

## Preparação e aplicação de microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso

**Luciane T. Toaldo, Janaina S. Crespo, Marcelo Giovaneli, Larissa N. Carli**

Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Núcleo de Pesquisas em Geoquímica

E-mail: lucianetorezan@hotmail.com; jscrespo@ucs.br; mgiovan1@ucs.br; lncarli@ucs.br

### Resumo

Neste trabalho, foram preparadas microesferas magnéticas de quitosana através da técnica de reticulação em suspensão. O material magnético utilizado para a preparação das microesferas foi a magnetita ( $Fe_3O_4$ ), a qual foi preparada por meio da precipitação das soluções de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  e  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , em meio alcalino. A morfologia das microesferas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR). Em seguida, as microesferas de quitosana foram utilizadas na remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso. Foram obtidos percentuais de remoção do corante da ordem de 86%. Os resultados demonstraram que o tempo de contato é um importante parâmetro que influencia a remoção do corante.

Palavras-chave: Microesferas magnéticas de quitosana. Adsorção. Corante.

Área Temática: Águas residuárias.

### *Preparation and application of magnetic chitosan microspheres for the removal of 2B methyl violet dye in aqueous solution*

### Abstract

In this study, magnetic chitosan microspheres were prepared by suspension crosslinking technique. The magnetic material used for the preparation of magnetic chitosan was magnetite ( $Fe_3O_4$ ), which was prepared by precipitation from solutions of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  and  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  in an alkaline medium. The morphology of the microspheres was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and the chemical characterization was performed by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). Then, the microspheres were used in the removal of 2B methyl violet dye in aqueous medium. The results indicated a removal percentage of up to 86%. Moreover, it was observed that the contact time is an important parameter that influences the removal of dye.

Key words: Magnetic chitosan microspheres. Adsorption. Dye.

Theme Area: Wastewater

## 1 Introdução

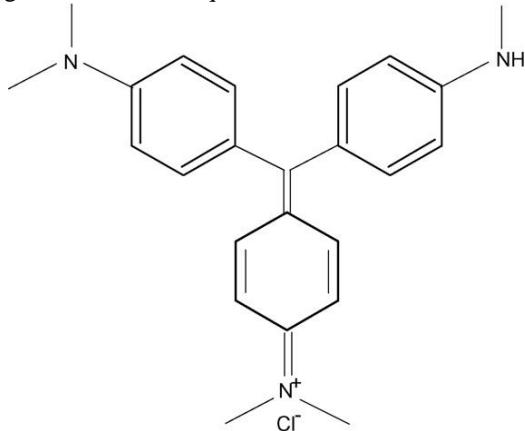
A poluição da água por metais e compostos orgânicos constitui um grave problema ambiental, tornando-se uma grande preocupação para a maioria dos setores industriais. Com o crescente desenvolvimento industrial, muitos resíduos são lançados no meio ambiente, direta ou indiretamente. Assim, íons de metais pesados, compostos aromáticos e corantes são frequentemente encontrados nos diferentes compartimentos ambientais, devido às suas amplas aplicações industriais (CRINI, 2005).

Os corantes são amplamente utilizados em indústrias de papel, borracha, tecido, couro e farmacêutica. Efluentes contendo essas substâncias, ao serem lançados em rios, têm causado problemas significativos por serem carcinogênicos, tóxicos para a vida aquática e esteticamente desagradáveis. Além disso, eles interferem na transmissão da luz e perturbam os processos de metabolismo biológico, provocando a destruição de comunidades aquáticas presentes no ecossistema (LIU et al., 2011).

Resíduos provenientes de processos de tingimento são caracterizados pela alta demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO), sólidos em suspensão, mau cheiro e cor. É muito difícil tratá-los, uma vez que são persistentes e resistentes à digestão aeróbia (SHEN et al., 2011).

