

Liliane NoreMBERG Silveira

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DO CORANTE NATURAL  
NORBIXINA EM MICROESFERAS DE QUITOSANA  
RETICULADAS COM GLUTARALDEÍDO**

Relatório apresentado ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, para a obtenção do grau de bacharel em Química.

Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dra. Tereza Cristina Rozone de Souza.

Florianópolis

2007

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais, por todo o apoio e carinho. Vocês sempre me incentivaram a ir cada vez mais longe. Essa vitória é de vocês.

Em especial as minhas grandes amigas Débora, Júlia e Bethânia por sua amizade, compreensão e paciência nos momentos difíceis e pelo incentivo em todas as etapas de realização deste trabalho.

Ao meu namorado Paulo, pela paciência, compreensão e também pela ajuda na realização deste trabalho.

As amigas da CEU feminina, com as quais aprendi a conviver com as diferenças e individualidades de cada pessoa.

Aos amigos do grupo QUITTECH, em especial ao Alexandre por toda atenção e ajuda na realização desse trabalho.

Aos professores Dr. Mauro Laranjeira e Dr. Valfredo Tadeu de Fávere, pela oportunidade de desenvolvimento desse trabalho junto ao grupo QUITTECH.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tereza Cristina Rozone de Souza pela amizade, apoio e colaboração em todas as etapas de desenvolvimento deste trabalho.

SILVEIRA, Liliane Noremborg. **Estudo de adsorção do corante natural norbixina em microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído**. 2007. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química)- Curso de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

## RESUMO

Este trabalho teve por objetivo verificar a capacidade de adsorção do corante natural norbixina em microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído. As microesferas puras e reticuladas foram caracterizadas por IV, TGA, DSC e MEV. A análise de IV indicou a formação de uma ligação de imina entre a quitosana e o corante, confirmando o processo de reticulação. As análises de TGA e DSC confirmam a presença de novo material. A estrutura externa obtida das microesferas mostrou-se sem fissuras ou porosidade aparente. Os estudos de dependência do pH na adsorção do corante mostram que o pH ótimo de adsorção ocorreu em pH 6,0. A partir dos estudos cinéticos verificou-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido em torno de 9 horas. A constante de velocidade foi calculada, sendo encontrado  $k = 5,63 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . O estudo da isoterma de adsorção foi interpretado utilizando o modelo proposto por Freundlich. Com os resultados da isoterma verifica-se que a adsorção do corante pelas microesferas reticuladas com glutaraldeído é favorável.

**Palavras – chave:** Urucum - adsorção. Quitosana.

## SUMARIO

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
1.1 Pigmentos carotenóides.....	7
1.2 Corante natural Urucum.....	9
1.3 Importância dos corantes naturais.....	12
1.4 Biopolímeros quitina e quitosana.....	13
1.5 Estudos de adsorção.....	18
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivos específicos.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Materiais.....	22
3.2 Métodos.....	22
3.2.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana.....	22
3.2.2 Preparação das microesferas de quitosana.....	22
3.2.3 Modificação das microesferas de quitosana.....	23
3.2.4 Espectroscopia de infravermelho (IV).....	23
3.2.5 Análises termogravimétricas (TGA).....	23
3.2.6 Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	23
3.2.7 Morfologia das microesferas.....	23
3.2.8 Estudos de adsorção do corante Norbixina.....	24
3.2.8.1 Estudos de massa de adsorvente.....	24
3.2.8.2 Efeito do pH na adsorção.....	24
3.2.8.3 Cinética de adsorção.....	25
3.2.8.4 Isoterma de adsorção do corante Norbixina.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana (% GD).....	27
4.2 Caracterização do corante Norbixina por espectroscopia UV – Visível.....	29
4.3 Caracterização das microesferas por espectroscopia de infravermelho (IV).....	30
4.4 Análise da morfologia das microesferas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	31
4.5 Análise termogravimétrica (TGA) das amostras de microesferas de quitosana.....	32

4.6 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) das amostras de microesferas de quitosana.....	33
4.7 Estudos de adsorção do corante Norbixina.....	34
4.7.1 Estudos de massa de adsorvente .....	34
4.7.2 Dependência do pH na adsorção .....	35
4.7.3 Cinética de adsorção.....	37
4.7.4 Isoterma de adsorção.....	38
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	40
REFERÊNCIAS.....	41

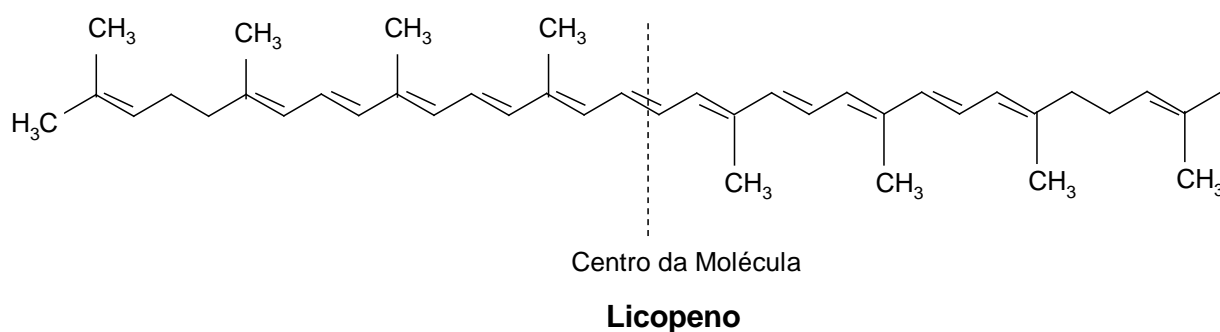
## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula de um Carotenóide. ....	7
Figura 2. Estruturas de Alguns Carotenóides.....	8
Figura 3. Urucuzeiro.....	10
Figura 4. Molécula de Bixina. ....	11
Figura 5. Molécula de Norbixina.....	11
Figura 7. Estrutura química do glutaraldeído.....	16
Figura 8. Estrutura da quitosana reticulada com glutaraldeído. ....	17
Figura 9. Curva de titulação condutimétrica da quitosana.....	28
Figura 10. Espectro eletrônico UV-VIS para o corante Norbixina obtido em solução aquosa. ....	29
Figura 11. a) Infravermelho das microesferas de quitosana pura; b) microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído; c) das microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído adsorvidas com corante Norbixina e d) corante.....	31
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura das microesferas: a) quitosana pura; b) quitosana reticulada com glutaraldeído.....	32
Figura 13. Análise de TGA para as microesferas: a) quitosana pura, b) quitosana reticulada com glutaraldeído. ....	33
Figura 14. Análise de DSC para as microesferas: a) quitosana pura, b) quitosana reticulada com glutaraldeído. ....	34
Figura 15. Estudo de massa de adsorvente utilizando microesferas de quitosana, $T = 25^{\circ}\text{C}$ , $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 rpm, tempo de contato = 1, 2 e 3 horas.....	35
Figura 16. Dependência do pH na adsorção do corante norbixina, utilizando microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, $T=25^{\circ}\text{C}$ , 150rpm, $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de contato = 2 horas.....	36
Figura 17. Cinética de adsorção do corante norbixina em microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído: pH 6,0, $T = 25^{\circ}\text{C}$ , 150rpm, $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de contato = 24 h.....	37
Figura 18. Isoterma de adsorção do corante natural norbixina em pH 6,0; 150 mg de adsorvente; $T = 25^{\circ}\text{C}$ , a 150rpm. ....	38
Figura 19. Linearização da isoterma de adsorção de Freundlich.....	39

