

# **OBTENÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA PARA ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM ÁGUAS POLUÍDAS ARTIFICIALMENTE COM METAIS PESADOS**

F. S. de O. CRUZ<sup>1</sup>, F. T. VIEIRA<sup>1</sup>, A. B. dos REIS<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Engenharia Química - Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT). – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM).  
e-mail para contato: felpes@gmail.com

**RESUMO** – A presente pesquisa visa à investigação do biopolímero quitosana comercial com o intuito em preparar microesferas, que serão utilizadas como adsorventes para estudo do comportamento em águas poluídas com metais pesados, sendo proposto: o cobre, seguindo como parâmetro, o carvão ativo. As esferas foram produzidas por gotejamento de duas soluções distintas de quitosana comercial sobre uma solução coagulante, seguido de repouso por 16h e neutralização do pH com água deionizada. Os materiais vêm sendo caracterizados por: morfologia em MEV, análise métrica do tamanho das mesmas. A adsorção dos metais foi avaliada por absorção atômica das soluções antes e após processo adsorptivo, tanto pelas microesferas de quitosana quanto pelo carvão.

## **1. INTRODUÇÃO**

A quitosana é um copolímero natural proveniente da desacetilação da quitina, esta é muito mais atrativa por conter um grupo amino, que proporciona a modificação química da estrutura polimérica original (Airoidi, 2008, p.144-153).

Devido as suas características atóxicas, insolubilidade em água, comportamento de biopolímero catiônico, carga global positiva em pH biológico e de fácil formação de géis a quitosana se tornou um composto de interesse industrial (Santos et al., 2003, p.1; Khor, E.; Lim, 2003, p. 2339–2349).

As quitosanas comerciais apresentam características e propriedades que se alteram pelo processo de manufatura. Tais propriedades são: grau de pureza, grau de desacetilação, solubilidade, viscosidade, massa molecular e a capacidade de interagir com diferentes substâncias (Li, 1992, p. 370-397).

Em relação a essas propriedades, a mais importante é sua funcionalidade como quelante (pode-se ligar seletivamente a outras substâncias como o colesterol, proteínas, íons metálicos, etc) (Li, 1992, p. 370-397; Roberts, 1992, p. 349).

Quitosanas com formato esférico e microesférico, têm sido desenvolvidas e largamente empregadas na biotecnologia como meio de transporte, interação e remoção de substâncias no organismo e no tratamento de efluentes de indústrias (Genta, 1998, p. 81-86).

Além do mencionado acima, existem outros métodos para remoção de íons de metais pesados em efluentes, tais como o uso do carvão ativo (Claudino, 2003).

O carvão ativo (C.A) é um material carbonoso de forma microcristalina que sofreu um processo para acrescentar a sua porosidade interna (Bégin, 1990, p. 285). O uso deste material é favorecido pela sua baixa reatividade química, alta estabilidade térmica em ausência de ar, resistência a mudanças de pH no meio, elevada disponibilidade, apresenta baixa relação custo-benefício além da capacidade de regenerativa e recuperação do contaminante (Vignola, 2011, p. 49).

Os aspectos mencionados motivam o desenvolvimento e aplicação da quitosana e carvão ativo como meio adsorvente que possuam alta capacidade adsorvente, estabilidade química e física, além de baixo, produzindo assim novas tecnologias de tratamento de efluentes contaminados.

## **2. OBJETIVOS**

Obtenção de parâmetros que permitam avaliar a eficiência das microesferas do biopolímero quitosana comercial na remoção de metais pesados tendo como base de validação a remoção já realizada com o uso de carvão ativo.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. Materiais**

- Quitosana (POLYMAR), grau de desacetilação de 88%;
- Ácido acético (P.A);
- Acetato de sódio (P.A);
- Hidróxido de sódio em lentilhas (P.A);
- Carvão ativo;
- Cloreto de Cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – P.A);
- Seringa descartável 5 mL.

