

# Avaliação da adsorção dos corantes azul de metileno (AM) e vermelho congô (VC) pela quitosana reticulada com glutaraldeído

Luzia M. C. Honorio<sup>1,2\*</sup>, Guilherme L. Lucena<sup>1</sup>, Afranio G. da Silva<sup>1</sup>, Vandeci dos Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa, PB

<sup>2</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campus I, Campina Grande, PB

\*luzia\_quimica@yahoo.com.br

**Submetido em 21/02/2014; Versão revisada em 23/06/2014; Aceito em 26/06/2014**

## RESUMO

Membranas de quitosana (QTS) reticuladas com glutaraldeído foram obtidas e utilizadas como adsorventes para remoção dos corantes têxteis. A modificação na estrutura da quitosana devido à reticulação com glutaraldeído foi avaliada pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho (IV) e difração de raios-X (DRX). Os espectros de IV mostraram bandas características do glutaraldeído indicando a introdução do reticulante na estrutura da QTS. Os DRXs indicaram que a QTS-GO apresentou uma maior cristalinidade. Os resultados de adsorção mostraram que a QTS-GO apresentou elevada eficiência na remoção dos corantes, com percentuais de remoção superiores a 93%.

**Palavras chaves:** Quitosana, corantes, adsorção.

## ABSTRACT

Glutaraldehyde-crosslinked chitosan membranes (QTS) were obtained and used as adsorbents for removal of textile dyes. The change in the structure of the chitosan due to the crosslinking with glutaraldehyde was evaluated by the infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffraction (XRD) techniques. IR spectra showed characteristic bands of glutaraldehyde indicating the insertion of the crosslinking agent in the structure of the chitosan. X-ray diffractograms indicated that the chitosan-GO presented a higher crystallinity. The adsorption results showed that the chitosan-GO presented a high efficiency in the removal of dyes, with removal percentages above 93%.

**Keywords:** Chitosan, dyes, adsorption.

## INTRODUÇÃO

O tratamento inadequado dos resíduos industriais bem como a destinação final incorreta destes resíduos contribui de forma marcante para o agravamento dos problemas ambientais e de saúde da população humana. Nas indústrias têxteis os principais poluentes são os corantes, compostos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, devido à presença de grupos cromóforos que se ligam às fibras do tecido (MIRANDA *et al.*, 2013; GUARATINI e ZANONI, 2000). Diante disto, a necessidade por melhorias

nos tratamentos de remoção de corantes em efluentes têxteis tem proporcionado o desenvolvimento de novas tecnologias, como a bioadsorção, que é o processo de adsorção utilizando materiais naturais como adsorventes e que vem apresentando bons resultados econômicos e ecológicos.

O tratamento através da adsorção é uma das poucas alternativas promissoras que existem para remoção de corantes em solução, especialmente quando se usa adsorventes naturais de baixo custo, rejeitos da indústria e da agricultura, materiais

argilosos, etc (TARLEY e ARRUDA, 2004; KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995; YABE e OLIVEIRA, 2003; CARDOSO *et al.*, 2012).

Devido às características físico-químicas, os polissacarídeos naturais têm sido amplamente investigados para tal aplicação. Um exemplo disso é a Quitosana (QTS), um biopolímero formado de unidades  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e constitui o produto do processo de desacetilação parcial da Quitina, biopolímero constituído de unidades  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose extraída da parede celular das leveduras e exoesqueleto de invertebrados como camarão, siri, caranguejos, disponíveis em grandes quantidades no processamento da indústria pesqueira (ROBERTS, 1992; TORRES *et al.*, 2005). Os biopolímeros quitina e quitosana têm atraído a atenção devido a algumas propriedades como: viscosidade, grau de desacetilação, baixa toxicidade e possibilidade de formar quelatos estáveis (BERGER *et al.*, 2004). A Figura 1 apresenta as estruturas químicas da quitina e quitosana. Por ser considerada biocompatível, biodegradável e atóxica, a quitosana exibe grande potencial para outros ramos comerciais: aplicações na agricultura (tratamento de sementes, enriquecimento do solo), na medicina (combate o colesterol, inibe o desenvolvimento de células

cancerígenas), nos alimentos (antioxidante, na preservação de alimentos), drogas, produtos farmacêuticos e agricultura (SILVA *et al.*, 2006; GOY *et al.*, 2004).