## 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 1.1 Pigmentos carotenóides

O termo carotenóide se refere a um grupo de pigmentos de cor amarela a vermelha, os quais são amplamente distribuídos nos reinos vegetal e animal, fungos e bactérias. Em geral, são compostos que possuem oito unidades isoprenóides cuja ordem é invertida no centro da molécula (Figura 1). Todos os carotenóides podem ser considerados como derivados do licopeno ( $C_{40}H_{56}$ ) por reações envolvendo: (1) hidrogenação, (2) deshidrogenação, (3) ciclização, (4) inserção de oxigênio, (5) migração de dupla ligação, (6) migração metil, (7) alongação de cadeia e (8) encurtamento de cadeia (DELGADO - VARGAS et al., 2000; ALVES, 2005).

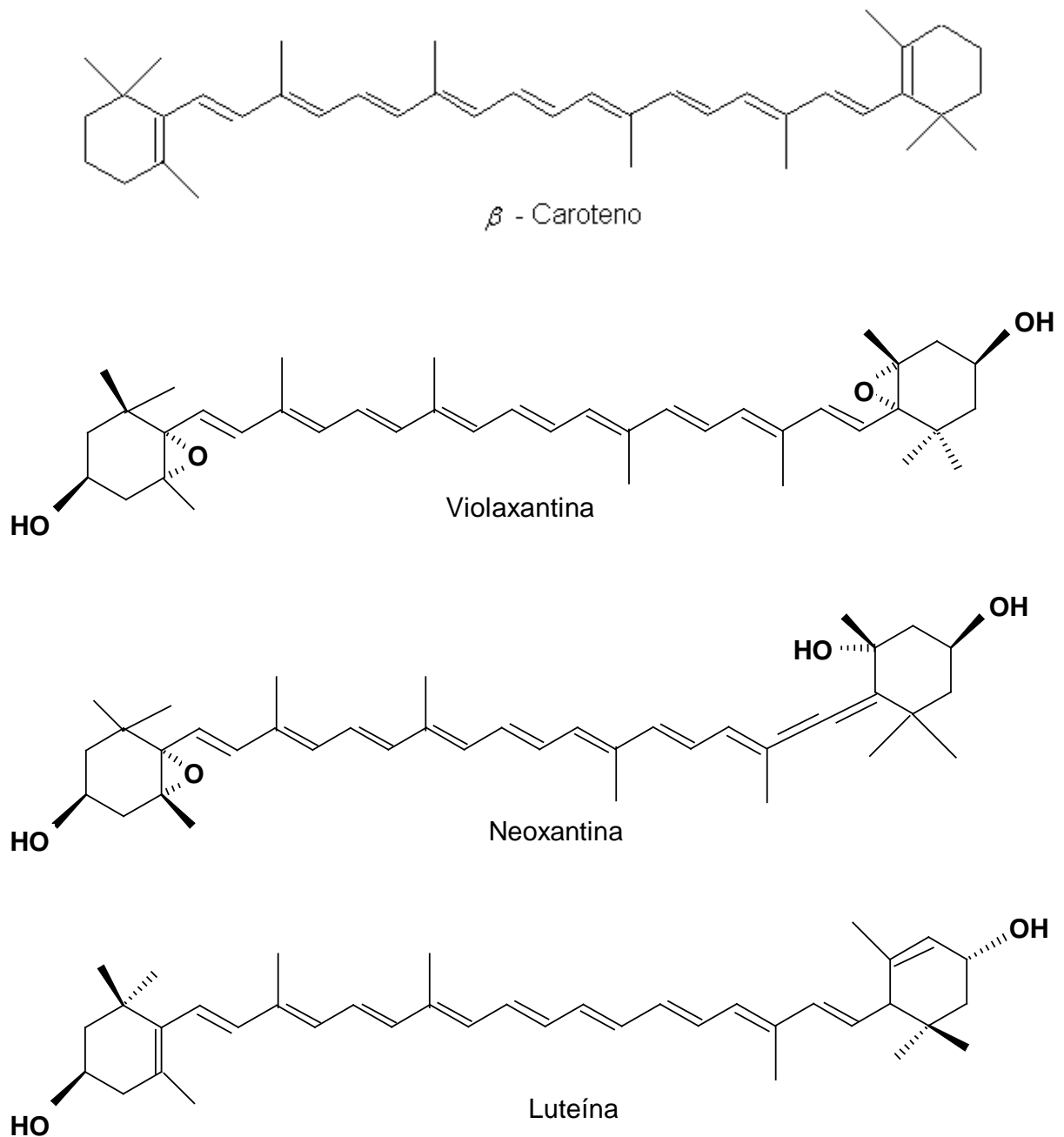


**Figura 1.** Molécula de um Carotenóide.

Os carotenóides podem ser divididos em duas famílias de compostos: os carotenos, que não possuem oxigênio (como o  $\beta$ -caroteno) e as xantofilas, que contém pelo menos uma função contendo o átomo de oxigênio (como a luteína) (SCHOEFS, 2002; PARIZE, 2005).

Ainda, os carotenóides têm sido classificados como primários ou secundários. Os carotenóides primários agrupam os compostos requeridos pelas plantas na fotossíntese ( $\beta$  - caroteno, violaxantina e neoxantina), enquanto que os carotenóides secundários estão localizados nas frutas e flores ( $\alpha$  - caroteno,  $\beta$  - criptoxantina, zeaxantina, anteraxantina, capsantina, capsorubina) (ALVES, 2005).

Algumas estruturas de alguns carotenóides são mostradas na Figura 2.