As estruturas dos corantes podem sofrer mudanças químicas e biológicas. Segundo Mittal, Gajbe e Mittal (2008), o corante violeta de metila 2B (Figura 1), ao sofrer decomposição, origina produtos perigosos, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e cloreto de hidrogênio. Estes produtos podem causar sérios problemas à saúde humana e aos demais animais, como irritação nos olhos e na pele. Além disso, sua inalação pode causar irritação no trato respiratório e sua ingestão, no trato gastrointestinal.

Figura 1 – Estrutura química do violeta de metila 2B.



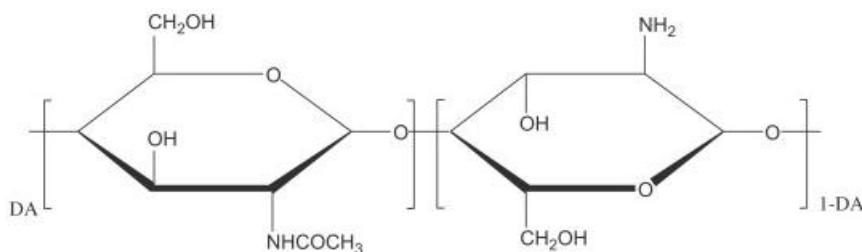
Muitos métodos de tratamento têm sido propostos para a remoção de corantes em meio aquoso, incluindo degradação fotoquímica, degradação biológica, coagulação, oxidação, e adsorção (AZIZIAN, HAERIFAR & BASHIRI, 2009). Dentre estes, destaca-se a adsorção, por ser uma técnica promissora devido à sua alta eficiência e baixo custo (XIE et al., 2011).

A eficiência na remoção de corantes por meio de adsorção depende, principalmente, da escolha do adsorvente a ser utilizado. Vários adsorventes têm sido propostos para remover violeta de metila e outros corantes básicos em meio aquoso, dentre os quais podem ser citados o carvão ativado, as argilas, as nanopartículas e as biomassas de origem vegetal (XU et al., 2011). Recentemente, a quitosana tem revelado elevados potenciais no processo de adsorção de corantes, íons metálicos e proteínas (CHIOU, HO & LI, 2004).

A quitosana, encontrada no exoesqueleto de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares de fungos, é o aminopolissacarídeo mais abundante na natureza. Sua desacetilação

parcial origina a quitosana (Figura 2), um polissacarídeo composto por unidades de glucosamina e *N*-acetil-glucosamina. A quitosana é solúvel em soluções ácidas e quimicamente mais versátil que a quitina. Isto se deve às suas propriedades intrínsecas, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de formação de filmes, hidrofilicidade e propriedades de adsorção. A maioria das propriedades relaciona-se com sua natureza catiônica, e são essas propriedades que a tornam uma matéria-prima promissora para fins de adsorção (CRINI & BADOT, 2007).

Figura 2 – Estrutura química da quitosana comercial (CRINI & BADOT, 2007).



Combinada com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a quitosana pode adquirir propriedades magnéticas. Recentemente, esses materiais magnéticos têm recebido atenção considerável por parte de vários pesquisadores em processos de adsorção. As propriedades magnéticas podem ser transferidas aos adsorventes, o que confere facilidade à separação utilizando-se um campo magnético, não sendo necessária a centrifugação (ZHOU et al., 2010).

Dentro deste contexto, o objetivo principal deste trabalho foi preparar e caracterizar microesferas magnéticas de quitosana e avaliar sua eficiência no processo de remoção do corante violeta de metila, através do processo de adsorção em meio aquoso.

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Materiais

Para a preparação da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de ferro hexaidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e sulfato de ferro heptaidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), adquiridos da Sigma-Aldrich, e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), fornecido por Merck. Para a preparação das microesferas, foram utilizados quitosana de alta massa molar com grau de desacetilação superior a 75% (Sigma-Aldrich), ácido acético glacial (Merck) e glutaraldeído (Vetec). Além disso, foram utilizados óleo mineral, éter de petróleo e monolaurato de polioxietilenosorbitan (Tween-80), fornecidos por Sigma-Aldrich, bissulfito de sódio (Vetec) e acetona (Synth).

