

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MATRIZ SiO_4 NO PROCESSO DE RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIE COM QUITOSANA PELO MÉTODO ‘DIP-COATING’ E O EFEITO DINÂMICO NO LEITO FIXO

B. C. GRILO¹, R. C. P. MONTEIRO¹, Q. L. OLIVEIRA¹, A. S. CAMARA¹, L.A.A. PINTO¹

¹ Universidade Estadual do Rio Grande, Escola de química e Alimentos

RESUMO – O objetivo desse trabalho foi recobrir partículas de areia com quitosana pelo método de imersão (“*dip-cating*”) e comparar a influência da matriz SiO_4 no resultado final do processo de recobrimento, usando como parâmetro de comparação esferas de vidro. As partículas passaram pela etapa de preparação da superfície, após foram submetidas ao processo de recobrimento e posteriormente submetidas à etapa de cura. Foram avaliadas partículas com 1mm de diâmetro, com efluente contendo corante amarelo tartrazina em concentração inicial de 85 mg L⁻¹, com uma vazão de alimentação de 5 mL min⁻¹ em pH 3,0. Os resultados mostraram que a pureza da matriz SiO_4 , influenciou diretamente no processo de recobrimento da superfície por quitosana, apresentando um desempenho 40% inferior quando comparado com a matriz SiO_4 pura (vidro) na massa de quitosana retida/massa de partículas e um desempenho 30% inferior na capacidade de adsorção. Esse efeito deve-se ao fato de que as impurezas presentes na areia (metais) modificam o arranjo estrutural dos átomos, dificultando a interação da superfície da partícula com a quitosana.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é uma operação unitária que apresenta boa relação custo-benefício para a remoção de corantes, íons metálicos e compostos orgânicos de efluentes industriais que apresentam concentração na faixa de 1 a 1000 mg L⁻¹ (Guibal, 2004). É uma técnica amplamente utilizada em escala laboratorial em sistemas operando em batelada, pois é de fácil aplicação e fornece informações importantes sobre a interação entre adsorvente e adsorbato. Porém, em escala industrial a operação ocorre normalmente em sistemas contínuos que operam em colunas (Gerente *et al.*, 2007).

Vários adsorventes alternativos vêm sendo estudados e entre eles a quitosana apresenta lugar de destaque como um promissor adsorvente, sendo ela hidrofílica e possuindo um grande número grupos funcionais amino (-NH₂) e hidroxila (-OH), que são responsáveis pela propriedade de adsorção desse biopolímero (Sankararamakrishnan *et al.*, 2007). Entretanto, a utilização da quitosana na forma de pó como recheio em colunas de leito fixo é desaconselhável devido às características da partícula (densidade, formato e tamanho), pois há fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema devido à perda de carga e obstrução. Porém a imobilização da quitosana em superfícies é uma alternativa para contornar esse problema (Guibal, 2004).

Materiais baseados em silicatos (Si–O) são matrizes interessantes para aplicações como suportes a serem recobertos, pois em um modelo iônico puro os íons Si^{4+} e O^{2-} apresenta arranjo tetraédrico que lhe confere uma condição onde as ligações entre os átomos têm caráter 50% covalente e 50% iônico, o que lhe atribui uma capacidade de, em condições controladas, ter sua superfície carregada eletrostaticamente (Putnis, 1995), facilitando assim a adesão de outros componentes em sua superfície através de interações eletrostáticas.

Compostos de silicato com arranjo SiO_4^{4-} , como esferas de vidro apresentam em geral uma pureza maior que 99,5%, sendo interessantes para o uso como suporte em recobrimento superficial, pois possuem poucos interferentes em sua estrutura (Putnis, 1995). Da mesma forma, a areia também é um suporte interessante, apesar de apresentar contaminantes (metais) em sua composição, pois possui menor custo quando comparada a esferas de vidro. Nesse contexto o objetivo desse trabalho é avaliar o processo de recobrimento de partículas de areia com quitosana e comparar com dados da literatura para avaliar o efeito das impurezas presentes na matriz SiO_4^{4-} da areia.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção da quitosana

A quitosana foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) e os resíduos foram submetidos ao processo de desmineralizados, desproteinizados e desodorizados para a obtenção da quitina. A quitina foi submetida ao processo de desacetilação utilizando solução alcalina concentrada (Weska *et al.*, 2007), e a quitosana obtida foi purificada e seca em leito de jorro (Dotto *et al.*, 2011a). A quitosana foi caracterizada quanto ao grau de desacetilação (GD), massa molar e diâmetro de partícula, sendo GD determinado através do método de titulação potenciométrica (Jiang *et al.*, 2003), a massa molar determinada através do método viscosimétrico (Moura *et al.*, 2011) e o diâmetro de partícula através da definição de Sauter (Foust *et al.*, 1980).