**Figura 2.** Estruturas de Alguns Carotenóides.

Os carotenóides são o grupo de pigmentos mais amplamente distribuídos. Eles têm sido identificados em organismos fotossintéticos e não fotossintéticos: em plantas superiores, algas, fungos, bactérias, e em pelo menos uma espécie de cada forma de vida animal. Os carotenóides são responsáveis por muitas das cores brilhantes, como o vermelho, laranja e amarelo, das frutas, vegetais, fungos, flores, e também pássaros, insetos, crustáceos e trutas. Somente os microrganismos e plantas podem sintetizar os carotenóides; os carotenóides em animais provêm



destas duas fontes, embora eles possam ser modificados durante seu metabolismo para serem acumulados nos tecidos (ALVES, 2005).

Mais de 300 carotenóides foram identificados até 1972, e cerca de 600 até 1992. Na verdade, este número já foi excedido considerando que muitos carotenóides foram isolados de organismos marinhos. A produção total de carotenóides na natureza foi estimada em  $10^8$  toneladas por ano, e sua maior parte está concentrada em quatro carotenóides: fucoxantina, em algas marinhas; luteína, violaxantina e neoxantina, em folhas verdes (DELGADO - VARGAS et al., 2000; DOWNHAM e COLLINS, 2000).

A absorção da luz pelos carotenóides deve-se a presença de ligações duplas carbono - carbono conjugadas. A esta série de duplas ligações conjugadas dá-se o nome de cromóforo. Quando a luz é absorvida pela molécula, uma parte da energia do fóton é transferida para ela. A molécula absorvendo energia é levada de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado). O resultado dessa absorção de energia, sempre corresponde a bandas de absorção do espectro de absorbância (SCHOEFS, 2002).

A técnica de espectroscopia de UV - Visível é uma técnica importante para a análise dos carotenóides, pois fornece a informação sobre a presença de anéis, carbonilas e efeitos isoméricos (DELGADO - VARGAS et al., 2000). Porém se a absorção desta energia chegar a um valor crítico, ocorre o rompimento das ligações duplas, ocasionando a formação de compostos que contribuem para um atenuamento da cor.

Observa-se que, dentre os corantes naturais (carotenóides), o urucum é o mais utilizado pela indústria, representando cerca de 90% dos corantes naturais usados no Brasil e 70% no mundo. As preparações de urucum são usadas para colorir manteiga, queijos, produtos de panificação, óleos, sorvetes, cereais e embutidos (PARIZE, 2005).

## **1.2 Corante natural Urucum**

O extrato de urucum é obtido do pericarpo da semente de uma planta da família das Bixáceas que é conhecida pelo seu nome botânico *Bixa Orellana L.*,

originário da América Tropical, podendo atingir alturas entre 2 e 6 metros. Tem folhas codiformes, pontudas e dentadas (Figura 3) (ALVES, 2005; PARIZE, 2005).

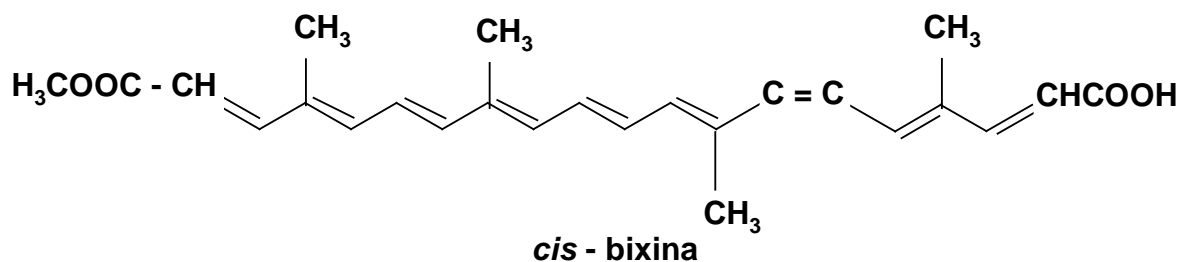


**Figura 3.** Urucuzeiro.

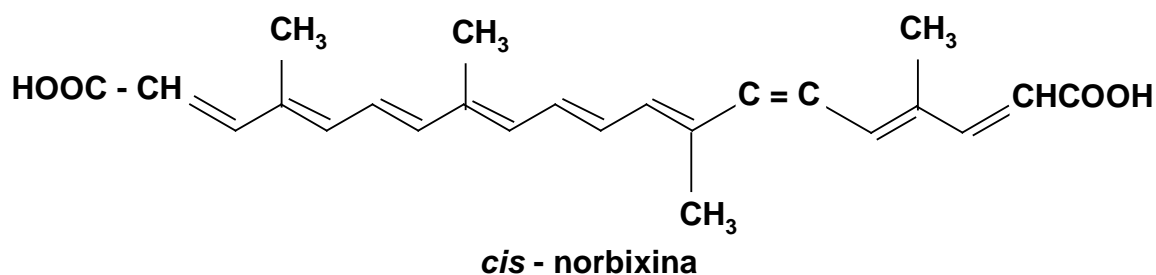
O objetivo principal do cultivo do urucuzeiro é a extração dos corantes bixina e norbixina. A bixina de coloração variando de vermelha a castanho avermelhada é lipossolúvel e a norbixina de coloração castanho-avermelhado a castanho, é hidrossolúvel (ALVES, 2005).

O extrato de urucum é conhecido como um dos mais antigos corantes, utilizado desde a antiguidade para a coloração de alimentos, têxteis e cosméticos. Hoje em dia também é utilizado em uma ampla faixa de produtos como cereais, salgadinhos, sorvetes e temperos (COLLINS, 1992; ALVES, 2005). No Brasil, quantidades substanciais de sementes de urucum processadas são vendidas em varejos misturadas com outros ingredientes para serem adicionados a sopas e pratos com carnes, como temperos, similar à páprica na Europa (HENDRY & HOUGHTON, 1992).

O principal pigmento encontrado nos extratos a base de óleo ou gordura das sementes de urucum é o carotenóide bixina, que é o monometiléster do ácido dicarboxílico norbixina. A estrutura molecular destes compostos é apresentada nas Figuras 4 e 5 (ALVES, 2005).