O corante violeta de metila 2B ( $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$ , *Color Index* 42535) foi adquirido da Vetec. Todas as soluções descritas foram preparadas com água deionizada, obtida a partir de um sistema de purificação da Millipore.

### 2.2 Preparação das nanopartículas de magnetita

A magnetita foi preparada por meio da precipitação de uma solução, em meio alcalino, baseado no método descrito por Duan et al. (2012). Foram preparados 500 mL de solução contendo 7,28 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 3,75 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Durante 3 h, a solução foi mantida sob refluxo, em banho de glicerina, a 120 °C, e sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . A solução foi resfriada até atingir a temperatura de 50 °C. A fim de tornar o meio alcalino ( $\text{pH} = 10,0$ ), gotejou-se  $\text{NaOH}$  4 mol  $\text{L}^{-1}$ , sob agitação vigorosa. A mistura foi envelhecida por 2,5 h, também sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Ao término deste procedimento, as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Fiema Brasil - Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

foram isoladas por centrifugação e lavadas com água Milli-Q até o pH se tornar neutro. A secagem foi realizada em estufa a 60 °C por 24 h.

### 2.3 Preparação das microesferas magnéticas de quitosana

A preparação das microesferas magnéticas de quitosana foi baseada no método descrito por Denkbas (2002). Uma solução 2,0% (m/v) de quitosana foi preparada através da dissolução em ácido acético 5% (v/v), contendo o material magnético seco. A solução foi gotejada no meio de dispersão, composto por óleo mineral, éter de petróleo (25:35, v/v) e Tween-80 (emulsificante). O meio de dispersão foi mantido sob agitação mecânica constante (750 rpm), à temperatura ambiente. Após 10 min, foi acrescentado 1,5 mL de glutaraldeído (50%) e o sistema permaneceu sob agitação por mais 1 h. Decorrido este tempo, as microesferas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas, respectivamente, com éter de petróleo, bissulfito de sódio e acetona. As mesmas foram secas em estufa a 40 °C por 16 h e mantidas em dessecador até o momento das análises.

### 2.4 Caracterização das microesferas de quitosana magnética

A morfologia das microesferas foi analisada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e o mapeamento composicional das amostras por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As imagens foram obtidas em um microscópio Shimadzu SSX-550, operando a uma voltagem de 15 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, de modo a torná-las condutoras.

As características químicas da quitosana foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância total atenuada (FTIR-ATR), através de um equipamento Nicolet iS10, com cristal de diamante, utilizando 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5 Ensaios de adsorção

Inicialmente, foram realizados testes de adsorção com quitosana em três formas distintas, de modo a comparar a eficiência de cada uma delas: quitosana comercial, microesferas de quitosana sem material magnético e microesferas de quitosana contendo magnetita. Utilizou-se 25 mL de solução de violeta de metila 2B com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, contendo 0,1 g de quitosana. O tempo de contato foi o mesmo para todas as amostras. Posteriormente, alíquotas de 25 mL de solução de violeta de metila 2B com concentração de 60 mg L<sup>-1</sup> contendo 0,1 g de adsorvente foram mantidas sob agitação. Cada amostra permaneceu em diferentes tempos de contato: 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 360 min. Todos os testes foram realizados sob agitação de 200 rpm.

De modo a avaliar o percentual de remoção do corante, foi realizada a análise de espectroscopia de absorção molecular na região do visível, utilizando-se o comprimento de onda de absorção máxima do corante violeta de metila 2B (582 nm), em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution.

## 3 Resultados e discussão

### 3.1 Morfologia

As imagens de MEV (Figura 3) confirmaram o formato esférico da quitosana modificada e da quitosana magnética. O mapeamento composicional da amostra por EDS (Figura 4) permite verificar que as nanopartículas de magnetita encontram-se uniformemente distribuídas na superfície das microesferas, com alguns pontos de aglomeração.