Todavia, ela apresenta duas grandes desvantagens: solubilidade em meio ácido (dificulta sua recuperação) e baixa área superficial (que limita o acesso aos sítios de adsorção-grupos amino não expostos), diminuindo a velocidade e a capacidade de adsorção. Mas, estes problemas podem ser remediados, promovendo-se a reticulação da cadeia polimérica da quitosana e sua modificação química e física, respectivamente (ASSIS, 2010; RINAULDO, 2006; LUCENA *et al.*, 2013).

Este trabalho teve como objetivo promover a síntese e caracterização de membranas de quitosana reticulada com glutaraldeído (1,5-pentanodial), denominadas de QTS-GO, de modo a avaliar sua capacidade adsorvativa na remoção dos corantes têxteis azul de metileno (AM) e vermelho congo (VC).

## MATERIAIS E MÉTODOS

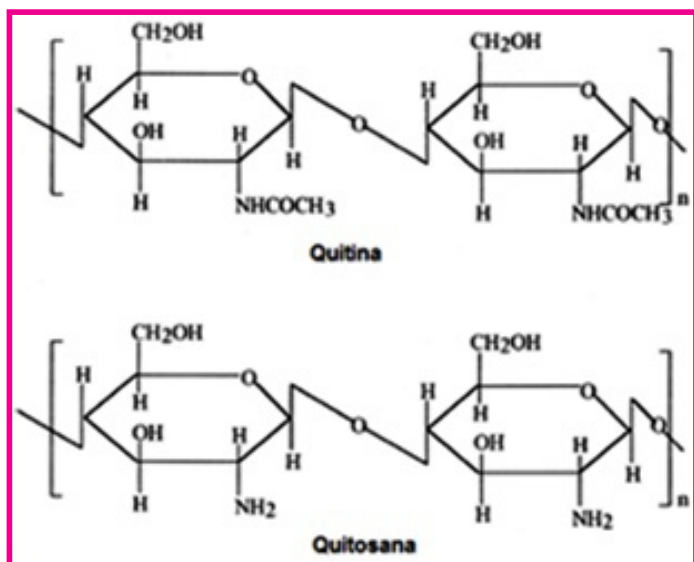
### 1 - Síntese de Membranas de Quitosana e reticulação com glutaraldeído (QTS-GO)

Inicialmente, fez-se a dissolução da quitosana em ácido acético 5%.

O sistema permaneceu sob agitação a temperatura constante. Após esta etapa, procedeu-se a filtração e a lavagem do material com água deionizada até atingir pH neutro. Fez-se a imersão em cerca de 500 mL de NaOH 1M por 24h. Em seguida, foi realizada a filtração e secagem a 60°C por 5h. Cerca de 8 g de membranas de quitosana foram imersas em uma solução de glutaraldeído (7 mL de glutaraldeído a 25% + 140 mL de etanol) por 24h sob agitação lenta.

Após o período de imersão, as membranas foram separadas da solução do reticulante por filtração a vácuo, e em seguida em secas em estufa a 60 °C por 3h.

Figura 1:  
Estruturas químicas da quitina e quitosana (KUMAR, 2010)



## 2 - Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho para as amostras de quitosana (QTS) e quitosana reticulada com glutaraldeído (QTS-GO) foram registrados na região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para a realização dessa análise cerca de 2,0 mg de amostra foram misturadas a 98 mg de KBr previamente seco em estufa.

A mistura foi homogeneizada em almofariz de ágata e prensada para formar uma pastilha de aproximadamente 0,20 mm de espessura, em seguida foi analisada. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT-IR, modelo MB-102.