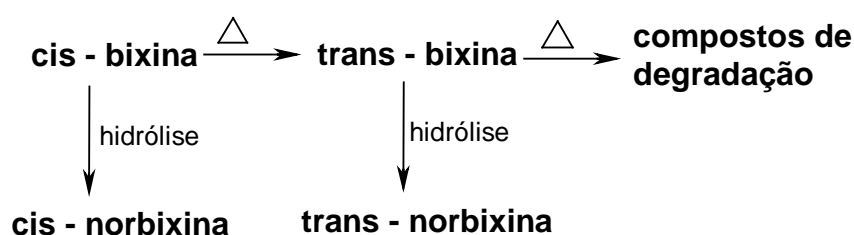


**Figura 4.** Molécula de Bixina.



**Figura 5.** Molécula de Norbixina.

Bixina, o principal composto colorido, é lipossolúvel, embora somente em parte, solúvel em clorofórmio, acetona, éter etílico, etanol, etc. e insolúvel em água; possui uma absorvância máxima a 439 nm, 470 nm e 501 nm em clorofórmio e a 526 nm, 491 nm e 457 nm em dissulfeto de carbono; o coeficiente de extinção é  $E^{1\%}_{1\text{cm}}(470) = 2826$  em  $\text{CHCl}_3/10$  mg bixina pura; ponto de fusão  $198^\circ\text{C}$ ; coloração amarela em extrato diluído e vermelha escura em extrato concentrado; instável a luz e temperaturas acima de  $125^\circ\text{C}$ , e ocorre nas formas *cis* e *trans*. A hidrólise alcalina da bixina produz o sal do correspondente ácido dicarboxílico *cis* e *trans*-norbixina, que é solúvel em água. Sob aquecimento, *cis*-bixina é convertida em *trans*-bixina, uma forma mais estável e mais solúvel. Um novo aquecimento da bixina leva à formação de compostos de degradação (HENDRY; HOUGHTON, 1992; ALVES, 2005).



A norbixina, um ácido dicarboxílico, é hidrossolúvel, insolúvel em álcool, propileno glicol, óleo e gordura; possui uma absorvância máxima a 527 nm, 491 nm e 458 nm em dissulfeto de carbono e ponto de fusão de 300°C. É instável na presença de luz e em solução quando se muda o pH (ALVES, 2005).

A utilização dos carotenóides como corantes para alimentos, esbarra na sensibilidade que estes produtos apresentam frente a fatores como oxigênio, luz, estabilizadores metálicos, insolubilidade em água e altos custos (PARIZE, 2005).

### **1.3 Importância dos corantes naturais**

Desde as primeiras civilizações, os produtos naturais foram usados para dar uma apresentação atrativa aos produtos feitos pelo homem e até mesmo como pintura para o corpo. Açafrão e outras espécies eram usados freqüentemente para dar a cor amarela em diversos alimentos e existe evidência de que a manteiga era pigmentada com estes produtos. As primeiras informações a respeito do uso de corantes derivados de minerais datam do século XIX; contudo alguns deles causaram sérios problemas de saúde. Cromato de chumbo e sulfato de cobre foram usados para pigmentar balas, mas no processo de pigmentação, arsênico e outras impurezas eram adicionadas freqüentemente. Naquela época também começaram os usos de corantes de alcatrão e outros derivados de petróleo no processamento de alimentos, medicamentos e cosméticos (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

Os corantes sintéticos têm sido usados por muitos anos. Em 1938 foi reconhecido o uso de aproximadamente 200 e hoje em dia somente sete podem ser usados na pigmentação de alimentos. Contudo, nos últimos 30 anos os aditivos sintéticos têm sido severamente criticados, e os consumidores mostram uma rejeição a estes produtos e especialmente devido aos efeitos carcinogênicos associados, aumentando assim a demanda pelos corantes naturais.

No período de 1960 a 1970 nos Estados Unidos, os movimentos ativistas ambientais fizeram uma intensa campanha contra os aditivos sintéticos para alimentos, e esta atitude foi convertida em um fenômeno mundial. Atualmente, o número de vantagens dos corantes naturais sobre os sintéticos tem aumentado devido às propriedades farmacológicas associadas aos pigmentos naturais (ALVES, 2005).

Os corantes sintéticos possuem vantagens bem conhecidas sobre os corantes naturais baseado no alto poder de pigmentação, estabilidade, armazenagem, facilidade no processamento e são mais baratos e disponíveis em quantidades ilimitadas. Por outro lado, alguns produtos possuem um bom valor de mercado somente se eles forem coloridos com produtos naturais, como por exemplo, na manufatura do queijo Cheddar, somente o pigmento de urucum é utilizado e na pigmentação de produtos de frango, sendo que corantes sintéticos não são adequados.

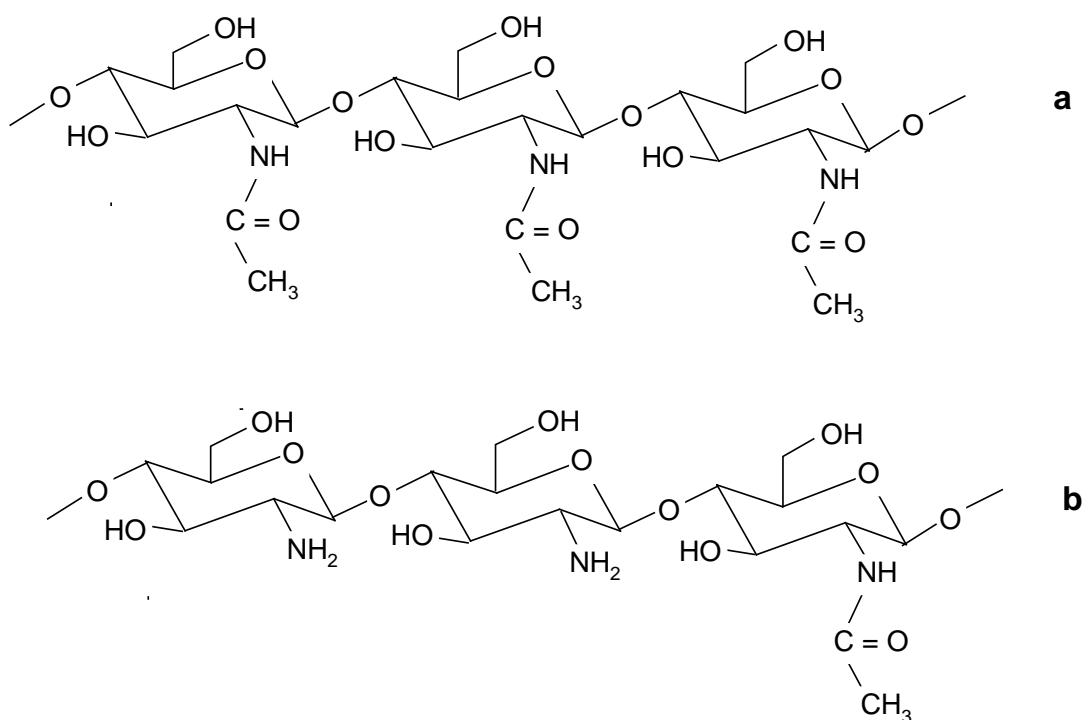
Apesar de todas estas informações a respeito dos corantes naturais e considerando-se o grande número de artigos sobre corantes, leva a crer que a área destes corantes para alimentos é muito ativa, mas de fato não é, porque a maioria deles não é aplicável em nível industrial por não atenderem os requisitos econômicos, legais e de segurança que a maior parte dos governos têm estabelecido para os aditivos de alimentos (DELGADO - VARGAS et al., 2000; ALVES, 2005).