#### 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Fiema Brasil - Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Figura 3 – Imagem de MEV da (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana e (c) microesferas magnéticas de quitosana.

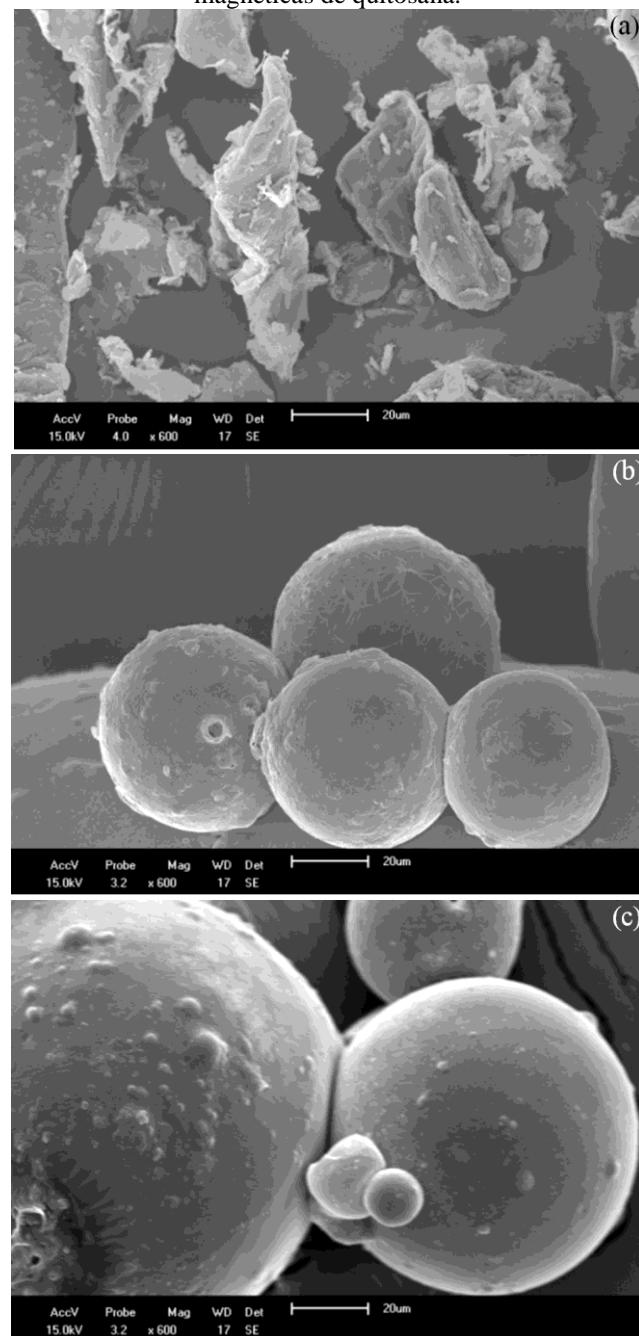
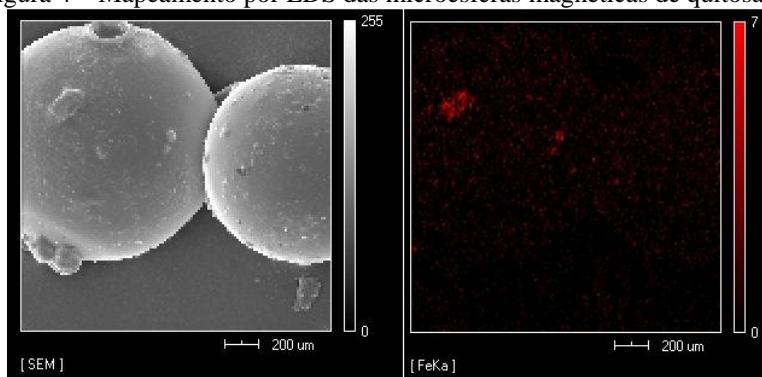
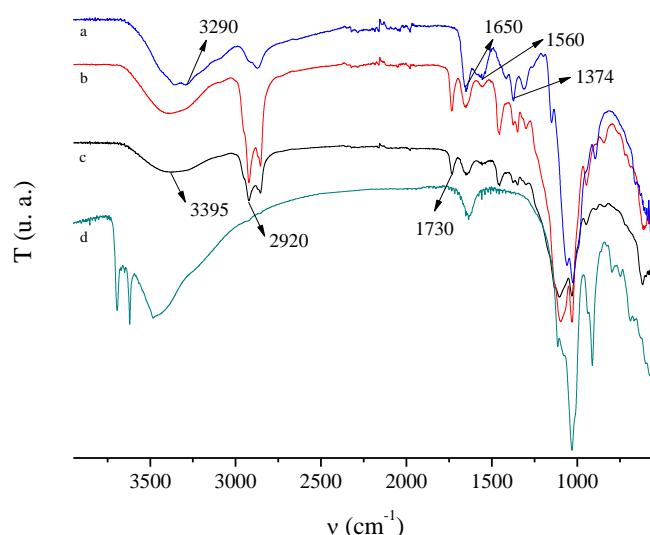