2.2. Recobrimento das partículas pelo método “*dip-coating*”

A areia utilizada foi da classe quartzítica a qual passou por uma etapa de moagem para homegeinização e após, submetida a operação de peneiramento, utilizado um sistema de peneiras padronizados da série Tyler, obtendo-se frações com diâmetro médio equivalente a média entre a fração passante e a fração retida, obtendo-se partículas com diâmetro de 1,0 mm.

As partículas de areia foram recobertas utilizando a técnica *dip-coating* (Vijaya *et al.*, 2008). O processo de recobrimento é composto por três etapas: (a) limpeza; (b) recobrimento; (c) cura. As partículas de areia passaram pela etapa de limpeza, sendo imersas em solução de ácido acético 3% (v/v) por 6 h em temperatura ambiente (25 ± 2 °C), e na sequência submetidas a etapa de recobrimento, ficando imersas por 12 h em solução de quitosana 0,5% (p/v) em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Após, foi realizada a etapa de cura física para a fixação do recobrimento, sob temperatura de 45° C por 24 h (Vieira *et al.*, 2014). A quantidade de quitosana aderida à superfície das partículas foi determinada pela concentração de quitosana remanescente na solução de recobrimento, através do método colorimétrico (Muzzarelli, 1998).

2.2. Ensaio dinâmico de adsorção

Nos ensaios de adsorção em leito fixo, foi utilizada uma coluna cilíndrica de acrílico com diâmetro interno de 3,4 cm, altura de 30 cm, acoplada a uma bomba peristáltica (MasterFlex, 07553-75, Canadá). Foram usadas partículas de areia de 1,0 mm, vazão de alimentação de 5,0 mL min⁻¹ de solução aquosa de corante amarelo tartrazina com concentração de 85 mg L⁻¹ e o pH da solução foi tamponado em 3,0 com tampão fosfato de sódio dibásico/ácido cítrico (Vieira *et al.*, 2014). A solução foi bombeada no sentido ascendente, e amostras foram coletas no topo da coluna em intervalos de tempo regulares até a saturação do leito. As concentrações foram determinadas por espectrofotometria na região do UV-visível (Quimis Q108 DRM, Brasil), com comprimento de onda de 425nm e os experimentos foram realizados em réplica (n=3).

A quantidade de corante retida no leito (q_t) até a saturação foi obtida por balanço de massa na coluna, usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, sendo que a área abaixo da curva ($I-C/C_0$) é proporcional à quantidade de íon metálico retido. Essa quantidade foi calculada pela Equação 1 (Geankoplis, 1993).

$$q_t = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^t \left(\frac{C|_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (1)$$

sendo q_t a capacidade total de adsorção do corante (mg g⁻¹), m a massa seca de quitosana (g), V a vazão volumétrica da solução (cm³ min⁻¹), $C_{Z=L}$ a concentração do adsorbato na saída da coluna (mg L⁻¹), C_0 a concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹), t o tempo (min).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da quitosana

A quitosana utilizada foi caracterizada quanto aos teores de umidade, a massa molar e grau de desacetilação conforme apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização da quitosana obtida.

<i>Características</i>	<i>Valores</i>
Umidade (%) (b.u.)	9,2 ± 0,1
Massa molar (kDa)	150 ± 3,0
Grau de desacetilação (%)	85 ± 1,1