### **3.2. Método**

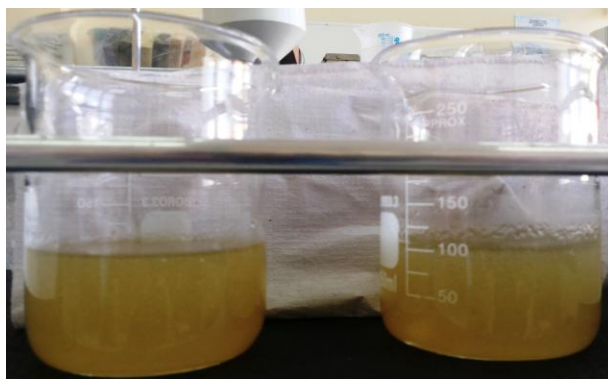
#### **3.2.1. Preparo da solução de quitosana**

Para o experimento foram produzidos dois tipos de quitosana, no qual sua diferença básica é a densidade. O método para ambas segue abaixo:

I. A quitosana foi inserida em uma solução de 1% (v/v) de ácido acético (P.A) de modo que a solução de quitosana obtida fosse de 4% (m/v);

II. A quitosana foi inserida em uma solução de 1% (v/v) de ácido acético de modo que a solução de quitosana obtida fosse de 4% (m/v). Em seguida foi adicionado acetato de sódio (P.A) na mesma proporção que a quitosana.

Para ambos os tipos de solução (Figura 1), após preparo, foram submetidas à agitação durante o período de 1 hora. Para realização desta etapa, foi utilizado um agitador orbital (ORB – 001; ARSEC).



**Figura 1** – Solução de quitosana: tipo I e II respectivamente.

**Fonte:** Foto tirada pelo autor em 16/12/2013.

### 3.2.2. Preparo da solução coagulante

Para produção das esferas foi preparada uma solução de 8% (m/v) de hidróxido de sódio em lentilhas (P.A), onde serão gotejadas as soluções de quitosana.

### 3.2.3. Microesferas de quitosana

As esferas de quitosana foram produzidas por gotejamento da solução de quitosana em solução coagulante. O gotejamento da solução de quitosana foi realizado com o auxílio de uma seringa de 5 mL (Figura 2), mantendo-se fixa a altura de gotejamento de 13 cm. Após o gotejamento e consequente obtenção das microesferas de quitosana, as mesmas permaneceram em repouso por 16h de acordo com Dias (2008), em seguida, por repetidas vezes, as microesferas foram lavadas com água liofilizada, até a obtenção de pH = 7,5.



**Figura 2** – Gotejamento da solução de quitosana.

**Fonte:** Foto tirada pelo autor em 15/12/2013.



**Figura 3.** Análise de pH.

**Fonte:** Foto tirada pelo autor em 15/12/2013

#### **3.2.4. Determinação do diâmetro médio das microesferas**

A determinação do diâmetro médio das microesferas de quitosana foi realizada tomando-se como base na amostragem de 50 microesferas de quitosana do tipo I e 50 microesferas de quitosana do tipo II. A análise foi feita com um paquímetro sendo as medidas realizadas em milímetros. Para tal análise foi utilizado um paquímetro digital da marca King Tools.

#### **3.2.5. Análise em MEV**

Para a realização da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, as amostras foram inicialmente secas à 105°C por 15 min, em seguida acondicionadas em dessecador contendo sílica gel, até que atingissem a temperatura ambiente. Após esse período as amostras foram analisadas no equipamento do tipo Tabletop Microscope TM 3000 – Hitachi.

#### **3.2.6. Tratamento do Carvão Ativo - C.A**

As amostras de carvão ativo foram secas em estufa, a 105°C por um período de 24h e em seguida armazenadas em dessecador contendo sílica gel.

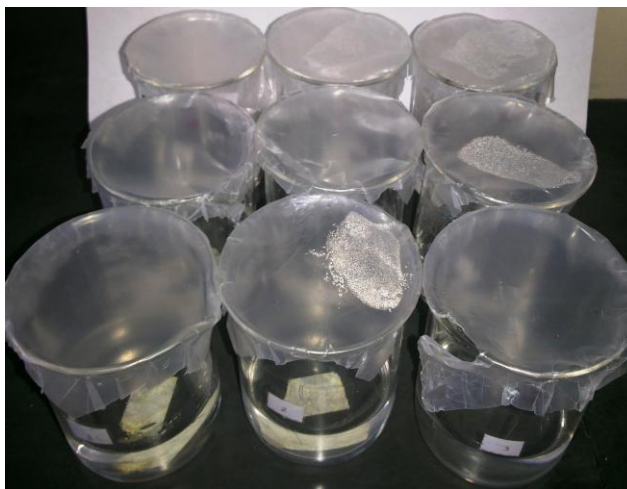
#### **3.2.7. Preparo da solução contendo os íons de $\text{Cu}^{2+}$**

As soluções contaminadas com íons de cobre (Figura 4) foram preparadas com a utilização do reagente de Cloreto de Cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – P.A) em água deionizada de modo a atingir uma concentração de 7,5ppm. As amostras foram produzidas em triplicata.

