturais como a quitina, em que a presença de grupos funcionais tem afinidade para diferentes poluentes.

1.1 Considerações sobre o processo de filtração

O diâmetro molecular é um parâmetro bastante significativo num processo de sorção uma vez que compostos menores tendem a difundir-se para o interior do sólido e como resposta tem-se maior adsorção. Os fenômenos de adsorção podem ser físicos, chamados de fisissorção, ou químicos, quimissorção. (Boniolo, 2008) A adsorção física é rápida e reversível, o adsorvato encontrara-se ligado à superfície por forças de Van der Waals que mesmo com longo alcance, são fracas. [63,64]. Enquanto que na adsorção química a reação química entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente se dá por meio das valências livres destas moléculas, que tendem a se acomodar em

sítios que propiciem um número de coordenação máxima com o adsorvente. (Boniolo, 2008)

1.2 Quitosana

A quitosana tem origem no exoesqueleto de crustáceos que é rico em Quitina, um carboidrato polimérico precursor da quitosana. A purificação da quitina para obtenção de quitosana requer várias etapas, entre elas a desmineralização, a desproteínização, a descoloração e a desacetilação (Tajik et al., 2008). A quitina e seu derivado a quitosana podem ser usadas na remoção de desreguladores endócrinos das águas tais como a estrona e o 17-estradiol (Zhang and Zhou, 2005).

Segundo Kimura (2001), Weska et Al (2007), foi demonstrado que a quitosana tem grupos amino que podem ser protonados em meio ácido e interagir com partículas de cargas opostas.

Talvez uma das aplicações mais bem estudadas da quitina e da quitosana seja o potencial desses polímeros para complexar metais divalentes (Cu, Mn, Zn) e trivalentes tais como Fe, entre outros, que é um processo pH dependente, como uma eficiência acima de 80% para pH das águas naturais entre 6 e 8 (Hernandez et al., 2007; Hernandez et al., 2008).

A facilidade da quitosana interagir com os metais citados se devem a três fatores, segundo Hernandez (2008): a) a grande presença de grupos hidroxila faz com que tenha alta hidrofiliçidade; b) a grande presença de grupos amino quimicamente ativos; c) a flexibilidade da cadeia polimérica. Adicionalmente, estudos têm demonstrado que a quitosana, quando complexada com metais tais como os titânio e ferro e/ou com argilas podem servir como floculante de cianobactérias, com mais de 90 % de eficiência para valores de pH 5 – 9 (Pan et al., 2006b). Os exemplos apresentados justificam o potencial destes polímeros para atividades de purificação de águas de consumo humano. Além de que, muitos dos sistemas de tratamento de água não têm avaliado satisfatoriamente o papel e a importância da especiação química. Precisamente esse é o principal desafio deste trabalho.

2 - OBJETIVO GERAL.

Avaliar o papel da especiação química na remoção de Mn de águas destinada aos consumo humano, com membranas de quitosana.

2.1 Objetivo específico

- Caracterizar o material adsorvente através de análises de impurezas após ensaios de lixiviação e análises de parâmetros como pH, condutividade, massa específica, tamanho dos grãos e a distribuição de tamanhos, porosidade, solubilidade e análises morfológica e elementar (MEV).
- Realizar ensaio de filtração com soluções de $MnCl_2$, $KMnO_4$, Cit.Mn II e Cit.Mn III.

3 – EXPERIMENTAL

3.1 Síntese de modelos de águas contaminadas

Foram preparadas amostras de águas sintéticas, mediante a adição de contaminantes metálicos (Mn^{2+}). Os sais para o preparo da solução foram pesados em balança analítica e dissolvidos em água deionizada: cloreto de manganês, permanganato de potássio, citrato de manganês II e citrato de manganês III, assim poderíamos observar a sorção nas três espécies de manganês–Mn (II); Mn (III); Mn (IV), - principalmente quando associada a um ligante, formando um complexo.

A solução estoque de 0,1 ppm será guardada em frascos até a sua utilização. Essas soluções serão submetidas a esquemas de filtração e análises.

3.2 Preparação e caracterização do meio filtrante.

A Quitosana foi obtida a partir da reciclagem de carapaças de crustáceos, material que foi comprado da Polymar, empresa localizada no Ceará (<http://www.polymar.com.br>).

As amostras foram submetidas a lavagem com a água comum, secagem por aquecimento ($100^\circ C$) durante 24 horas, para obter amostras com menos 10% de umidade.

Essa seção visa gerar materiais de diferentes granulometrias, a fim de se obter dispositivos com porosidade $<22 \mu m$, foi passado o material por uma peneira que garantisse tal granulometria.

O empacotamento do material foi realizado em cartuchos SPE de polipropileno, o qual antes de se colocar o material é posto um frits de $20 \mu m$ de polietileno, para então receber o material.

