

ELABORAÇÃO DE MICROESTRUTURAS POROSAS A BASE DE QUITOSANA E QUITINA PARA A ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL BRILHANTE

V. M. ESQUERDO^{1*}, T. M. QUINTANA¹, N. S. S. MARTINS¹, B. S. FARIAS¹, L. A. A. PINTO¹

¹Universidade Federal de Rio Grande, Escola de Química e Alimentos
*e-mail: nessafurg@gmail.com

RESUMO

A quitosana e a quitina são adsorventes que ganham destaque por serem obtidos de fontes naturais renováveis, porém elas são normalmente utilizadas na forma de pó, possuindo baixa porosidade. A elaboração de microestruturas porosas à base de quitosana e quitina para utilização como adsorvente de corantes em meio aquoso é um estudo relevante. Este trabalho teve como objetivo elaborar microestruturas adsorventes à base de quitosana e quitina com características adequadas para a adsorção do corante azul brilhante em solução aquosa. Foi elaborada uma microestrutura utilizando apenas quitosana e duas microestruturas utilizando quitosana adicionada de quitina em pó e em flocos. Os três adsorventes foram caracterizados por FT-IR, para classificar as principais vibrações dos grupos funcionais, e MEV para observar a presença de microestruturas com superfície megaporosa. O efeito do pH (2, 4 e 6) no percentual de remoção foi avaliado. A diminuição do pH favoreceu o percentual de remoção (98,2% para a microestrutura de quitosana pura, 70,2% para a microestrutura adicionada de quitina em flocos e 69,5% para a microestrutura adicionada de quitina em pó). Experimentos de equilíbrio foram realizados em pH 2 demonstrando que as microestruturas são bons materiais adsorventes, pois apesar de uma diminuição da capacidade de adsorção no material adicionado de quitina, foi necessária uma menor quantidade de quitosana para a elaboração das microestruturas, tornando o adsorvente de menor custo.

1 INTRODUÇÃO

Corantes são aditivos usados em alimentos, bebidas, fármacos e cosméticos para aumentar o apelo, compensar a perda de cor, ajudar na identificação e proteger os componentes sensíveis à luz. O corante triarilmetano azul brilhante é um aditivo solúvel em água que tem sido utilizado em alimentos, medicamentos e cosméticos desde o final de 1800 (BORZELECA, DEPUKAT e HALLAGAN, 1990). Devido a sua baixa taxa de fixação, uma considerável parcela deste corante acaba sendo descartada nos efluentes industriais, o que é prejudicial ao meio ambiente (CRINI e BADOT, 2008). A

remoção dos corantes presentes em efluentes é ambientalmente importante, pois, são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar, e conseqüentemente, reduzindo a atividade fotossintética (PICCIN et al., 2009).

Por serem altamente solúveis em água e apresentar estrutura complexa, as moléculas dos corantes são muito estáveis, dificultando a remoção por processos convencionais pela baixa eficiência e custos elevados (GUPTA e SUHAS, 2009). A adsorção ganha destaque por ser um método simples e eficiente para a remoção de espécies em soluções líquidas em

baixas concentrações (KUNZ et al., 2002). Os biopolímeros quitina e quitosana são polissacarídeos formados por unidades monoméricas de glucosamina e N-acetil glucosamina em diferentes proporções (PRASHANTH e THARANATHAN, 2007). Estes biopolímeros vêm sendo explorados para a adsorção de corantes, pois, são matérias-primas obtidas geralmente a partir de resíduos da indústria pesqueira, possuindo boa capacidade de adsorção, alta seletividade, elevada afinidade com uma ampla variedade de corantes e relativo baixo custo (CRINI e BADOT, 2008).

Normalmente a quitosana e quitina são utilizadas na forma de pó, o que acarreta em aspectos negativos, como por exemplo, baixa porosidade e dificuldade de separação das fases após a adsorção (CRINI e BADOT, 2008), existindo assim interesse no desenvolvimento de materiais porosos à base de quitosana e quitina (MIRMOHSENI et al., 2012). O pH do meio é um fator que influencia diretamente o processo de adsorção. Além disso, os estudos de equilíbrio, na adsorção de corantes por materiais à base de quitosana e quitina, são de fundamental importância, pois fornecem a relação entre a quantidade de corante adsorvida e a quantidade remanescente na solução em uma temperatura fixa (CRINI e BADOT, 2008).