#### **1.4 Biopolímeros quitina e quitosana**

Quitina e quitosana são derivadas da celulose, sendo que a diferença está no grupamento hidroxil da posição 2 da celulose que foi substituída pelo grupamento acetamido na quitina e por grupo amino no caso da quitosana.

A quitina é talvez, o segundo mais importante polissacarídeo natural, é um homopolímero plano composto por unidade de  $\beta$  - (1,4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose com uma configuração tridimensional  $\alpha$  – helicoidal estabilizada por pontes de hidrogênio intramoleculares. É encontrada em animais marinhos, insetos e fungos (GONÇALVES, 1999).

A quitosana é o derivado da quitina, obtido a partir de reação de desacetilação em meio alcalino. Partindo-se da quitina (Figura 6a), através de um primeiro tratamento com hidróxido de sódio concentrado, ocorre a desacetilação das ligações N-acetil. Após a dissolução do material obtido em ácido acético e precipitação em hidróxido de sódio, obtém-se a quitosana (Figura 6b).



**Figura 6.** Estruturas químicas: a) quitina; b) quitosana.

A quitosana é um copolímero constituído de unidades  $\beta$  - (1, 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e  $\beta(1,4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, ilustrada na Figura 6b. A maioria dos grupamentos acetamido (-NHCOCH<sub>3</sub>) na quitina, durante a reação de hidrólise alcalina, são transformados em grupos amino (-NH<sub>2</sub>) ao longo da cadeia polimérica. Desta forma, qualquer polímero quitina que possua um grau de desacetilação maior que 40%, já pode ser considerado quitosana. A quitosana possui três tipos de grupos funcionais reativos: um grupo amino, um grupo hidroxila primário e um grupo hidroxila secundário, localizados nas posições C-2, C-6 e C-3 respectivamente, na cadeia polimérica (FURLAN, 1997; KIMURA, 2001; PARIZE, 2005).

Embora a estrutura seja representada como um homopolímero, o processo de desacetilação raramente é completo e a maioria dos produtos comerciais são copolímeros de unidades repetidas de quitosana e unidades repetidas de quitina. Importantes características da quitosana são, seu peso molecular, viscosidade, grau de desacetilação, cristalinidade, grau de polimerização, hidrofiliçidade, pKa, biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade (GONÇALVES, 1999; KIMURA, 2001).

Os grupos amino presentes em toda a extensão da cadeia polimérica, dão a quitosana um caráter de polieletrólito catiônico em  $\text{pH} < 6,5$ , fazendo com que o polímero seja solúvel em soluções com o  $\text{pH} < 6,5$ .

Nos últimos anos, muitas foram as aplicações da quitosana. Devido à natureza da cadeia polimérica ter configuração rígida em sua grande extensão, a quitosana tem sido utilizada para preparação de filmes, géis e esferas, que são utilizados na biomedicina, em cosméticos e na indústria alimentícia (PARIZE, 2005). Apresenta atividade bioestimulante em processos de cicatrização de vários tecidos, redução do nível de colesterol no sangue e estimulação do sistema imunológico. Tem sido usada em projetos de membranas para hemodiálise, marcadores seletivos em células tumorais (GONÇALVES, 1999).

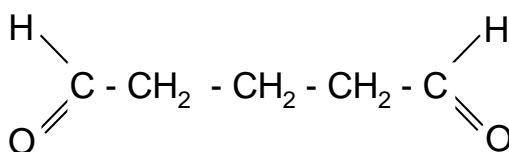
Para se utilizar a quitosana em  $\text{pH}$  baixos é necessário a reticulação do polímero. Este processo consiste em bloquear os grupos amino da quitosana com um agente bifuncional (tais como, glutaraldeído e epícloridrina) tornando a quitosana quimicamente mais inerte e resistente ao meio ácido. A reação com glutaraldeído, por exemplo, é a reação de formação de bases de Schiff, onde o grupo carbonílico do aldeído presente no agente reticulante reage com o grupo  $\text{NH}_2$  da quitosana. Esta reação gera produtos com cor intensa, estáveis ao ar e insolúveis na maioria dos solventes orgânicos (PARIZE, 2005).

As aminas primárias e secundárias reagem rápida e reversivelmente com os grupos carbonila de aldeídos e cetonas para formar  $\alpha$  - hidróxi - aminas, em geral, estas sofrem desidratação espontânea, particularmente em presença de catalisadores ácidos, para formar iminas substituídas ou bases de Schiff.

Desta maneira, a quitosana, quando tratada com um reagente que contenha dois ou mais grupos funcionais reativos (grupos aldeídos), poderá formar ligações intermoleculares ou cruzadas ou reticuladas (cross-linked) entre os grupos amino do polímero e os grupos aldeídos do reagente (base de Schiff). As ligações covalentes entre os grupos amino e os aldeídos terminais extremos do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a  $\text{pH}$  e temperatura. Assim o agente reticulante bifuncional glutaraldeído (1,5-pentanodiol) pode ser usado para inibir a solubilização através da formação da base de Schiff com os grupos amino livres da unidade glicosamina do polímero (FÁVERE, 1994; KIMURA, 2001).

O glutaraldeído apresenta a fórmula molecular  $C_5H_8O_2$  e tem peso molecular  $100,11 \text{ g mol}^{-1}$ . É preparado por tratamento do 2-etoxi-3,4-diidro-2-H-pirano com ácido clorídrico aquoso. É solúvel em água e volátil.

Sua  $LD_{50}$  é de 25%, em ratos oralmente  $2,38 \text{ mL/kg}$  e penetração através da pele em coelhos  $2,56 \text{ mL/kg}$ . A estrutura do glutaraldeído está representada na Figura 7.