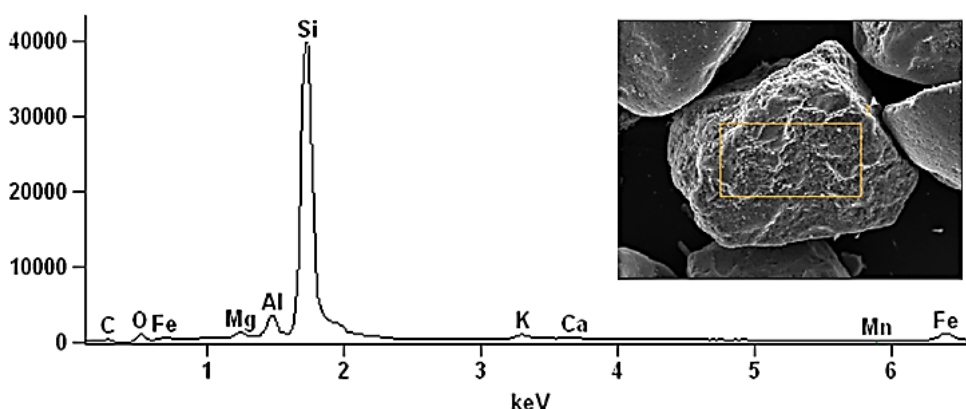
(b.u.): base úmida

3.1. Análise da superfície da partícula por EDX e MEV

A Figura 1 apresenta o espectro EDX da areia, destacando-se como elementos predominantes na composição da partícula, o silício e o oxigênio. Além desses componentes, a análise mostra a presença de ferro, manganês, magnésio, alumínio, cálcio e potássio na constituição da partícula de areia. Esses elementos são encontrados na composição de

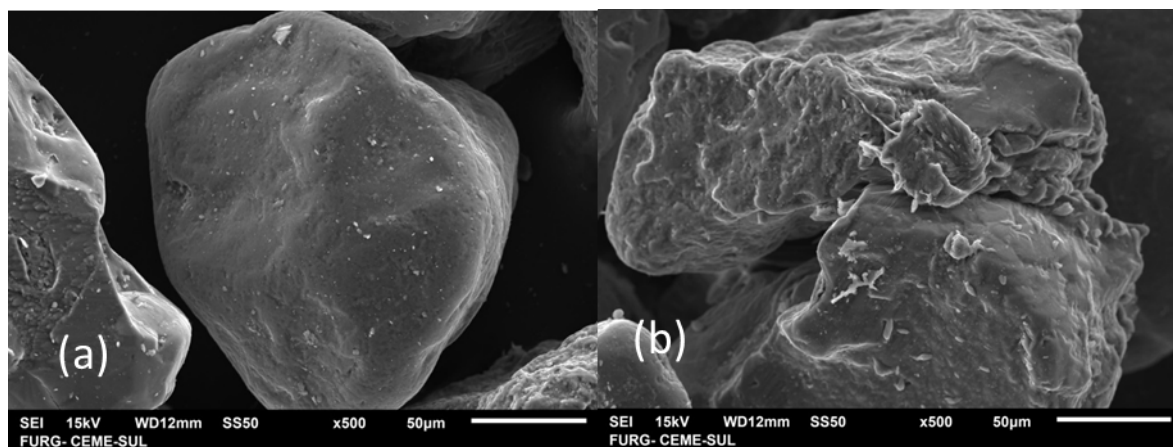
diversos tipos de areias e são os responsáveis por conferir a elas propriedades como cor e dureza (Pulker, 1994).

Figura 1 – Análise EDX das partículas de areia



A presença desses metais altera a configuração da estrutura tetraédrica $[\text{SiO}_4]$ da areia, onde geralmente o alumínio substitui a sílica dentro do arranjo organizacional $[\text{AlO}_4]$. Outros elementos aparecem na estrutura na forma M_2SiO_4 onde M é o metal, que se encontram inseridos entre os vértices da estrutura tetraédrica estabilizados pelos oxigênios (Putnis, 1995).

Figura 2 – MEV das partículas de areia (a) e partículas de areia recobertas com quitosana (b)



As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras apresentam as superfícies das partículas de areia antes (2a) e após (2b) o recobrimento com quitosana, mostrando que houve uma alteração na superfície das partículas de areia após o procedimento, ocorrendo a formação de uma película na superfície da areia.

3.2. Avaliação do processo de recobrimento na matriz SiO_4^{4-} e desempenho do leito na adsorção do corante amarelo tartrazina

A Tabela 2 apresenta o desempenho do processo de recobrimento da superfície da areia em comparação com o recobrimento de esferas de vidro.

Tabela 2 – Comparação da matriz $[\text{SiO}_4]^{4-}$ no processo de recobrimento.