Os teores das espécies metálicas foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, 4100 MP-AES.

O sistema de filtração é composto por uma bomba de vácuo e um sistema manifold.

3.3 Filtração

Ocorreu da seguinte forma: filtração com água deionizada para realizar o controle (três vezes), filtração com as soluções em estoque, seguida de três filtrações com água deionizada para conhecer o comportamento do material pós contato com os metais em estudo.

4 – RESULTADOS

4.1 Caracterização do material

Na Figura 1, podemos ver que ao passar a mili-Q, há a redução das concentrações de Mangânes da 1º lavagem para a 2º lavagem, sendo que a quitosana já apresenta uma baixa concentração desse elemento. No entanto, há um expressivo aumento dessa concentração quando passa-se a 3º lavagem de mili-Q, revelando a necessidade de observar a quantidade de íons presentes nessas soluções. Essas lavagens são muito importantes para reduzir a presença do elemento na estrutura do biopolímero e de outras possíveis impurezas.

Desse modo, foi realizado o ensaio de condutividade elétrica (Figura 2), em que se avalia a capacidade de condução da eletricidade por meio

dos íons presentes em solução. No ensaio apresentado pela Figura 2, percebe-se que, após o ensaio, a água Mili-Q que passa pelo material tem a redução da condutividade, ou seja, menor a quantidade de íons na solução, podendo, até mesmo, ser comparada com a condutividade presente na água da torneira e que é consumida diariamente. Mostrando assim, a importância de passar três vezes a mili-Q antes da solução. Além de que, isso indica a liberação de íons pela quitosana, assegurando um meio filtrante sem a interferência de outros íons como impurezas e possibilitando sítios ativos para a sorção.

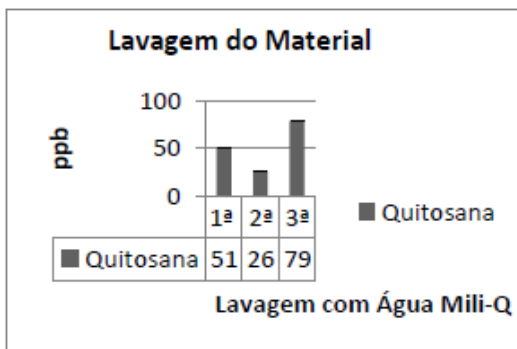


Figura 1 - Resultados preliminares da lavagem do material.

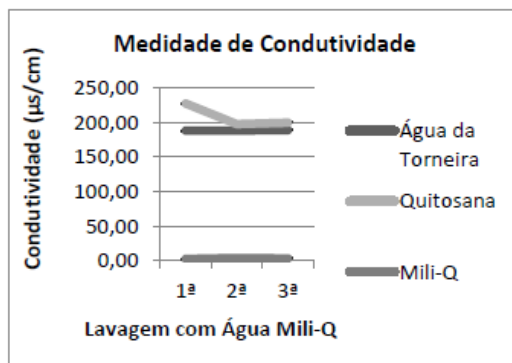


Figura 2 – Medidas de condutividade da água Mili-Q, da água da torneira e da água Mili-Q após passar pela coluna de quitosana.

A Figura 3 apresenta as imagens A (magnificação 50 vezes) e B (magnificação 2500 vezes) realizadas por Microscopia eletrônica de Varredura, e demonstram a quitosana com traços irregulares e sem indicações de incrustações, o que

pode demonstrar, um material sem impurezas (Folzke,2013). Além de que, as duas figuras apresentam a estrutura laminar e rugosa da quitosana. Características que favorecem a sorção do manganês, já que os poros atraem os íons metálicos para dentro da estrutura da quitosana. Para saber sobre as áreas de atração da quitosana, foi realizado a espectroscopia de absorção no infravermelho.

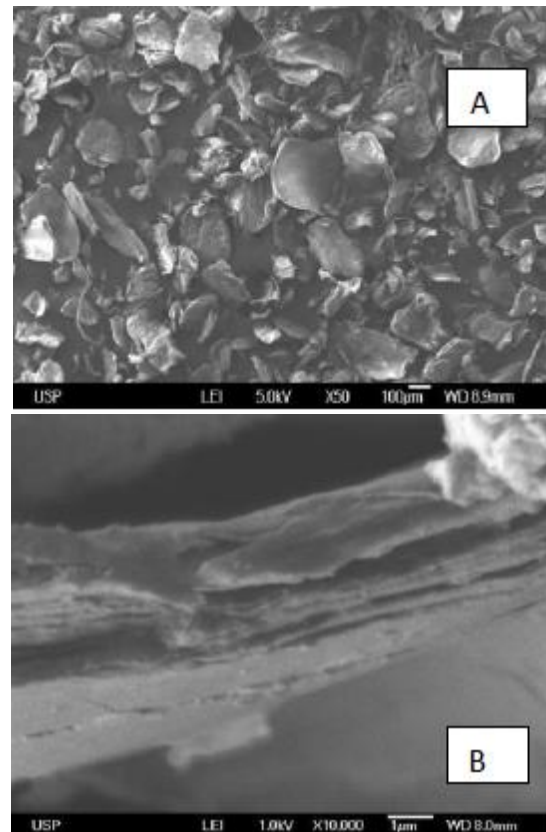


Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura da Quitossana.