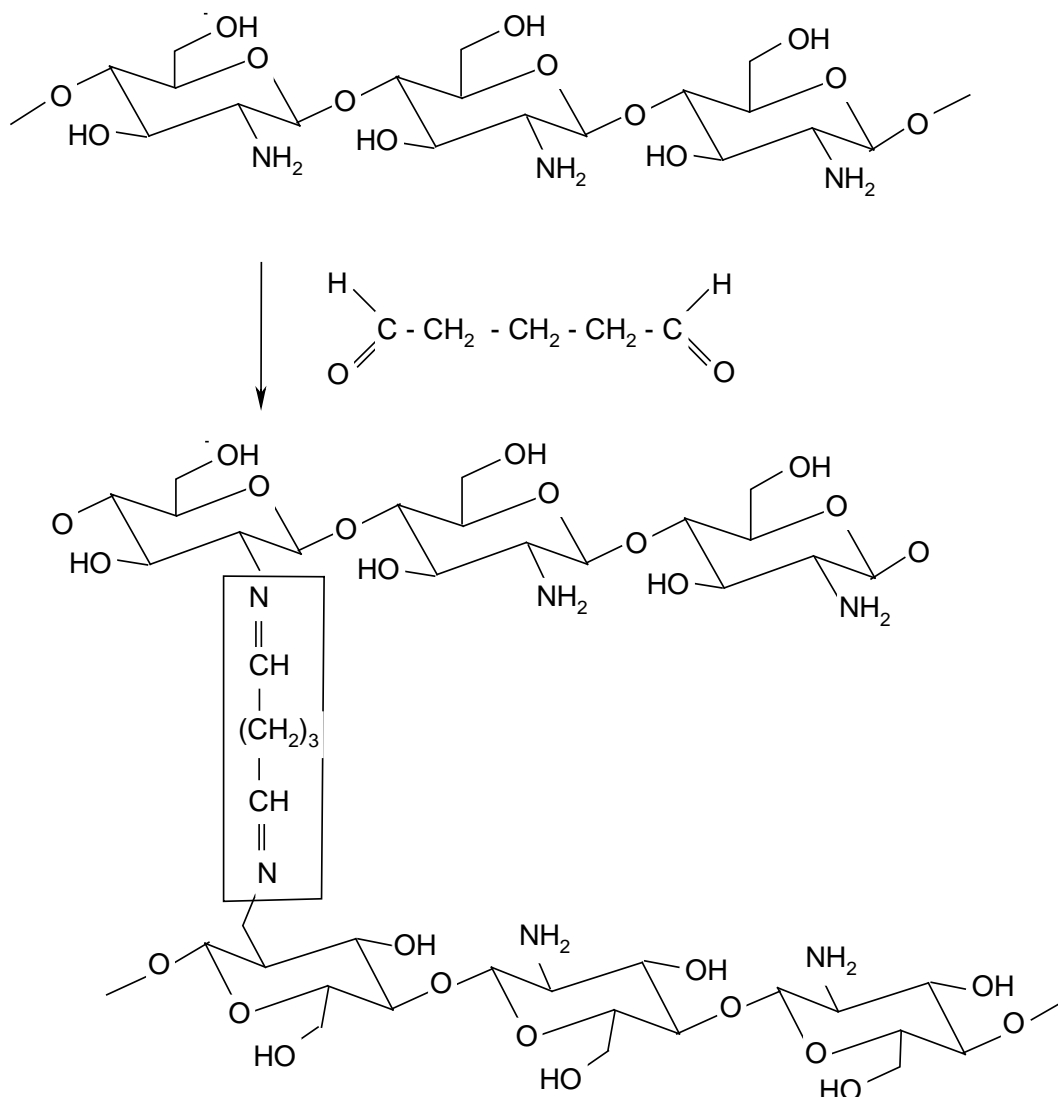


**Figura 7.** Estrutura química do glutaraldeído.

Depois de reticuladas, as microesferas de quitosana adquirem características que melhoram a resistência à degradação biológica e química, aumenta a força mecânica e a resistência à abrasão.

A Figura 8 ilustra a reação entre a quitosana e glutaraldeído com a obtenção da quitosana reticulada (KIMURA, 2001).





**Figura 8.** Estrutura da quitosana reticulada com glutaraldeído.

A quitosana também apresenta aplicações nas áreas da agricultura (tratamento de sementes, inseticidas), processamento de alimentos e biotecnologia, produção de papel, têxtil, produtos fotográficos, agente quelante de metais pesados (Cd, Hg, Pb, Cr, Ni). Este biopolímero representa uma alternativa interessante e atrativa como adsorvente de corantes, devido a sua estrutura, características físico-químicas, alta reatividade, resultantes da presença de grupos quimicamente reativos, como hidroxila, acetamido e grupos amino, na cadeia polimérica (GONÇALVES, 1999; KIMURA, 2001).

## 1.5 Estudos de adsorção

A adsorção é um processo, que envolve o contato de uma fase fluída contendo o soluto livre com uma fase particulada rígida, que esteja a remover ou estocar, seletivamente, um ou mais solutos presentes na solução. De um modo geral a adsorção acontece como resultado de forças não balanceadas na superfície as quais atraem e seguram certas moléculas, o adsorvato, do fluido ao redor da superfície do sólido, o adsorvente. A energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida relativa a outras moléculas no sistema (FÁVERE, 1994).

O estudo de adsorção é importante para vários processos físico-químicos e para entender os fenômenos de coloração de têxteis, clarificação e despoluição de efluentes industriais (WONG, 2004; ALVES, 2005; PARIZE, 2005).

Vários são os adsorventes citados na literatura, dentre eles: o carvão ativo, a turfa, a quitina e a sílica, porém observa-se que a capacidade de adsorção destes não é muito significativa para corantes. Recentemente, a quitosana tem sido amplamente utilizada como adsorvente por possuir em sua cadeia polimérica um alto conteúdo de grupos amino e hidroxila, mostrando um alto potencial para a adsorção de corantes, íons metálicos e proteínas. Outros fatores que tornam a quitosana tão atrativa como adsorvente, inclui a abundância, a não toxicidade, hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades antibacterianas.

Foram observadas as habilidades da quitosana em remover corantes ácidos de solução por adsorção, e a utilização de microesferas reticuladas com epícloridrina para investigar a adsorção do corante vermelho reativo 189 em soluções de pH 1, 3, 6 e 9 (PARIZE, 2005). Kimura (2001), avaliou a capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana reticulada com glutaraldeído. Wong et al. (2004), observaram a habilidade da quitosana em remover corantes ácidos de solução por adsorção.

O tipo de interação dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, portanto define se o processo é adsorção física ou química (KIMURA, 2001). Na adsorção física (também chamada fisiossorção) há uma interação de van der Waals (interação de dispersão ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. Na adsorção química (também chamada quimiossorção), as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes)

e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (ATKINS, 2004).

