

EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA POR QUITOSANA E QUITOSANA MODIFICADA COM CIANOQUANIDINA

J. O. GONÇALVES¹, C. F. ALVES¹, T. GIORDANI¹, C. N. GROTH¹, M. T. SCALCO¹, G. L. DOTTO² e L. A. A. PINTO¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos

² Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química

E-mail: janaina_sde@hotmail.com

RESUMO – Neste trabalho, quitosana com grau de desacetilação de 85% foi modificada com cianoguanidina, a fim de melhorar seu potencial adsorvente. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análise de infravermelho para comprovar a modificação. O efeito do pH (2–8) foi avaliado na adsorção do corante amarelo tartrazina pela quitosana pura e pela quitosana modificada. Foi observada uma banda do grupo C≡N da cianoguanidina, comprovando que a mesma foi introduzida com sucesso nas cadeias poliméricas de quitosana. Verificou-se que a quitosana modificada foi o melhor adsorvente, apresentando um percentual de remoção de 70% do corante amarelo tartrazina. As máximas capacidades de adsorção foram de 430 mg/g e 255 mg/g, em pH 2, para a quitosana modificada e a quitosana pura, respectivamente, mostrando que a modificação com cianoguanidina melhorou o potencial de adsorção da quitosana.

1. INTRODUÇÃO

Muitas indústrias utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos, tendo como principal justificativa, a melhor aparência do produto (Prado e Godoy, 2003). No entanto, quando descartados de forma incorreta no ambiente, os corantes podem causar graves impactos, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética. Por isso, a remoção destes corantes antes do descarte do efluente industrial tem grande relevância do ponto de vista ambiental (Piccin *et al.*, 2009).

A fim de encontrar técnicas alternativas para a remoção dos corantes de efluentes industriais, a adsorção recebe atenção considerável, pela vasta gama de materiais adsorventes o que têm sido desenvolvidos para esta finalidade (Ramachandra *et al.*, 2007). A adsorção constitui um dos métodos mais simples e eficiente pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas

em baixas concentrações, e, dependendo do material adsorvente que é utilizado, pode se tornar um método com maior custo benefício para o tratamento de efluentes (Kunz *et al.*, 2002).

A utilização da quitosana em operações de adsorção para a remoção de corantes de soluções aquosas vem ganhando destaque na literatura, devido à presença de grupos amino e hidroxila, os quais servem como sítios ativos, fornecendo elevadas taxas de remoção (Wan Ngah *et al.*, 2011). Além disso, podem ser realizadas modificações químicas na estrutura deste biopolímero com substâncias que possam incrementar no desempenho da quitosana como material adsorvente (Fu *et al.*, 2004; Rinaudo, 2006).

Assim, o objetivo deste trabalho foi verificar o efeito do pH (2–8) na adsorção do corante amarelo tartrazina pela quitosana sem modificações e modificada com cianoguanidina.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorbato

Neste estudo, foi utilizado o corante amarelo tartrazina que foi fornecido pela indústria Duas Rodas Ind. (Brasil) com grau de pureza de 85%. Também é conhecido como FD&C Yellow 5 (C.I. 19140), sendo um corante sintético pertencente ao grupo funcional dos azo-compostos. Apresenta uma massa molar 534,4 g/mol. A Figura 1 apresenta a estrutura química do corante amarelo tartrazina.

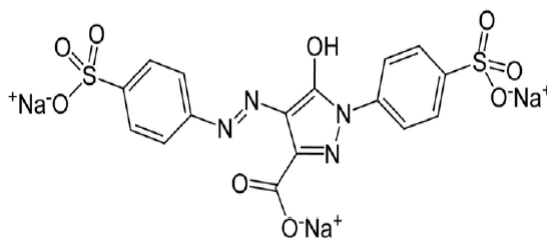


Figura 1 – Estrutura química do corante amarelo tartrazina.

Fonte: Dotto *et al.* (2011).

2.2 Obtenção, caracterização e modificação da quitosana

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram a quitosana e a quitosana modificada. A quitosana em forma de pasta foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) (Weska *et al.*, 2007), após foi seca (Halal *et al.*, 2010) e caracterizada de acordo com o tamanho da partícula (D), microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM-6060, Japão), massa molar (MM) (método viscosimétrico) (Zhang e Neau, 2001) e grau de desacetilação (Tolaimate *et al.*, 2000).

A quitosana em pó foi então modificada com cianoguanidina (Merck, 99,9%) como se segue: 1 g de quitosana foi dissolvida em 100 mL de ácido clorídrico 1% (v/v) sob agitação. Após foram adicionados 0,53 g de cianoguanidina. A temperatura da reação foi aumentada para 90°C e a solução foi agitada durante 3 h. A solução de quitosana modificada com cianoguanidina foi deixada em repouso até que atingisse a temperatura ambiente, após foi seca em estufa à 40°C por 24 h (Wang *et al.*, 2013). As amostras de quitosana antes e após a modificação foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM-6060, Japão) e análise de infravermelho (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japão), a fim de comprovar a modificação.