Figura 4 – Mapeamento por EDS das microesferas magnéticas de quitosana.



Os grupos funcionais da quitosana são importantes para diversas aplicações. Portanto, é importante que os grupos funcionais sejam mantidos, mesmo que a geometria seja alterada para microesferas (Denkbas, 2002). Os espectros de FTIR-ATR estão representados na Figura 5, para todas as formas de quitosana (comercial, microesferas e microesferas magnéticas) e para a magnetita. É possível observar bandas entre 3290 e 3395 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento dos grupos NH e OH. Em 2920 cm<sup>-1</sup>, verifica-se o estiramento do grupo CH<sub>2</sub>. As bandas da carbonila presentes em 1730 cm<sup>-1</sup> comprovam a reticulação com glutaraldeído para ambas as formas de microesferas. Em 1650, 1560 e 1374 cm<sup>-1</sup> tem-se, respectivamente, a deformação axial C=O de amidas secundárias, a deformação angular simétrica do grupo NH<sub>2</sub> no plano e a deformação angular do grupo CH<sub>3</sub>.

Figura 5 – Espectro FTIR-ATR de (a) quitosana comercial, (b) microesferas de quitosana, (c) microesferas magnéticas de quitosana e (d) magnetita.



### 3.2 Testes de adsorção

Inicialmente, testou-se a eficiência da quitosana comercial em relação às microesferas de quitosana para uma solução de violeta de metila 2B com uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Percentual de remoção de violeta de metila 2B.

| <b>Quitosana</b>        | <b>Percentual de remoção (%)</b> |
|-------------------------|----------------------------------|
| Comercial               | 19,3                             |
| Microesferas            | 60,5                             |
| Microesferas magnéticas | 86,0                             |

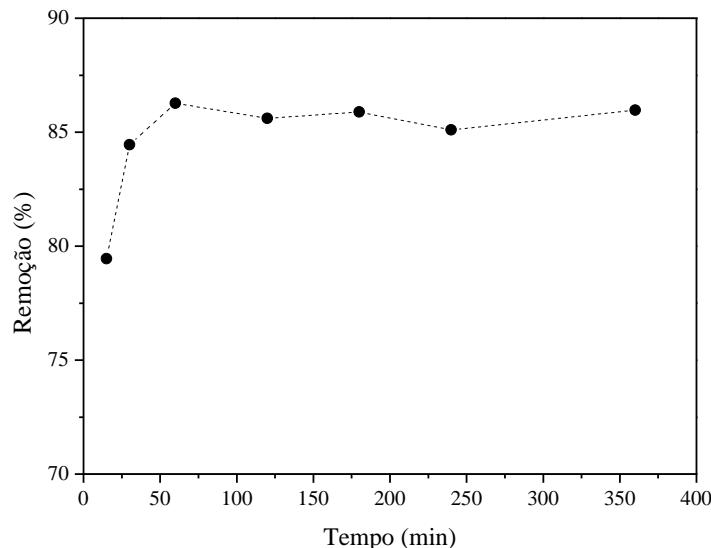
Observa-se um maior percentual de remoção para as microesferas magnéticas de quitosana, o que indica que as nanopartículas de magnetita potencializam sua capacidade de remover o corante violeta de metila 2B, presente em meio aquoso.