O método analítico apresentado na Figura 4 nos permite visualizar as ligações presentes na quitosana, sendo o pico de 3600 a 3200 a ligação entre nitrogênio e hidrogênio, 1600 e 1400 a ligação dupla de carbono com oxigênio e próximo de 1000, a ligação entre carbono-oxigênio-carbono. Indicando que a sorção de manganês pode ocorrer através das hidroxilas protonadas, a partir da complexação desse íon.

Segundo Folkze(2013), quando em contato com íons metálicos, a quitosana apresenta um

espectro com bandas mais alargadas na região das tensões O-H e N-H. Mostrando que por possuir estes grupos, ela tende a complexar metais como o Mn. Estes dados são confirmados pelo difratograma da quitosana que apresentou um pico característico de material cristalino, o que se deve as fortes interações entre os grupos amina, ligações de hidrogênio e álcoois.

Segundo Folzke (2013), a interação entre os íons metálicos e a Quitosana daria-se a partir da formação de compostos de coordenação, em que o íon estaria cercado pelo nitrogênio advindo do grupo amino, oxigênio da hidroxila e até mesmo de moléculas de água.

Deve-se ressaltar que a sorção de íons metálicos pela quitosana tem um comportamento dependente do pH. Como já foi citado, em pH neutro a básico não há a competição entre o Mn e íons H⁺, o que ocorre em meio ácido (Boniolo,2008).

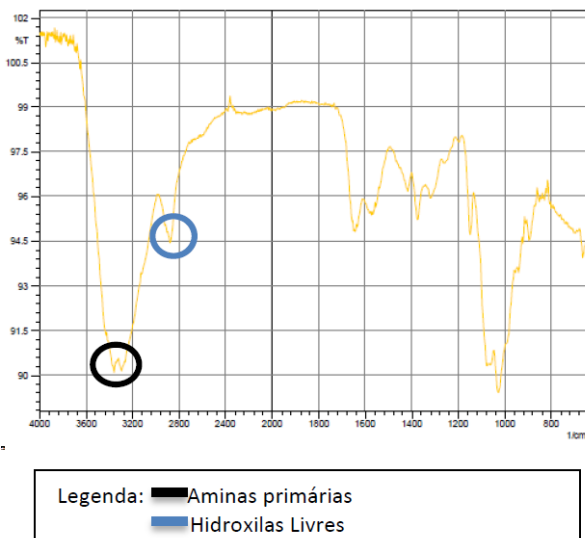


Figura 4 - Resultado da espectroscopia de absorção no infravermelho.

Este gráfico, mostrado na Figura 5, apresentam que a quitosana consegue reter, aproximadamente, 30% da concentração total de Mn (100 ppb), sendo o melhor resultado com a espécie de Mn(II)Cit e Mn(III)Cit 1:3. Este fato se explica pela Teoria de Person, em que um ácido duro, como as soluções usadas, tendem a ter uma interação maior com as bases dura, o que pode ser

representadas pelos oxigênios presentes na quitosana. Além de que, devido a instabilidade do Manganês na forma (III), este pode estar passando para a forma (II) e assim facilmente adsorvido pelo material.

Ressaltando que uma maior quantidade de citrato (1:6) parece estar dificultando a interação de sorção do íon com a quitosana, o que pode ser explicado pela ligação entre o ligante (citrato) e o metal (Mn), onde há alta afinidade um pelo outro, a partir do conhecimento de que quanto maior o estado de oxidação, maior a estabilidade do complexo com o ligante, formando um complexo solúvel com baixa afinidade pelo sorvente (Sposito, 1994).

Os resultados indicam uma eficiência da absorção da seguinte maneira: Mn(II)Cit > Mn(III)Cit 1:3 > KMnO₄ > Mn(III)Cit 1:6 > MnCl₂, mostrando que a especiação química interfere na sorção do metal em suas diferentes espécies.

Deve-se notar, também, que após a passagem do contaminante, passou Água Mili-Q na coluna para avaliar se o material libera o Manganês adsorvido, e percebe-se que há uma liberação significativa, apenas, no caso do Cloreto de Manganês em que a sorção não é eficiente.