#### **3.2.8. Análise da adsorção dos íons de $\text{Cu}^{2+}$**

A análise de absorção atômica foi realizada primeiramente nas amostras contendo os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e, em seguida, utilizando-se do mesmo recipiente foram inseridas em frascos separados, amostras de 0,05g de carvão ativo, quitosana tipo I e II, respectivamente e, após um período de

4 horas, período estipulado como sendo período de repouso com controle de pH, foram retirados de cada recipiente as amostras de 0,05g de carvão ativo, quitosana tipo I e II, para que então fosse dado início a uma nova análise de absorção atômica. Vale ressaltar que, as análises foram realizadas num equipamento de absorção atômica da marca (Specter AA – 508).



**Figura 4.** Análise de pH.

**Fonte:** Foto tirada pelo autor em 20/12/2013

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Rendimento do processo de conversão da solução em microesferas

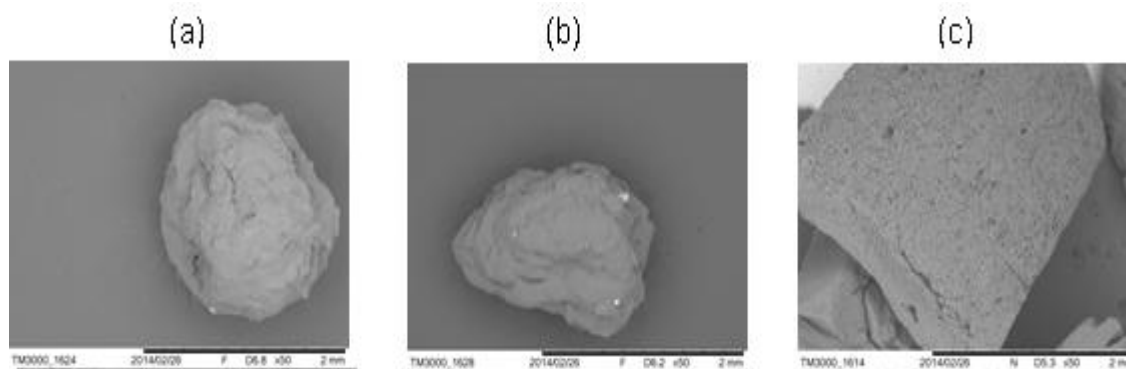
O rendimento do processo de conversão das soluções de quitosana em microesferas é avaliado pela capacidade de conversão da solução de quitosana em microesferas uniformes. Uma vez que, as perdas de massa da solução se deram pela presença residual no frasco, no tubo da seringa e por soluções não convertidas, por análise da massa residual da quitosana ao fim do processo, é possível verificar sua presença em quantidades mínimas, podendo afirmar que o rendimento foi elevado, próximo a 100%.

### 4.2. Determinação do diâmetro médio das microesferas

As microesferas tipo I e II demonstraram possuir um diâmetro médio de  $5,97 \pm 0,85$  mm e  $5,68 \pm 0,60$  mm, respectivamente. De acordo com o esperado, as microesferas tipo II possuem um menor tamanho, devido sua conformação ser mais uniforme, uma vez que, sua densidade foi corrigida pelo acetato de sódio inserido no procedimento de preparo. Desta forma, após o preparo e, durante a medição, foi visível o formato oval das esferas, podendo assim, uma estimativa estatística ou mesmo a própria média apresentarem grande erro em relação ao tamanho médio das mesmas.

### 4.3. Avaliação Morfológica – MEV

Foi notório que as esferas produzidas tanto tipo I quanto tipo II, apresentaram forma oval e uma superfície bastante constante, não apresentando assim, poros visíveis (Figura 5 – (a) e (b)). Os pontos brancos podem ser classificados como sais ou outros elementos contaminantes presentes, os quais são impurezas do próprio material ou obtido durante o processo de manufatura. Já o carvão ativo apresentou uma superfície altamente porosa como pode ser observado, demonstrando teoricamente que seu poder adsorativo seria mais efetivo. Como são verificadas as cavidades apresentam uma vasta irregularidade em sua forma e tamanho (Figura 5 – (c)), dificultando estimar um número médio ou até mesmo um tamanho médio para os poros presentes.