2.3 Experimentos de adsorção

As amostras de quitosana (25 mg) foram adicionados a 80 mL de água e o pH foi corrigido para 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 através da adição de 10 mL de soluções tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 mol/L. Um volume de 10 mL de solução 1 g/L de corante foram adicionados às soluções de adsorvente. Essas soluções foram colocadas em frascos de 500 mL e agitados a 100 rpm utilizando um agitador termostatizado do tipo de Wagner, por 24 h à 298 K (modelo Fanem 315 SE, São Paulo, Brasil). O líquido foi filtrado (papel filtro Whatmann nº 40), e a quantidade de corante adsorvida foi determinada por espectrofotometria (Quimis Q108 DRM, Brasil) à 425 nm. Os experimentos foram repetidos nas mesmas condições, utilizando a quitosana modificada com cianoguanidina. A capacidade de adsorção do corante (q) (mg/g), foi calculada de acordo com Equação 1.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (1)$$

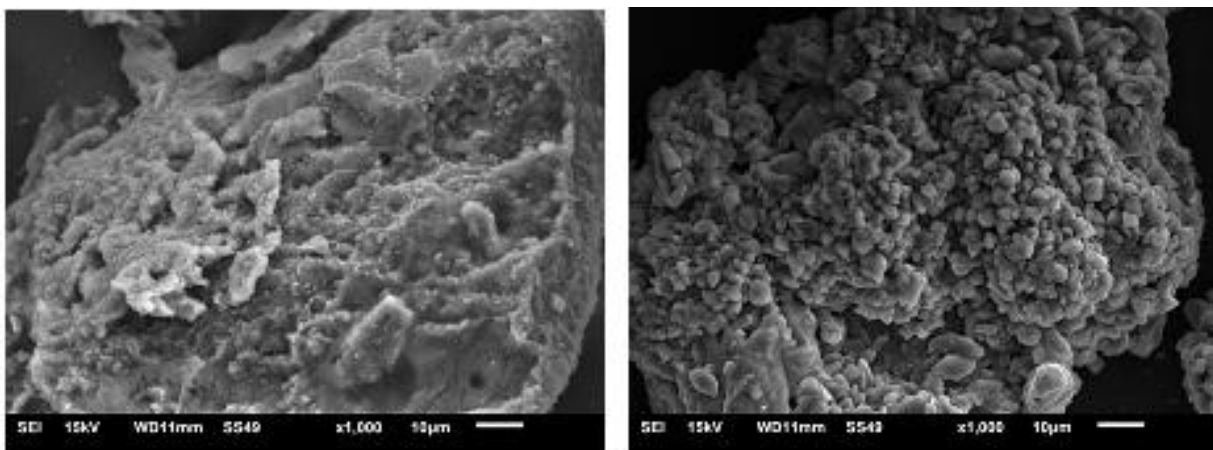
onde C_0 e C_f as concentrações de corante inicial e final na fase líquida (mg/L), respectivamente, m a massa de adsorvente (g), e V o volume da solução (L). O percentual de remoção (% R) foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da quitosana

A Figura 2 apresenta as imagens de MEV para a quitosana sem modificação (Figura 2 (a)) e para a quitosana modificada com cianoguanidina (Figura 2(b)). A partir da Figura 2, pode-se observar que a quitosana antes e depois da modificação apresentaram diferenças na sua superfície, sendo que a quitosana após a modificação apresentou uma superfície com mais concavidades e protuberâncias comparada a quitosana antes da modificação que se apresentou mais lisa.



(a)

(b)

Figura 2 – Imagens de MEV para (a) quitosana sem modificação (b) quitosana modificada.

A quitosana em pó apresentou um diâmetro menor 100 μm , massa molar de 144 ± 7 kDa, e grau de desacetilação de $84,5 \pm 1\%$. Os valores obtidos estão coerentes com o estudo recente encontrados por Dotto *et al.* 2013. A Figura 3 apresenta o espectro FT-IR da quitosana sem modificação e modificada.