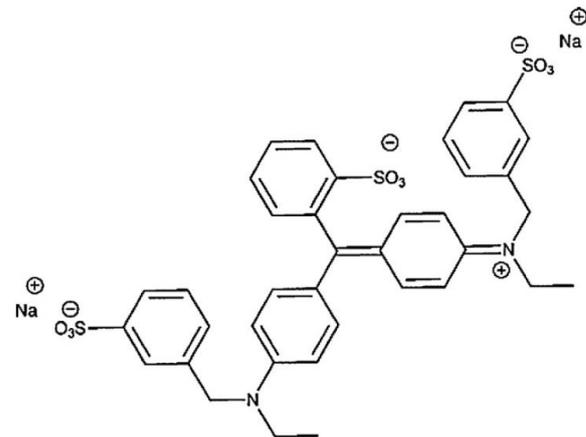
Este trabalho teve como objetivo elaborar microestruturas à base de quitosana e quitina com características adequadas para a adsorção do corante azul brilhante em solução aquosa. Três microestruturas porosas foram elaboradas e caracterizadas utilizando as técnicas de análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O efeito do pH (2, 4 e 6) no percentual de remoção foi avaliado, e na melhor condição foram realizados experimentos de equilíbrio a 25°C para os diferentes adsorventes.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Adsorbato

O corante de grau alimentício azul brilhante, também conhecido como *acid blue 9*, (índice de cor 42090, massa molar 792,84 g mol⁻¹, $\lambda_{\text{máx}}$ = 408 nm) foi utilizado como adsorbato. Este corante foi fornecido pela empresa Duas Rodas Ind. (Brasil), com pureza de 85% e sua estrutura química está apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química do corante azul brilhante



Fonte: Dotto e Pinto (2011).

2.2 Preparo e caracterização das microestruturas adsorventes

A quitina e a quitosana utilizadas foram obtidas a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) fornecidos por indústrias de pescado da cidade de Rio Grande/RS.

Primeiramente os resíduos passaram por uma pré-limpeza, em seguida, procederam-se as etapas de desmineralização, desproteínização e desodorização, para a obtenção da quitina (grau de desacetilação de 45%). A quitina foi desacetilada, e a quitosana obtida foi purificada (massa molar de 150 kDa e grau de desacetilação de 86%) conforme Weska et al. (2007). Após, a quitosana foi seca em leito de jorro (DOTTO

et al., 2011), apresentando diâmetro de 70 μm . A quitina proveniente do processo (seca em bandeja) apresentou formato de flocos com diâmetro médio de 4,5 mm. Amostras de quitina foram moídas em moinho de facas (Wiley Mill Standard, No. 03, EUA), e peneiradas, utilizando-se o pó na faixa de granulometria de aproximadamente 1 mm.

Para a elaboração das microestruturas, solubilizou-se a quitosana em pó (2% p/v) em solução de ácido acético (1% v/v) por 24 h em agitador magnético à temperatura ambiente. Separou-se parte do volume da solução para a obtenção da microestrutura de quitosana pura. Dividiu-se o volume da solução restante, e adicionou-se 1 g de quitina na forma de flocos a uma amostra, e 1 g de quitina em pó a outra. Após, as três amostras foram homogeneizadas em agitador mecânico (Dremel, 1100–01, Brasil) por 5 min a 10000 rpm. Posteriormente, as amostras foram vertidas em bandejas e levadas a ultra-freezer (Indrel, IULT 90–D, Brasil), onde permaneceram por 48 h a 193 K. Após as bandejas foram levadas a um liofilizador (Liobras, L108, Brasil) por 48 h à temperatura de 219 K e vácuo de 44 mm de Hg absolutos.

Os adsorventes tiveram suas características texturais observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM–6060, Japão), e os grupamentos funcionais foram identificados por análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT–IR) (Prestige 21, the 210045, Japão).