## 3 - Caracterização por Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro X-Ray Diffractometer 6000 da Shimadzu. A varredura foi realizada na região de 10 a 80° 2 $\theta$ , usando uma velocidade de 2°.min<sup>-1</sup> e radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) gerada aplicando-se voltagem e corrente de 35KV e 15mA, respectivamente.

## 4 - Estudo da Capacidade de Adsorção da QTS-GO para os corantes

Para o estudo da capacidade de adsorção da quitosana reticulada com glutaraldeído (QTS-GO), foram utilizadas soluções aquosas dos corantes azul de metileno (AM) e vermelho congo (VC). Soluções estoque com concentrações variando de 100 a 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  para ambos corantes foram preparadas. O sistema reacional foi constituído por 0,1 g de material adsorvente e 10 mL de solução de cada corante. Após um período de 5 h, a mistura passou por filtração simples e o filtrado foi submetido imediatamente à análise espectrofotométrica na região do UV-VIS.

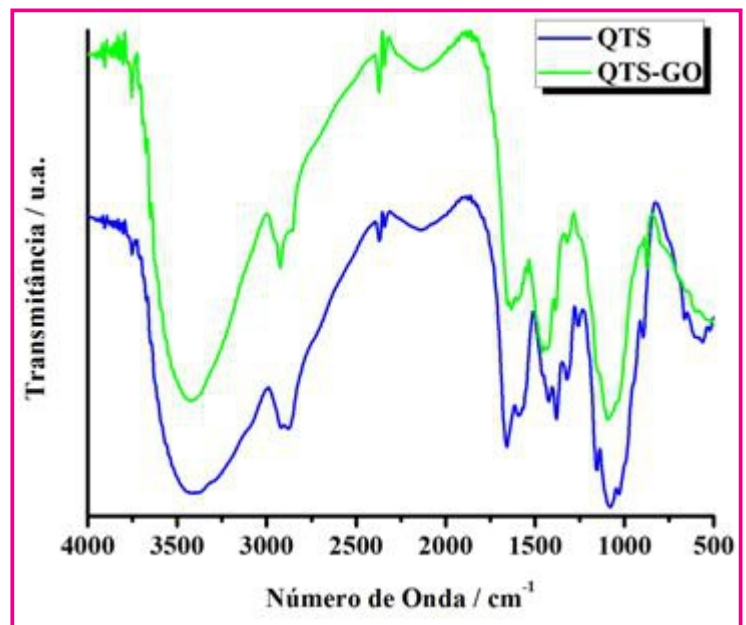
Todo o experimento de adsorção foi realizado em forma de batelada sob temperatura e agitação constante.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1 - Análise dos espectros vibracionais de infravermelho da QTS e QTS-GO

A análise por espectroscopia no infravermelho permitiu observar e classificar algumas bandas relativas a vibrações características dos grupos funcionais presentes na estrutura da quitosana. Foram atribuídas as bandas correspondentes aos grupos comuns entre a quitosana e a quitosana reticulada com glutaraldeído, apenas para fins de comparação para a observação e comprovação da sua modificação por esta técnica. A Figura 2 mostra os espectros na região do infravermelho da QTS e QTS-GO.

Figura 2  
Espectro na região do infravermelho da QTS e QTS-GO



De acordo com a Figura 2, observa-se uma superposição dos espectros de QTS e QTS-GO com bandas características do adsorvente quitosana. Essas bandas não modificam com adição do glutaraldeído, o que ocorre é apenas um deslocamento das bandas.

A banda na região de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , intensa e larga, resulta do estiramento axial da ligação entre oxigênio e hidrogênio do grupo OH presente na molécula da quitosana pura. Esta banda aparece sobreposta à banda de estiramento da ligação N-H.