A capacidade máxima de um adsorvente não pode ser completamente utilizada na prática devido aos efeitos de transferência de massa, envolvidos no processo de contato fluido-sólido. Para estimar a capacidade de adsorção prática ou dinâmica, primeiramente é essencial ter a informação do equilíbrio de adsorção. Então, análises cinéticas são conduzidas dependendo dos tipos de processos de contato (ALVES, 2005).

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída entre as duas fases (solução e adsorvente), isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, a temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio (FÁVERE, 1994; KIMURA, 2001).

A capacidade de adsorção de corantes sobre o polímero quitosana tem sido estudada usando a técnica da isoterma de adsorção (WONG, 2004).

A isoterma de Langmuir é a isoterma mais amplamente utilizada; seu sucesso reflete na sua habilidade de ajustar uma grande variedade de dados de adsorção (FÁVERE, 1994). Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir é representada pela equação 1:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

onde,  $q$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Quando  $KC_e \gg 1$  a isoterma é muito favorável e se  $KC_e < 1$  esta é desfavorável.

Os parâmetros de adsorção podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A equação 2 apresenta a regressão linear da isoterma:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Equação 2})$$

O gráfico de  $C_e/q$  versus  $C_e$  permite calcular o valor de  $q_m$  e  $K$ . A partir dos parâmetros de adsorção pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e a constante de Langmuir.

A isoterma de Freundlich é também bastante utilizada para adsorção em solução aquosa e é dada pela equação 3:

$$q = K C_e^m \quad (\text{Equação 3})$$

onde,  $K$  é a capacidade máxima de adsorção e  $m$  o fator de heterogeneidade da superfície do adsorvente. A isoterma de Freundlich considera que a superfície não é homogênea, possuindo sítios de energia não específicos, portanto não existe um fator limitante estequiométrico (saturação) (KIMURA, 2001).

As isotermas experimentais são úteis para descrever a capacidade de adsorção, facilitar a avaliação deste processo numa determinada aplicação e para a escolha tanto do adsorvente mais adequado como das quantidades requeridas. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante na construção de modelos para análises e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas (FÁVERE, 1994; KIMURA, 2001).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência do biopolímero quitosana como adsorvente do corante natural Norbixina.

### **2.2 Objetivos específicos**

- i) Determinar o grau de desacetilação da quitosana.
- ii) Preparar microesferas de quitosana, pelo método da separação de fases ou coacervação simples.
- iii) Reticular as microesferas de quitosana com o agente reticulante glutaraldeído.
- iv) Caracterizar as microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído por espectroscopia de infravermelho (IV) e análises termogravimétricas (TGA e DSC).
- v) Caracterizar a morfologia das microesferas por microscopia de varredura eletrônica (MEV).
- vi) Investigar o pH ótimo de adsorção do corante Norbixina.
- vii) Investigar a capacidade de adsorção do corante Norbixina pelas microesferas de quitosana reticuladas.
- viii) Investigar a cinética de adsorção do corante Norbixina no pH ótimo de adsorção.
- ix) Estudar as isotermas de adsorção do corante Norbixina.

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Materiais**

O biopolímero quitosana foi adquirido da Purifarma, Brasil. O corante de urucum (Norbixina) (padrão A-260-WS) foi fornecido pela Christen – Hansen Ind. & Com. Ltda. Todos os outros reagentes utilizados são de grau analítico.

### **3.2 Métodos**

#### **3.2.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana**

Para determinar o teor de grupos amino presentes na quitosana, foi realizada titulação condutimétrica, adaptando-se o método de RAYMOND (1993). Este método consiste na dissolução da quitosana (200 mg) na presença de 20 mL de HCl 0,3 mol L<sup>-1</sup>, sendo em seguida diluído com 200 mL de água destilada para uma boa dispersão do polímero na solução. Conduziu-se a titulação com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, através de adições de 0,2 mL de titulante até o volume final de 100 mL. A titulação condutimétrica foi realizada em triplicata.

#### **3.2.2 Preparação das microesferas de quitosana**

As microesferas de quitosana foram preparadas a partir da dissolução de 3,5g de quitosana em 100 mL de ácido acético 5% (v/v), mantendo-se sob agitação até a completa homogeneização da solução, resultando em uma solução viscosa com aproximadamente 3,5% (m/v) de quitosana. A solução de quitosana foi gotejada, com auxílio de uma bomba peristáltica, Ismatec Reglo modelo 78016-30, em um banho de precipitação, contendo solução de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Através do fenômeno de separação de fases ocorreu a precipitação das microesferas. As microesferas geleificadas foram lavadas com água destilada até pH 7,0.

### **3.2.3 Modificação das microesferas de quitosana**

No processo de reticulação com glutaraldeído, as microesferas de quitosana foram deixadas em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5%, em uma proporção de 1,5 mL de glutaraldeído por grama de microesferas durante 24 horas. Após esse contato as microesferas foram lavadas e deixadas secar.

### **3.2.4 Espectroscopia de infravermelho (IV)**

As amostras de microesferas de quitosana pura, quitosana reticulada com glutaraldeído e microesferas resultantes do processo de adsorção foram pulverizadas para análise através da espectroscopia de infravermelho. O espectro no infravermelho foi obtido na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  com um espectrofotômetro FT Perkin Elmer – modelo 16 PC, utilizando-se pastilhas de KBr.

### **3.2.5 Análises termogravimétricas (TGA)**

As amostras foram analisadas utilizando-se um Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA 50. As análises foram efetuadas sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min e velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### **3.2.6 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)**

As amostras foram analisadas utilizando-se um Analisador Shimadzu DSC 50, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### **3.2.7 Morfologia das microesferas**

A morfologia interna e externa, porosidade e tamanho médio das microesferas de quitosana pura e reticuladas foram determinadas empregando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram colocadas em estabes, recobertas com ouro e micrografadas. O diâmetro médio de

cada amostra foi obtido a partir da média de uma população de microesferas, utilizando-se medidas dos diâmetros dos eixos vertical e horizontal. As amostras foram analisadas empregando um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Philips, modelo XL 30.

### **3.2.8 Estudos de adsorção do corante Norbixina**

#### **3.2.8.1 Estudos de massa de adsorvente**

Foram preparadas 4 amostras contendo cada uma 50 mL de solução de corante na concentração de 400 mg L<sup>-1</sup> e ajustadas com solução tampão no pH 7,0 e massas de 50, 100, 150 e 200 mg de microesferas de quitosana reticulada. Essas amostras foram transferidas para uma Encubadora Mini Shaker da marca Marconi, modelo MA 832 e agitadas durante 2 horas, a uma velocidade de 150 rpm e temperatura de 25°C. Foram retiradas alíquotas do sobrenadante de cada frasco e analisadas por espectroscopia UV-Visível no  $\lambda_{\text{máx}}$  452 nm, sendo a concentração do corante no sobrenadante determinada utilizando-se uma curva de calibração e a quantidade de corante adsorvida determinada empregando-se a Equação 4:

$$q = \frac{(C_o - C_e)}{W} \cdot V \quad (\text{Equação 4})$$

onde q é a quantidade de corante adsorvido no polímero (mg/g), V é o volume da solução (L), W é a massa de microesferas de quitosana utilizada (g), C<sub>o</sub> é concentração inicial da solução de corante (mg L<sup>-1</sup>) e C<sub>e</sub> é a concentração de corante em equilíbrio na solução (mg L<sup>-1</sup>).