2.3 Ensaios de adsorção

Nos experimentos de adsorção do corante alimentício azul brilhante pelas microestruturas elaboradas, foi avaliado o efeito do pH (2, 4 e 6). As amostras dos adsorventes (25 mg) foram adicionadas a 80 mL de água destilada e o pH foi corrigido através da adição de 10 mL de soluções tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 mol L^{-1} . Posteriormente, 10 mL de solução estoque de corante azul brilhante (1 g L^{-1})

foram adicionados às soluções. As soluções foram agitadas a 100 rpm utilizando um agitador termostatizado do tipo de Wagner (Fanem, 315 SE, Brasil), por 24 h à 298 K. Alíquotas da solução foram filtradas (papel filtro Whatmann n° 40), e a quantidade de corante remanescente foi determinada por espectrofotometria (Quimis Q108 DRM, Brasil) a 408 nm. O percentual de remoção (%R) foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

Utilizando o pH que forneceu os melhores percentuais de remoção, foram realizados experimentos de equilíbrio para verificar a capacidade de adsorção dos três adsorventes. Para isso, soluções estoque dos corantes (1,0 g L^{-1}) foram preparadas pela dissolução dos mesmos em água destilada, e tiveram o pH ajustado. Os adsorventes (250 mg L^{-1}) foram adicionadas às soluções de corante em diferentes concentrações iniciais (100, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 mg L^{-1}). As soluções foram transferidas para frascos com capacidade de 500 mL e agitadas a 100 rpm em agitador termostatizado tipo Wagner (Fanem, 315 SE, Brasil) por 24 h a 298 K. A concentração dos corantes remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 2:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (2)$$

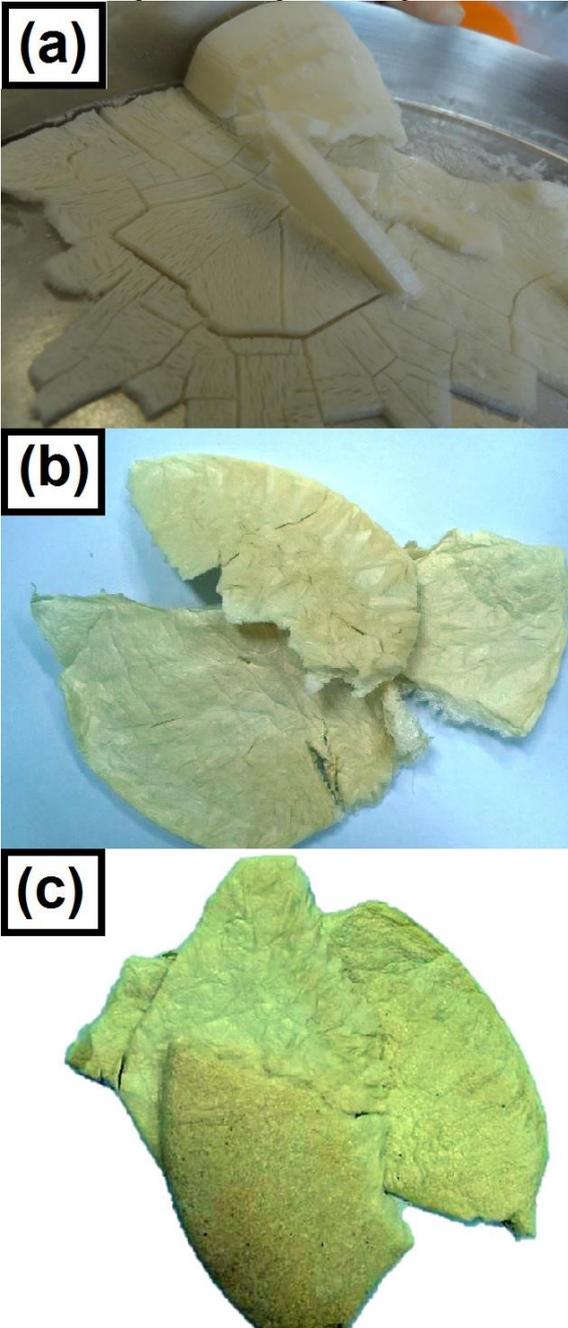
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microestruturas adsorventes