As bandas consideravelmente fortes são observadas na região entre 1700 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  que são especialmente características deste biopolímero. A banda em 1663  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída à deformação axial de C=O da carbonila do grupo acetamida, a qual corresponde à parte acetilada da quitosana. A banda em 1574  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibração N-H no plano. A banda em 1377  $\text{cm}^{-1}$  à deformação angular simétrica do grupo  $\text{CH}_3$ . Em 1426  $\text{cm}^{-1}$  aparece uma banda referente à deformação axial da amida. Entre 1304 a 1380  $\text{cm}^{-1}$  aparecem bandas do grupo amino referentes à deformação axial. Entretanto, para os carboidratos de forma geral, as absorções de 1500 a 960  $\text{cm}^{-1}$  são muito complexas devido ao elevado número de bandas e a superposição das mesmas, o que torna a identificação nesta região do espectro difícil. Nesta região aparece a bandas de deformação angular, C-H, atribuído ao ciclohexano na faixa de 1452  $\text{cm}^{-1}$ .

No espectro QTS-GO é possível perceber um alargamento da banda na região de 1636  $\text{cm}^{-1}$  proveniente das vibrações C-N, e uma melhor definição da banda em 2920  $\text{cm}^{-1}$  provenientes das vibrações  $-\text{CH}_2$ . Estes resultados indicam que a quitosana foi covalentemente reticulada com o glutaraldeído.

## 2 - Análises por difração de raios-x (DRX)

A Figura 3 mostra o difratograma das amostras de QTS, e QS-GO. Os difratogramas acima mostraram pouca diferença na cristalinidade das amostras QTS e QTS-GO. São visíveis os picos cristalinos que aparecem por volta de 25° a 30° característico da QTS-GO. Isso se explica pelo fato de que a reticulação promoveu uma deposição com maior intensidade na membrana, tornando-se esta mais organizada, conseqüentemente mais cristalina.

Figura 3  
DRX das amostras de QTS e QTS-GO

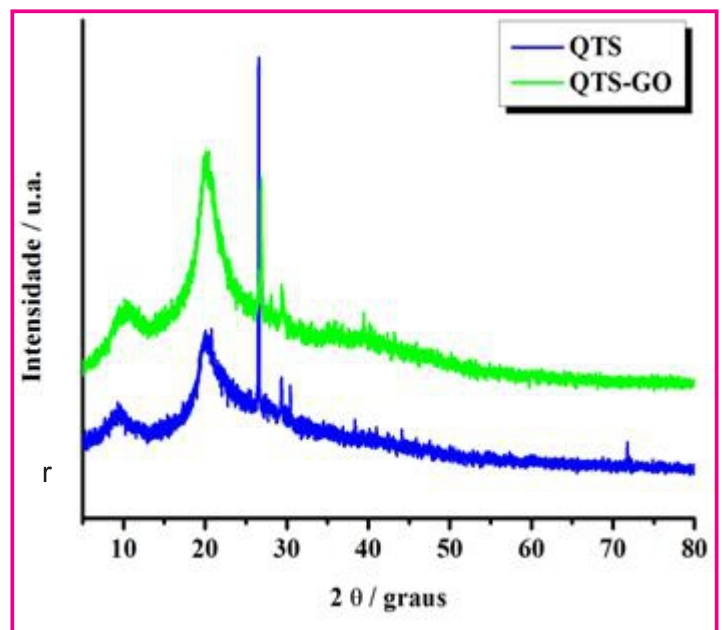


Tabela 1: Valores de concentração no equilíbrio  $C_e$ , percentual de remoção e capacidade de adsorção (Q) da QTS-GO com os corantes azul de metileno (AM) e vermelho congô (VC)

$C_0$	$C_e$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )		Remoção (%)		$q$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	
	AM	VC	AM	VC	AM	VC
100	3,62	5,98	96,38	94,03	9,64	9,40
200	7,52	17,24	96,24	91,38	19,25	18,28
300	11,98	21,77	96,01	92,74	28,80	27,82
400	17,56	27,56	95,61	93,11	38,24	37,24
500	30,20	34,37	93,96	93,13	46,98	46,56
600	35,20	40,15	94,13	93,31	56,48	55,99
700	43,84	47,01	93,74	93,28	65,62	65,30
800	51,68	46,41	93,54	94,20	74,83	75,36
900	54,96	58,12	93,89	93,54	84,50	84,19
1000	66,16	64,20	93,38	93,58	93,38	93,58