	<i>Massa de quitosana/ massa de partícula (g/100g)</i>	<i>$q_{eq}(\text{mg g}^{-1})$</i>
<i>Areia (1 mm)</i>	$0,140 \pm 0,005^*$	$84,49 \pm 0,82^*$
<i>Vidro m(1 mm)**</i>	$0,230 \pm 0,005^*$	$108,70 \pm 0,64^*$

*média \pm desvio padrão (n=3). ** Vieira *et al* (2014)

Apesar da composição básica das duas partículas ser a mesma $[\text{SiO}_4]$, o desempenho no processo de recobrimento da superfície da areia foi inferior ao observado para as partículas de vidro. Esse desempenho inferior pode ser atribuído ao diferente arranjo que é imposto a estrutura $[\text{SiO}_4]$ pela presença dos metais na estrutura, seja pela substituição da sílica pelo alumínio no centro da estrutura, ou pela presença dos metais inseridos entre os vértices da estrutura tetraédrica $[\text{M}_2\text{SiO}_4]$ (Putnis, 1995). A presença destes contaminantes na estrutura influencia diretamente a preparação da superfície para o processo de recobrimento, que tem por objetivo deixa-la carregada negativamente $[\text{SiO}_4^{4-}]$ para intensificar a interação com os grupos $[\text{NH}_2^+]$ presentes na molécula da quitosana.

Isto ocorre devido a presença desses contaminantes inseridos entre os vértices da estrutura $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]$, $[\text{Mn}_2\text{SiO}_4]$, $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4]$ diminuindo a capacidade da superfície manter-se carregada negativamente, pois esse efeito é atenuado devido a presença de Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} na estrutura. Pode ocorrer também, a formação de outros rearranjos de estruturas como $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{--Fe}_2\text{SiO}_4]$ ou mesma a formação de estruturas octaédricas, o que também não favorecerá a interação da superfície da partícula com os grupamentos funcionais da quitosana $[\text{NH}_2^+]$.

Observa-se na Tabela 2 que ocorreu uma diminuição na capacidade de adsorção por partículas de areia recobertas por quitosana quando comparado o desempenho das partículas de vidro recobertas. Como as partículas possuem o mesmo tamanho (1mm de diâmetro), a área superficial de ambos os leitos é muito semelhante, e como há uma menor quantidade de quitosana aderida a superfície das partículas de areia (uma menor área recoberta), diminuindo assim a área de contato efetiva entre o adsorvente com o adsorbato, e consequentemente atingindo um desempenho inferior.

3. Conclusão

As partículas de areia recobertas com quitosana apresentaram uma quantidade de massa de quitosana/massa de partículas 40% inferior à observada nas esferas de vidro aproximadamente. A capacidade de adsorção para as partículas de areia recobertas com quitosana foi 30% inferior quando comparada a capacidade das esferas de vidro. Isso indica que as impurezas presentes na areia afetaram negativamente o processo de recobrimento e consequentemente a capacidade de adsorção.

6. REFERÊNCIAS

- DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. *LWT- Food Sci. Technol.*, v. 44, p.1786–1792, 2011a.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Principles of Unit Operations*. 2^a ed., John Wiley & Sons. New York, 1980.
- GEANKOPLIS, C. J. *Transport processes and unit operations*. 4^a ed., New York: PTR Prentice Hall, 1993, 1026p.
- GERENTE, C.; LEE, V. K. C.; CLOIREC, P.P. &McKAY, G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and models review. *Crit. Rev Env. Sci. Tec*, v. 37, n. 1, p. 41-127, 2007.
- GUIBAL E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep. Purif. Technol.*, v. 38, p. 43-74, 2004.
- JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W.I. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydr. Polym.* v.54, p. 457-463, 2003.
- MOURA C. M.; MOURA J. M.; SOARES N. M.; PINTO L. A.A., Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm, *Chem. Eng. Prog.* v.50, p.351–355, 2011.
- MUZZARELLI, R. A. A. Colorimetric Determination of Chitosan. *Anal. Biochem.*, v. 260, p. 255–257, 1998.
- PUTNIS, A. *Introduction To Mineral Sciences*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- PULKER, H. K. *Coating on glass*. New York: Elsevier Science Publishing Company Inc., p. 15-16, 1994.
- SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A. K.; RASHMI SANGHI, R. Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating wastewater. *J. Hazard. Mater*, v. 148, n. 1-2, p. 353-359, 2007.
- VIJAYA, Y.; POPURI, S. R.; BODDU, V. M.; KRISHNAIAH, A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydr. Polym*, v.72, n° 2, p. 261-271, May 2008.
- 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.