A Figura 2 apresenta as imagens fotográficas das microestruturas adsorventes

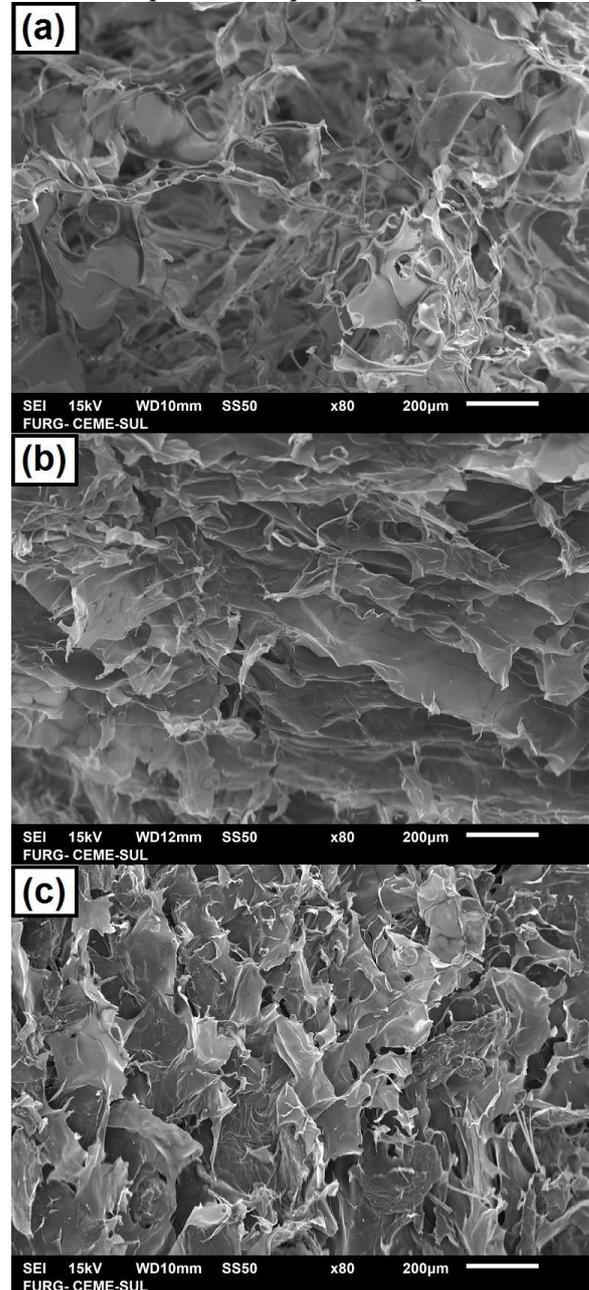
formadas, e a Figura 3 apresenta as imagens de MEV dos adsorventes.

Figura 2 – Microestruturas adsorventes de: (a) quitosana pura (b) quitosana e quitina em flocos e (c) quitosana e quitina em pó.



Fonte: Autor (2015)

Figura 3 – Microestruturas adsorventes de: (a) quitosana pura (b) quitosana e quitina em flocos e (c) quitosana e quitina em pó.



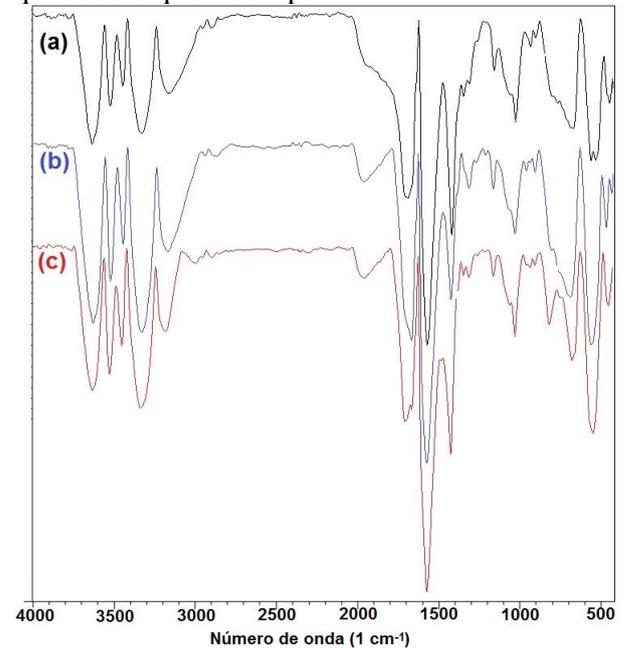
Fonte: Autor (2015)

Na Figura 3 podemos observar que as microestruturas apresentaram-se porosas, com tamanho de poros na ordem de 50–150 μm . De acordo com a classificação da IUPAC, poros com tamanho acima de 7,5 μm são denominados megaporos (IUPAC, 2012). Desta forma, pode-se afirmar que foram obtidos adsorventes megaporos. Para adsorção, estruturas megaporosas são interessantes, pois permitem o acesso das moléculas de corante nos sítios internos do material (CRINI e BADOT, 2008). Além disso, pode-se observar que no adsorvente elaborado com quitosana pura (Figuras 2a e 3a) a quantidade de poros é maior, quando comparado aos adsorventes que foram adicionados de quitina (Figura 3b e 3c). Isso pode ter ocorrido devido a maior massa ocupando o mesmo volume de amostra. Isso fez com que a quitina preenchesse parte dos poros.