AM = Azul de metileno; VC = Vermelho congô

## 3 - Estudo da Capacidade de Adsorção

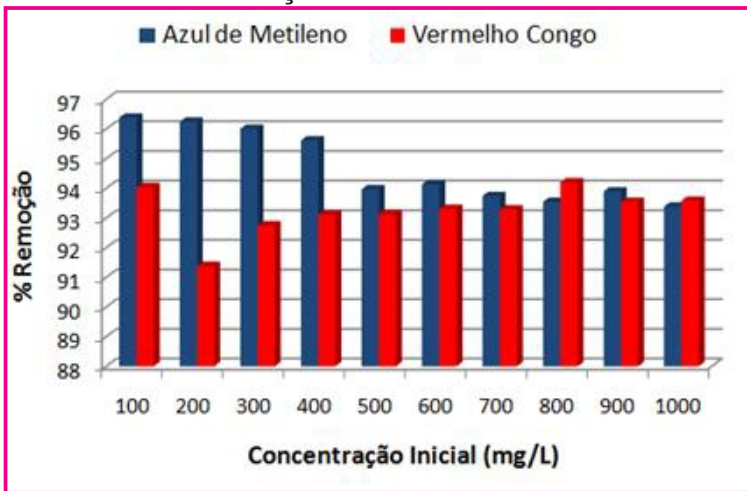
Na Tabela 1 são apresentados os valores das concentrações iniciais ( $C_0$ ) e no equilíbrio ( $C_e$ ); percentagem de remoção e capacidade adsorvativa ( $q$ ) dos corantes azul de metileno e vermelho

congo removidos pela QTS-GO.

Os resultados mostraram que a QTS-GO apresentou uma excelente eficiência na remoção dos corantes estudados. As médias dos percentuais de remoção foram da ordem de 94,7% para o corante AM, e 93,2% para o corante VC.

A Figura 4 apresenta uma avaliação comparativa dos percentuais de remoção da QTS-GO em função da concentração inicial das soluções dos corantes AM e VC.

**Figura 4**  
Porcentagem de Remoção em função da concentração inicial dos corantes



Percebe-se que a capacidade de remoção do corante AM com QTS-GO, se comporta melhor a medida que as concentrações das soluções são baixas. Esse comportamento pode ser explicado por alguns fatores que levados em consideração alteram o processo, como a área de contato e o teor de saturação. Para o corante VC, o percentual de remoção é praticamente constante a partir da concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>.

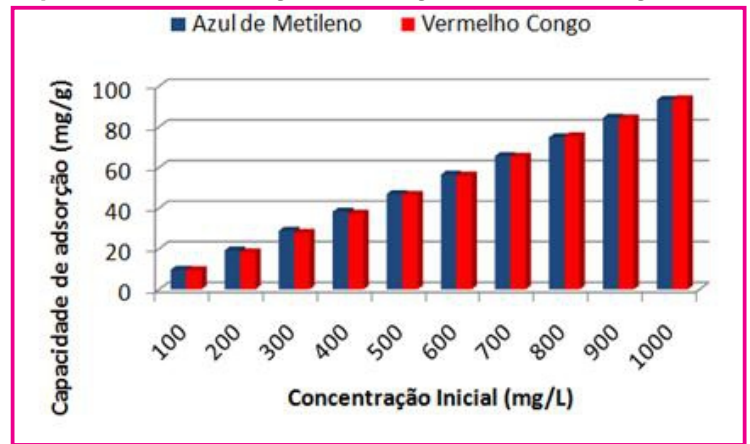
A capacidade de adsorção ( $q$ ) da QTS-GO foi avaliada mediante a variação de concentração dos corantes e a da massa de adsorvente adicionada.

A equação abaixo permitiu calcular a relação entre a massa dos corantes adsorvidos por massa de adsorvente,

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

onde:  $q$  é a capacidade de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>);  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente;  $V$  é o volume de solução contendo os metais (mL);  $m$  é a massa, em gramas, de material adsorvente.