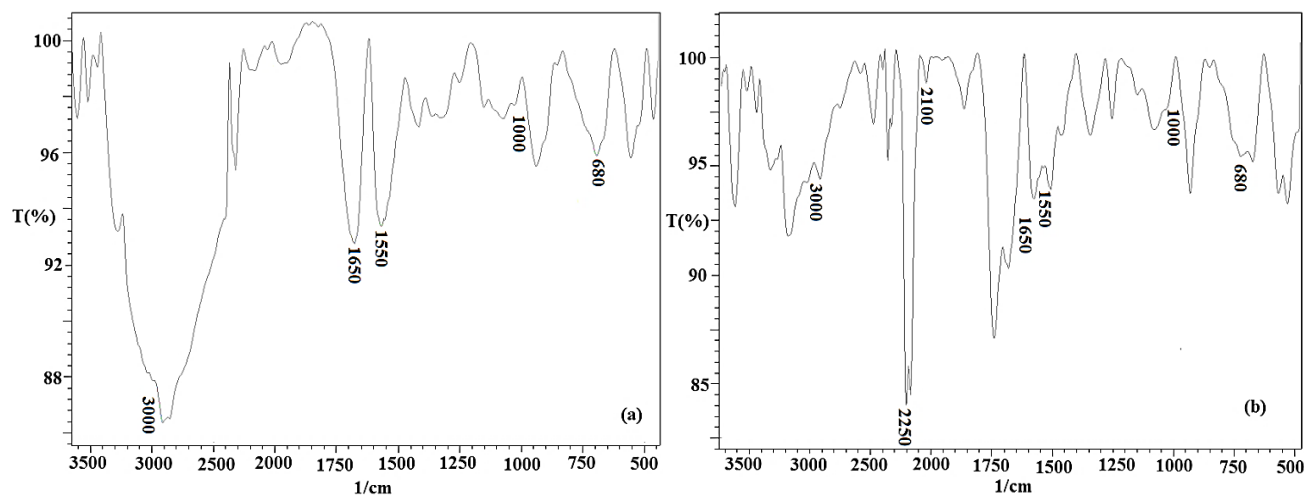


Figura 3 – Espectro infravermelho (FT-IR) (a) quitosana sem modificação (b) quitosana modificada.

Na Figura 3(a) pode se observar as bandas características da quitosana sem modificação, em 3000 cm^{-1} , a banda larga representa os estiramentos das ligações O-H e N-H. A vibração de C=O (banda amida I) foi observada em 1650 cm^{-1} . No pico 1550 cm^{-1} , é observado o estiramento da

ligação C–N da amida. O estiramento da ligação C–O pode ser identificado em 1000 cm^{-1} (Dotto *et al.*, 2013). A deformação angular da ligação N–H pode ser verificada em 680 cm^{-1} (Cadaval Jr. *et al.*, 2013). Após a modificação com cianoguanidina (Figura 3(b)), apareceu uma intensa banda em torno de 2250 cm^{-1} . Este é um vínculo de sal de amônio formado (Zhao *et al.*, 2012). Um pequeno grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ da cianoguanidina apareceu no pico 2100 cm^{-1} . Além disso, a banda larga em torno de 3000 cm^{-1} diminuiu devido à inserção da cianoguanidina no grupo amino de quitosana.

A Figura 4 apresenta a influência do pH nas capacidades de adsorção para a quitosana sem modificação (q) e modificada (q_M).

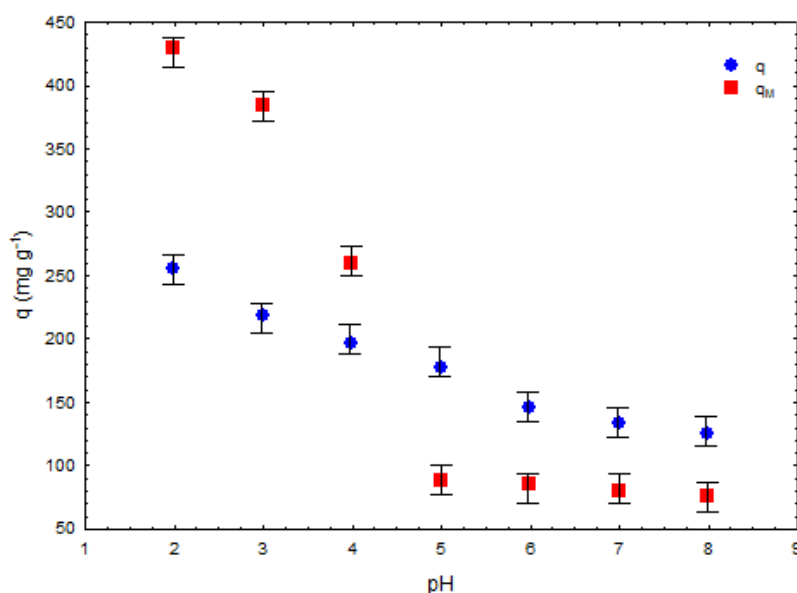


Figura 4 – Capacidades de adsorção da quitosana sem modificação (q) e com modificação (q_M).