A fim de identificar alterações nos grupos funcionais das diferentes amostras de adsorventes, foram realizadas análises por FT-IR. A Figura 4 mostra os espectros de FT-IR das microestruturas.

Na Figura 4, as ligações características da quitosana N-H e O-H podem ser observados nos picos 3,350 e 3,150 cm^{-1} . O estiramento da ligação C-N das amidas pode ser identificado em 1550 cm^{-1} . As deformações angulares de C-O-H e H-C-H aparecem em 1450 cm^{-1} . Em 1100 cm^{-1} o estiramento dos grupos amino pode ser identificado. A principal alteração que pode ser observada após a adição da quitina no adsorvente (Figura 4b e 4c) é o aparecimento do pico em 1900 cm^{-1} . Nesta faixa podem ser vistas as bandas de deformação angular de C=O com maior intensidade, comprovando a presença da quitina (CRINI e BADOT, 2008; DOTTO et al., 2013).

Figura 4 – Espectro infravermelho (FT-IR) dos adsorventes a base de: (a) quitosana pura (b) quitosana e quitina em flocos e (c) quitosana e quitina em pó.



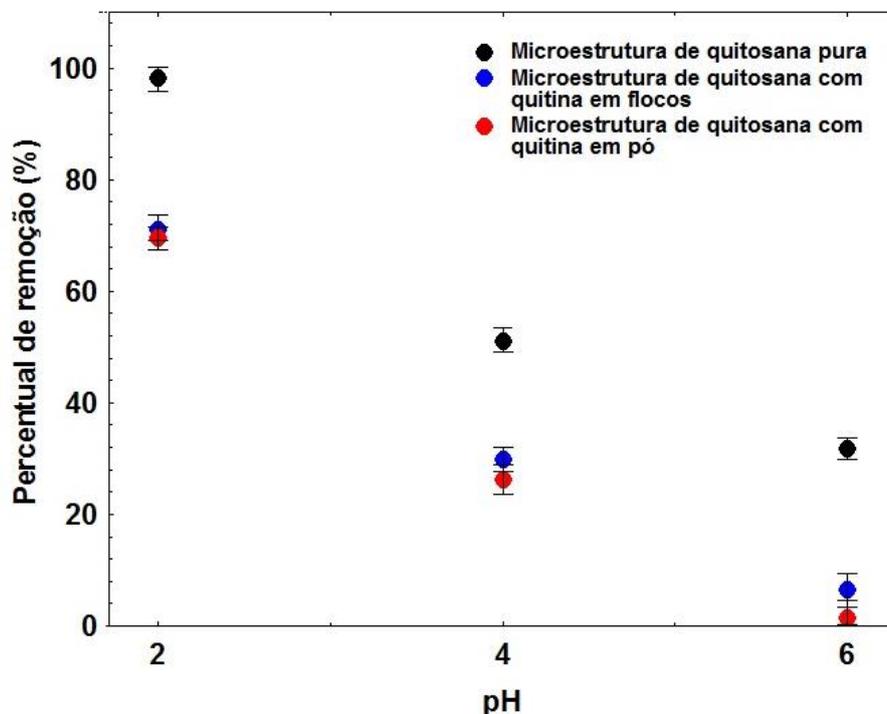
Fonte: Autor (2015)

3.2 Ensaios de adsorção

A Figura 5 apresenta a influência do pH no percentual de remoção do corante, para as microestruturas adsorventes elaboradas.