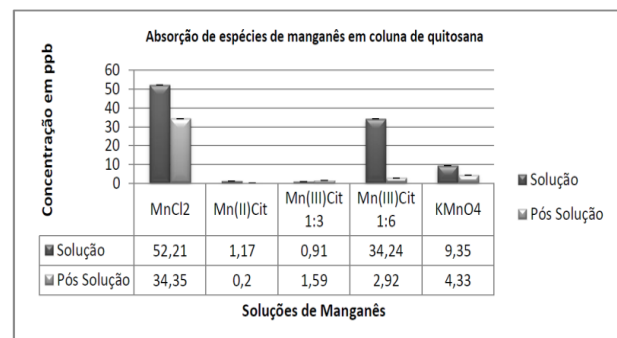


Figura 5 - Absorção de espécies de manganês em coluna de quitosana com média e desvio padrão.

Foram realizados teste de potabilidade da água, que nos permitiu visualizar qual o caráter das soluções que passam pela quitosana, sendo desse modo, em geral, sem traços de nitrito e nitrato, águas muito brandas e com níveis de amônia (entre 0,001-0,01 ppm). Podem-se destacar os pós- solução de citrato de manganês

II, cloreto de manganês e permanganato de potássio, onde a solução tem caráter muito dura. No entanto, precisa-se de mais estudos, pois apenas pode-se dizer que, no momento, baseado nestes padrões a água tem potencial para o consumo.

5 – CONCLUSÃO

Os resultados preliminares sugerem que a especiação química pode ser determinante no processo de sorção do Mn pela quitosana. Nesse sentido, a quitosana foi mais efetiva, quando o Mn está complexado com citrato.

Ainda ocorrerão mais análises, mas ao que tudo indica a quitosana tem alto potencial para participar de um purificador de água.

6- REFERÊNCIA

BILA, D. M., DEZOTTI, M., 2007. *Quim. Nova*, 30(3): 651-666.

BONIOLO, M. R.; *Biossorção de Urânio Nas Cascas de Banana*, Dissertação de Mestrado, IPEN, 2008

FOLZKE, CRISTIANE TAROUÇO ET AL. Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana. 2013.

GUPTA V. B., ANITHA S., HEGDE M. L., ZECCAL., GARRUTO R. M., RAVID R., SHANKAR S. K., STEIN R., SHANMUGAVELU P., RAO K. S. J. *CMLS, CELL. MOL. Life Sci.* 2005, 62, 143–158.

HERNÁNDEZ R.B. MANGANÊS: O papel do fracionamento químico e da especiação como determinantes de seu comportamento geoquímico e neurotóxico nos organismos em desenvolvimento. 2009. 140p. Tese (Doutorado) -Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-27042010-085048/en.php>

HERNANDEZ R.B., FRANCO, A.P., YOLA, O.R., DELGADO, A.L., RECIO, A.L., FELCMAN, J., MERCÊ, A. L. R., 2008. *Journal of Molecular Structure*, 877: 89-99.

HERNANDEZ, R.B., FARINA, M., ESPÓSITO, B. P., SOUZA-PINTO, N. C., BARBOSA, F., SUÑOL, C., 2011. *Toxicological Sciences*, 124: 414-423.

HERNÁNDEZ, R.B., OLIVEIRA, E. AND ESPÓSITO, B.P., 2009. *J Environ Monit.* 11, 1236-1243

HERNANDEZ, R.B., YOLA, O.R., MERCÊ, A.L.R., 2007. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18: 1388-1396.

KIMURA, IRENE YUKIKO ET AL. Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana. 2001.

PAN, G., ZHANG, M-M, CHEN, H., ZOU, H., YAN, H., 2006b. *Environmental Pollution* 141: 195-200.

RODRÍGUEZ, V., MOURA, S., PINTO, E., PEREIRA, C.M.P., BRAGA, R.C., 2006. *Quim. Nova*, 29 (6):1365-1371.

SPOSITO, G.; *Chemical equilibria and kinetics in soils*. New York, Oxford University Press, 1994

SUD, D., MAHAJAN,G., KAUR, M.P., 2008. *Bioresource Technology* 99: 6017–6027 .

TAJIK, H., MORADI, M., ROHANI, S.M.R., ERFANI, A.M., JALALI, F.S.S., 2008. *Molecules*, 13, 1263-1274.

WESKA, RAQUEL FARIAS ET AL. Obtenção de quitosana a partir de carapaças de siri. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 1, n. 1, 2007.

eba 10
2014



WESTRICK, J.A., SZLAG, D.C., SOUTHWELL, B.J., SINCLAIR, J., 2010. Anal Bioanal Chem 397:1705–1714.

ZHANG, Y., ZHOU, J.L., 2005. Water Res. 39(16),3991