Pode-se observar na Figura 4 que a quitosana e a quitosana modificada aumentaram suas capacidade de adsorção com a diminuição do pH. Este aumento sob condições ácidas pode ter ocorrido devido ao aumento de íons H^+ presentes na solução, que facilitam a protonação dos grupos amino da quitosana, os quais são convertidos em NH_3^+ . Estes grupamentos por sua vez promovem um aumento na interação eletrostática entre a quitosana e os grupamentos sulfonados do corante e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção é aumentada (Crini e Badot, 2008; Dotto e Pinto, 2011). O percentual de remoção do corante amarelo tartrazina alcançou valores de 70%.

Quanto a capacidade de adsorção da quitosana modificada com cianoguanidina, esta aumentou consideravelmente em relação à quitosana sem modificação em pH menores que 4,0, com valores superiores a 260 mg g^{-1} ; sendo alcançado o maior valor (430 mg/g) em pH 2. Enquanto que a quitosana sem modificação, na mesmas condições de pH, apresentou capacidades de adsorção na faixa de 200–255 mg/g. Esse aumento deve-se a inserção da cianoguanidina nas cadeias da quitosana, o que leva a um aumento nos grupamentos carregados positivamente em meio ácido.

4. CONCLUSÃO

As análises de MEV e FT-IR permitiram observar as diferenças entre a quitosana com e sem modificação, e classificar as principais vibrações características dos grupos funcionais. Foi verificado através da ligação $C\equiv N$ da cianoguanidina, que a quitosana foi modificada adequadamente. Mediante os ensaios de adsorção do corante amarelo tartrazina, ficou evidenciado que a modificação da quitosana com cianoguanidina favoreceu o processo de adsorção, obtendo um aumento na capacidade de adsorção de 255 para 430 mg/g no pH 2. O percentual de remoção foi de 70% do corante amarelo tartrazina. Em geral, os resultados mostraram que a modificação com cianoguanidina melhorou o potencial de adsorção da quitosana.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CADAVAL JR., T.R.S.; CAMARA, A.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees. *Desalin. Water Treat.*, v. 51, p. 7690-7699, 2013.
- CRINI, G.; BADOT, P. 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. 33, p. 399-447, 2008.
- DOTTO, G.L.; MOURA, J.M.; CADAVAL Jr., T.R.S.; PINTO, L.A.A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chem. Eng. J.*, v. 214, p. 8-16, 2013.
- DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.*, v. 187, p. 164-170, 2011.
- DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.O.; PINTO L.A.A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica, *Quím. Nova*, v. 34, p. 1193-1199, 2011.
- FU, G.Q.; SHI, K.Y.; YUAN, Z.; NIU, W.Q.; HE, B.L.; LIU, B. A modified chitosan adsorbent for selective removal of low density lipoprotein. *Chin. Chem. Let.*, Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 347-349, 2004.
- HALAL C.Y., MOURA J. M., PINTO L.A.A. Evaluation of molecular weight of chitosan in thin-layer and spouted bed drying, *J. Food Proc.*, v. 34, p. 160-174, 2011.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- PICCIN, J.S.; VIEIRA, M.L.G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis *J. Food Eng.* v. 95, p. 16-20, 2009.
- RAMACHANDRA, T.V.; AHALYA, N.; KANAMADI, R.D. Biosorption: Techniques and Mechanisms. *CES Technical Report*, v. 110, 2007.
- RINAULDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.* v. 31, p. 603-632, 2006.

- TOLAIMATE, A.; DESBRIERES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A.; VINCENDON, M.; VOTTERO, P. On the Influence of Deacetylation Process on the Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin. *Polymer*, v. 41, p. 256-269, 2000.
- WAN NGAH, W.S.; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.*, v. 83, p. 1446–1456, 2011.
- WANG, Y.; QI, Y.; LI, Y.; WU, J.; MA, X.; YU, C.; JI L. Preparation and characterization of a novel nano-absorbent based on multi-cyanoguanidine modified magnetic chitosan and its highly effective recovery for Hg(II) in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.*, v. 260, p. 9-15, 2013.
- WESKA, R.F.; MOURA, J.M.; BATISTA, L.M.; RIZZI, J.; PINTO, L.A.A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: use of response surface methodology, *J. Food Eng.*, v. 80, p. 749–753, 2007.
- ZHANG, H.; NEAU S.H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: effect of molecular weight and degree of deacetylation, *Biomaterials*, v. 22, p. 1653–1658, 2011.
- ZHAO, X.; QIAO, Z.Z.; HE, J. X. Preparation of chitosan biguanidine hydrochloride and application in antimicrobial finish of wool fabric. *J. Eng. Fiber. Fabr.*, v. 5, p. 3-20, 2012.