Na Figura 5, pode-se observar que a adsorção do corante azul brilhante foi favorecida pela redução do pH de 6 para 2. Os valores máximos obtidos foram de 98,2% para a microestrutura utilizando quitosana pura, 70,2% para a microestrutura adicionada de quitina em flocos e 69,5% para a microestrutura adicionada de quitina em pó, todos em pH 2. Em menores valores de pH, os íons H^+ presentes na solução, facilitam a protonação dos grupos amino (NH_2). Assim, este comportamento pode ser explicado, pois em meio ácido os amino grupos da quitina e quitosana foram protonados, interagindo com os grupamentos sulfonados do corante (CRINI e BADOT, 2008; DOTTO e PINTO, 2011).

Figura 5 – Percentual de remoção na adsorção utilizando microestruturas a base de: (a) quitosana pura (b) quitosana e quitina em flocos e (c) quitosana e quitina em pó em diferentes valores de pH.



Fonte: Autor (2015)

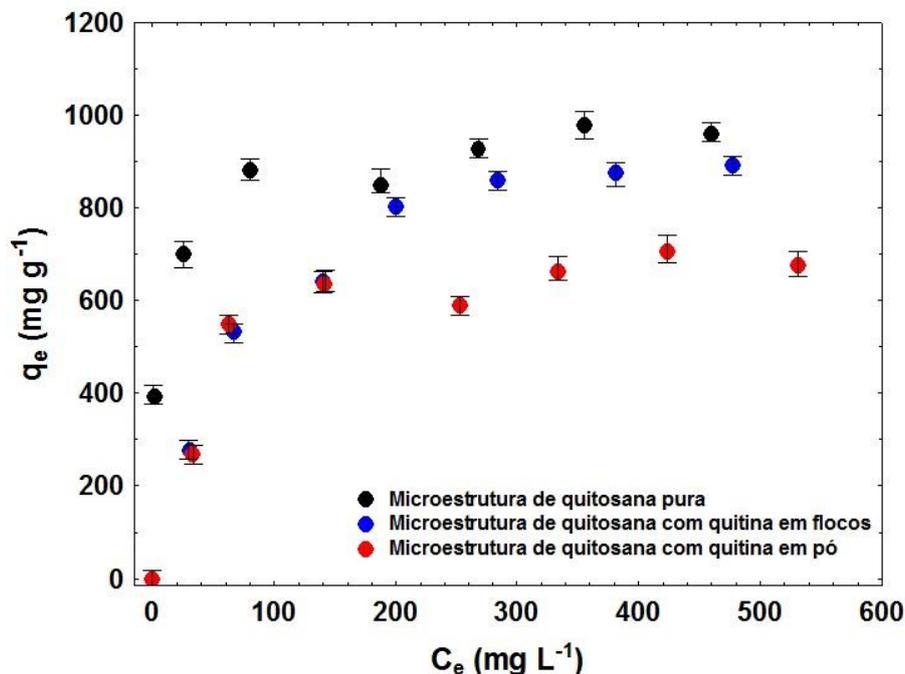
Além disso, a Figura 5 mostra que a microestrutura de quitosana apresentou maior percentual de remoção em todos os valores de pH. Isto pode ser explicado, levando-se em conta o grau de desacetilação da quitosana (85%) que é bem superior ao da quitina (45%), logo, na quitosana mais amino grupos estão disponíveis para a interação com o corante. A granulometria da quitina não influenciou diretamente no percentual de remoção, onde as diferentes microestruturas de quitosana com quitina apresentaram valores dentro da mesma faixa de variação.

Após verificar o melhor pH para a adsorção, foram realizados experimentos de equilíbrio utilizando pH 2 e temperatura de 25°C. A Figura 6 apresenta as curvas experimentais de equilíbrio para a adsorção do corante azul brilhante pelos diferentes adsorventes estudados.

Como pode ser verificado na Figura 6, para todos os adsorventes foram obtidas isotermas do tipo IV, relativa à formação de

multicamadas de adsorbato, onde a primeira camada é formada na superfície do adsorbente e a outra na parede do poro. A formação de multicamadas pode ocorrer quando a molécula do adsorbato tem o diâmetro muito inferior ao tamanho dos poros do adsorbente. Neste estudo o corante utilizado (azul brilhante) possui molécula com diâmetro de aproximadamente 18,0 Å, o que confirma o seu menor diâmetro comparado as microestruturas adsorventes porosas obtidas (Figura 3) (BLÁZQUEZ et al., 2010; BRUNAUER, DEMING e TELLER, 1940; RUTHVEN, 1984).