Em função do elevado percentual de remoção observado, os testes posteriores foram realizados utilizando-se apenas as microesferas magnéticas de quitosana. O percentual de remoção do corante em função do tempo de contato está apresentado na Figura 6. Pode-se verificar que a quantidade máxima de corante removida pelas microesferas ocorre por volta de 60 min, no qual o valor é de aproximadamente 86%.

## 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Fiema Brasil - Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Figura 6 – Percentual de remoção do corante violeta de metila 2B.



### 4 Conclusões

Neste estudo, microesferas magnéticas de quitosana foram preparadas pela técnica de reticulação em suspensão. As mesmas foram utilizadas como adsorvente para a remoção do corante violeta de metila 2B, em meio aquoso. As microesferas apresentaram elevada capacidade de adsorção, removendo aproximadamente 86% do adsorvato. Esses resultados preliminares revelaram que esse material tem grande potencial para ser aplicado na remoção de corantes por adsorção.

### 5 Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pelo apoio financeiro.

### Referências

- AZIZIAN, Saeid. HAERIFAR, Monireh. BASHIRI, Hadis. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling. **Chemical Engineering**. v. 1, n. 146, p. 36-41, 2009. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894708002829>>. Acesso em: 05 set. 2013.
- CHIOU, Ming-Shen. HO, Pang-Yen. LI, Hsing-Ya. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. **Dyes and Pigments**. v. 1, n. 60, p. 69-84, 2004. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720803001402>>. Acesso em: 25 ago. 2013.
- CRINI, Grégoire. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**. v. 1, n. 30, p. 38-70, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>>. Acesso em: 25 ago. 2013.

#### 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Fiema Brasil - Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

CRINI, Grégorio. BADOT, Pierre-Marie. 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. 4, n. 33, p. 399–447, 2007. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007001293>>. Acesso em: 27 ago. 2013.

DENKBAS, Emir et al. Magnetic chitosan microspheres: preparation and characterization. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, p.225-232, 2002. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514801001158#>>. Acesso em: 11 out. 2013.

DUAN, Jingmin, et al. Halloysite nanotube- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. **Desalination**, v. 293, p. 46-52, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412001233>>. Acesso em 24 ago. 2013.

LIU, Ruichao et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, v. 2, n. 168, p.111-116, 2011. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711001999>>. Acesso em: 24 ago. 2013.

MITTAL, Alok. GAJBE, Vibha. MITTAL, Jyoti. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, methyl violet through adsorption over granulated waste materials.

**Journal of Hazardous Materials.** v. 2, n. 150, p. 364-375, 2008. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407006115>>. Acesso em: 24 ago. 2013.

SHEN, Chensi et al.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -induced surface modification: A facile, effective and environmentally friendly pretreatment of chitosan for dyes removal. **Chemical Engineering Journal.** v. 2, n.166, p. 474-482, 2011. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471001048X>>. Acesso em: 28 ago. 2013.

XIE, Yanfang et al. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal.** v. 2, n.168, p.959-963, 2011. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711001999>>. Acesso em: 24 ago. 2013.

XU, Ren-kou et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresource Technology.** v. 22, n. 102, p. 10293-10298, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852411011990>>.

Acesso em: 28 ago. 2013.

ZHOU, Limin et al. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres. **Desalination**. v. 1-3, n. 258, p. 41-47, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002079>>.

Acesso em: 28 ago. 2013.