**Figura 5**  
Capacidade de adsorção em função da concentração inicial



Ao contrário da percentagem de remoção, a capacidade de adsorção varia de acordo com o aumento das concentrações, à medida que aumenta as concentrações aumenta consideravelmente a capacidade adsorvativa da QTS-GO em relação à solução dos corantes AM e VC.

## CONCLUSÃO

As modificações empregadas à quitosana com o agente biofuncional reticulante (glutaraldeído), tiveram rendimentos satisfatórios se levarmos em consideração os resultados referentes às análises de caracterização por IV e DRX.

Com as análises de IV foi possível verificar que as modificações provenientes da adição do agente reticulante não alteraram as bandas características do biopolímero QTS, o que ocorreu foi apenas uma modificação no posicionamento das bandas principais e o surgimento de bandas que caracterizam a presença dos grupos adicionados provenientes do reticulante. Os ensaios de adsorção utilizando os corantes Azul de Metileno e Vermelho Congo foram importantes para observar o aumento da capacidade de adsorção da QTS reticulada com glutaraldeído.

Através da quantificação do corante adsorvido, verificou-se que ocorreu um elevada eficiência na remoção dos corantes AM e VC com percentuais de remoção superiores a 93%. Verificou-se ainda, um aumento na capacidade de adsorção da QTS-GO em função da concentração da solução contendo os corantes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo auxílio financeiro concedido.

## BIBLIOGRAFIA

- ASSIS, O.B.G. Alteração do Caráter Hidrofílico de Filmes de Quitosana por Tratamento de Plasma de HMDS. *Química Nova*, 33(3):603-606, 2010.
- BERGER, J.; REIST, M.; FELT, O.; PEPPAS, N.A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal Pharm. Biopharmac.*, 57:19-34, 2004.
- CARDOSO, M.J.B.; BARBOSA, R.C.; RIES, A.; FIDELIS, T.; FOOK, M.V.L.; Ensaio Físico-Químicos e Mecânicos de Membranas de Quitosana com Cobre, Zinco e Magnésio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 7(1):1-6, 2012.
- GOY, R.C.; ASSIS, B.G.; CANPANNA-FILHO, S. Produção de esferas de quitosana. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento* 33:30-34, 2004.
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. *Química Nova*, 23(1):71-78, 2000.
- KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption. An alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource Technol*, 53:195-206, 1995.
- KUMAR, M.N.V.R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46(1):1-27, 2000.
- LUCENA, G.L.; SILVA, A.G.; HONORIO, L.M.C.; SANTOS, V.D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. *Revista Ambiente & Água*, 8(1):144-154, 2013.
- MIRANDA, R.C.M.; GOMES, E.D.; PEREIRA Jr, N.; MARIN-MORAES, M.A.; MACHADO, K.M.G.; GUSMÃO, N.B. Biotreatment of textile effluent in static bioreactor by *Curvularia lunata* URM 6179 and *Phanerochaete chrysosporium* URM 6181. *Bioresource Technology*, 142:361-367, 2013.
- RINAULDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31:603-632, 2006.
- ROBERTS, G. A. F. *Chitin Chemistry*. London: MacMillan, 349, 1992.
- TARLEY, C.R.T.; ARRUDA, M.A.Z. Biosorption of Heavy Metals Using Rice Milling By-Products. Characterisation and Application for Removal of Metals from Aqueous Effluents. *Chemosphere*, 54(7):987-995, 2004.
- TORRES, M. A.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; SANTANA, C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 15(4):306-312, 2005.
- SILVA, H.S.R.C.; SANTOS, K.S.C.R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Química Nova*, 29(4):776-785, 2006.
- YABE, M.J.S.; OLIVEIRA, E. Heavy Metals Removal in Industrial Effluents by Sequential Adsorbent Treatment. *Advances in Environmental Research*, 7(2):263-272, 2003.