Figura 6 – Curvas experimentais de equilíbrio da adsorção do corante azul brilhante por microestruturas a base de: (a) quitosana pura (b) quitosana e quitina em flocos e (c) quitosana e quitina em pó.



Fonte: Autor (2015)

Na Figura 6, também pode ser observado que, a microestrutura obtida com quitosana pura apresentou capacidade de adsorção mais elevada, corroborando o comportamento encontrado na influência do pH (Figura 5). Quanto aos adsorventes adicionados de quitina, a microestrutura elaborada com quitina em flocos teve capacidade de adsorção de 890 mg g^{-1} e a microestrutura elaborada com quitina em pó 677 mg g^{-1} . Essa diminuição pode ser explicada pela diminuição do diâmetro da quitina, que por ser menor pode ter preenchido os poros, dificultando a ligação do adsorbato à parede do poro. Porém, ambas apresentaram capacidades de adsorção relativamente elevadas. Levando-se em consideração que a quitosana é um adsorvente relativamente caro, pois a transformação de quitina em quitosana demanda o consumo de reagentes e de fontes de aquecimento, gerando um produto final com certo valor agregado, e as microestruturas possuíam cerca

de 1/3 da massa de quitina para 2/3 de quitosana, a queda na capacidade de adsorção pode ser balanceada pelo menor quantidade de quitosana para a elaboração das microestruturas.

4 CONCLUSÃO

As microestruturas de quitosana pura e quitosana e quitina foram elaboradas. As análises de MEV e FT-IR permitiram observar a presença de uma superfície megaporosa, e classificar as principais vibrações características dos grupos funcionais. Mediante os ensaios de adsorção do corante azul brilhante pelas microestruturas elaboradas, pôde-se verificar que a diminuição do pH favoreceu o percentual de remoção, obtendo-se os melhores resultados em pH 2 (98,2% para a microestrutura utilizando quitosana pura, 70,2% para a microestrutura adicionada de quitina em flocos e 69,5% para a microestrutura adicionada de quitina em pó). Experimentos de equilíbrio foram realizados neste pH, e pôde-se observar que as

microestruturas adicionadas de quitina apresentaram menor capacidade de adsorção (890 mg g^{-1} para quitina em flocos e 677 mg g^{-1} para quitina em pó) quando comparadas a microestrutura contendo apenas quitosana (959 mg g^{-1}). Porém, apesar de inferiores, as capacidades de adsorção foram satisfatórias, visto que foi necessária uma menor quantidade de quitosana para a elaboração das microestruturas, tornando o adsorvente mais barato.

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo	nm
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	mg g^{-1}
C_0	Concentração inicial de corante na fase líquida	mg L^{-1}
C_e	Concentração de equilíbrio na fase líquida	mg L^{-1}
C_f	Concentração final de corante na fase líquida	mg L^{-1}
m	Massa de adsorvente	g
V	Volume da solução	L
q_m	Capacidade total de adsorção	mg g^{-1}
$\%R$	Percentual de Remoção	%

REFERÊNCIAS

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁNZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 615–622, 2010.

BORZELECA, J. F.; DEPUKAT, K.; HALLAGAN, J. B. Lifetime toxicity/carcinogenicity studies of FD&C Blue n°1 (brilliant blue FCF) in rats and mice. **Food and Chemical Toxicology**, v. 28, n. 4, p. 221-234, 1990.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; TELLER, E. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. **Journal of American Chemical Society**, v. 62(7), p.1723-1732, 1940.

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. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 231–238, 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. **Química Nova**, v. 34, p. 1193–1199, 2011.

DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p.8-16, 2013.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Gold Book**. IUPAC Ed., New York, 2012.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

MIRMOHSENI, A.; DORRAJI, M.; FIGOLI, A.; TASSELLI, F. Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: Preparation and modeling. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 212–220, 2012.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p. 16–20, 2009.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential: an overview. **Food Science & Technology**, v. 18, p. 117-131, 2007.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, New York, 1984.

WESKA, R.; MOURA, J.; BATISTA, L.; RIZZI, J.; PINTO L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749–753, 2007.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior), CNPq (Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico),

FAPERGS (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul) e a FURG (Universidade Federal do Rio Grande) pelo auxílio financeiro, e também ao CEME-SUL/FURG (Centro de Microscopia Eletrônica da Metade Sul) pelo suporte analítico.