**Figura 5.** MEV. (a) Microesferas tipo I. (b) Microesferas tipo II. (c) Carvão ativo

**Fonte:** Fotos tiradas pelo autor em 12/03/2014

#### 4.4. Avaliação da adsorção dos íons metálicos

A partir das amostras contendo íons metálicos foram feitas avaliações da concentração  $\text{Cu}^{2+}$  da solução antes e depois do processo de adsorção, sendo os resultados expressos na Tabela 1.

**Tabela 1 – Dados experimentais.**

Adsorvente	Adsorção inicial*	Adsorção Final*
<b>Carvão ativo</b>	$0,324 \pm 0,033$	$0,308 \pm 0,009$
<b>Quitosana I</b>	$0,321 \pm 0,123$	$0,305 \pm 0,006$
<b>Quitosana II</b>	$0,319 \pm 0,073$	$0,310 \pm 0,007$

\*Valores dados em unidades de absorção de luz. Leitura realizada na faixa de 425nm

Como pode ser observado houve uma adsorção dos íons metálicos para os três adsorventes usados, como pode ser visualizado na Tabela 1. O teor adsorvido para um processo de 4h foi de 5,23%, 5,18% e 2,81% para o carvão ativo, quitosana I e II, respectivamente. Como esperado a presença de poros no material pareceu ser fundamental para promover a adsorção de íons de cobre. De fato, o carvão ativo, possui superfície mais porosa (Figura 6) apresentando



uma capacidade de remoção superior, sendo atribuída a maior acessibilidade dos íons do cobre aos sítios do carvão ativo. A quitosana I apresentou adsorção similar ao C.A, podendo justificar o fato de os íons metálicos terem conseguido interagir com os sítios quelantes (grupo amino da quitosana). Já a baixa remoção pela quitosana II pode ser justificada pelo uso do acetato de sódio para ajuste da densidade, o qual pode ser diminuído o numero de sítios de interação com o  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 5. CONCLUSÃO

Com o presente trabalho pode-se concluir que o sistema desenvolvido para produção de microesferas de quitosana é reprodutível, em escala de laboratório, destacando-se, contudo, a possibilidade de alta reprodutibilidade. Microesferas úmidas foram obtidas com diâmetro médio de  $5,97 \pm 0,85\text{mm}$  e  $5,68 \pm 0,60\text{mm}$ , para quitosana tipo I e II respectivamente, controlando-se os parâmetros velocidade do fluxo de gotejamento da solução de quitosana, diâmetro da agulha e altura do gotejador em relação à superfície da solução coagulante, bem como a sua densidade.

Diante desse contexto conclui-se também que a quitosana é uma alternativa viável para ser aplicada como metodologia alternativa no tratamento de efluentes contaminados com cobre, devendo, porém ser estudada e elucidada para aprimoramento e aplicação em escala maior.

## 6. REFERÊNCIAS

AIROLDI, C. A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, Vol. 31, Nº. 1, 144-153, 2008.

BÉGIN, D.; GÉRARD, A. A.; BRONIEK, E., SIEMIENIEWSKA, G. F.; MARÊCHÉ, J. F.; Pore Structure and Reactivity of Chars obtained by Pyrolysis of Coking Coals. *Fuel* 78, p.1195, 1999. p. 285, 1990.

CLAUDINO, C. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. *Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química*. Florianópolis, p. 12-18, 2003.

DIAS, F. S.; Queiroz, D. C.; Nascimento, R. F.; Lima, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Química Nova*, Vol. 31, Nº 1, p. 160-163, 2008.

GENTA, I. et al. Influence of glutaraldehyde on drug release and mucoadhesive properties of chitosan microspheres. *Carbohydrate Polymers*, v. 36, p. 81-86, 1998.

KHOR, E.; LIM, L. Y. Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, v.24, p.2339–2349, 2003.

LI, Q. et al. Applications and Properties of Chitosan. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, v.7, p. 370-397, 1992.

ROBERTS, G. Chitin Chemistry. *London, The Macmillan Press LTD*, 1992. 349p.

SANTOS, J.E. dos; SOARES, J da P.; DOCKAL, E.R.; FILHO, S.P.C.; CAVALHEIRO, E.T.G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros, São Carlos*, v.13, n.4, p.1, 2003.

VIGNOLA, F. Aplicação de processos adsortivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos. *Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química*. Florianópolis, p. 49, 2011.