#### **3.2.8.2 Efeito do pH na adsorção**

Neste estudo, foram utilizadas como adsorventes microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído.

As microesferas de quitosana (150 mg) foram colocadas em contato com soluções tamponadas do corante Norbixina na concentração inicial de 400 mg L<sup>-1</sup> na



faixa de pH 3 – 9. Os seguintes tampões foram preparados conforme a faixa de pH de estudo:

pH 3,0 – 5,0 ( $\text{CH}_3\text{COOH}/ 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ )

pH 6,0 – 8,0 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/ 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ )

pH 9,0 ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3/ 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ )

As soluções tamponadas de corante contendo as microesferas, foram colocadas individualmente em erlenmeyers fechados e transferidos para uma incubadora e agitadas durante 2 horas, a uma velocidade de 150 rpm e temperatura de 25°C. Foram retiradas alíquotas do sobrenadante de cada frasco e analisadas por espectroscopia UV-Visível, sendo a concentração do corante no sobrenadante determinada utilizando-se de uma curva de calibração e a quantidade de corante adsorvida foi determinada empregando a Equação 4.

### 3.2.8.3 Cinética de adsorção

O tempo necessário para o sistema adsorvato/adsorvente atingir o equilíbrio foi determinado colocando-se em erlenmeyer 50 mL de solução do corante ( $C_o = 400 \text{ mg L}^{-1}$ ) em contato com 150 mg de microesferas de quitosana reticulada em pH 6,0 (pH ótimo). O erlenmeyer fechado permaneceu sob agitação (150 rpm), a 25°C até atingir o equilíbrio de adsorção. Alíquotas de 3,0 mL foram retiradas em diferentes intervalos de tempo pré-determinados e a concentração do corante foi determinada por espectroscopia UV-Visível, utilizando-se a curva de calibração do corante obtida no pH de estudo.

### 3.2.8.4 Isotherma de adsorção do corante Norbixina

Para este estudo foram utilizados 150 mg de microesferas de quitosana reticuladas e 50 mL de soluções de corante em várias concentrações, ajustadas no pH ótimo de adsorção. As soluções foram mantidas em contato com o adsorvente até atingir o equilíbrio de adsorção, sob agitação de 150 rpm e a 25°C. A concentração do corante em solução foi determinada por espectroscopia de UV-

Visível, utilizando-se uma curva de calibração. A quantidade máxima adsorvida foi obtida empregando-se a Equação 4.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

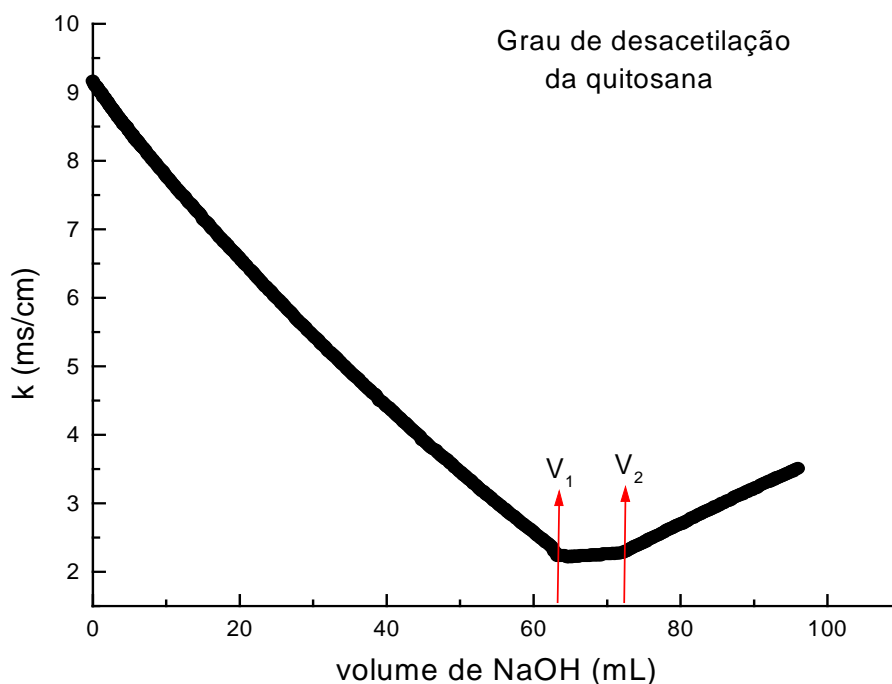
As microesferas de quitosana utilizadas neste estudo foram preparadas pelo método de separação de fases, via coacervação simples. A formação das microesferas, através deste método, resulta em um fenômeno de superfície devido à interação da solução polimérica (solução de quitosana) e o meio coagulante (solução de hidróxido de sódio), que induz a separação de fases, precipitando a membrana polimérica.

As microesferas de quitosana foram reticuladas com o agente reticulante glutaraldeído e utilizadas neste trabalho como adsorvente do corante natural Norbixina.

### 4.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana (% GD)

Uma das mais importantes propriedades é o grau de desacetilação, o qual determina se o polímero é quitina ou quitosana. Arbitrariamente, o grau de desacetilação  $\geq 40\%$  define o material polimérico como quitosana (PARIZE, 2005).

Vários métodos são descritos para a determinação do grau de desacetilação da quitosana, sendo a titulação condutimétrica o método escolhido em função da sua simplicidade e precisão. A curva dos valores de condutância,  $k$ , versus volume de titulante apresenta dois pontos de inflexão (Figura 9), sendo o primeiro correspondente a neutralização de HCl em excesso na solução e o segundo referente à neutralização da forma ácida do polímero.



**Figura 9.** Curva de titulação condutimétrica da quitosana.

A diferença entre os dois pontos de equivalência corresponde ao volume de base requerido para neutralizar os grupos amino. A porcentagem de grupos amino, ou seja, o grau de desacetilação foi calculado pela Equação 5:

$$\% \text{ GD} = \frac{M(V_2 - V_1)161}{W} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

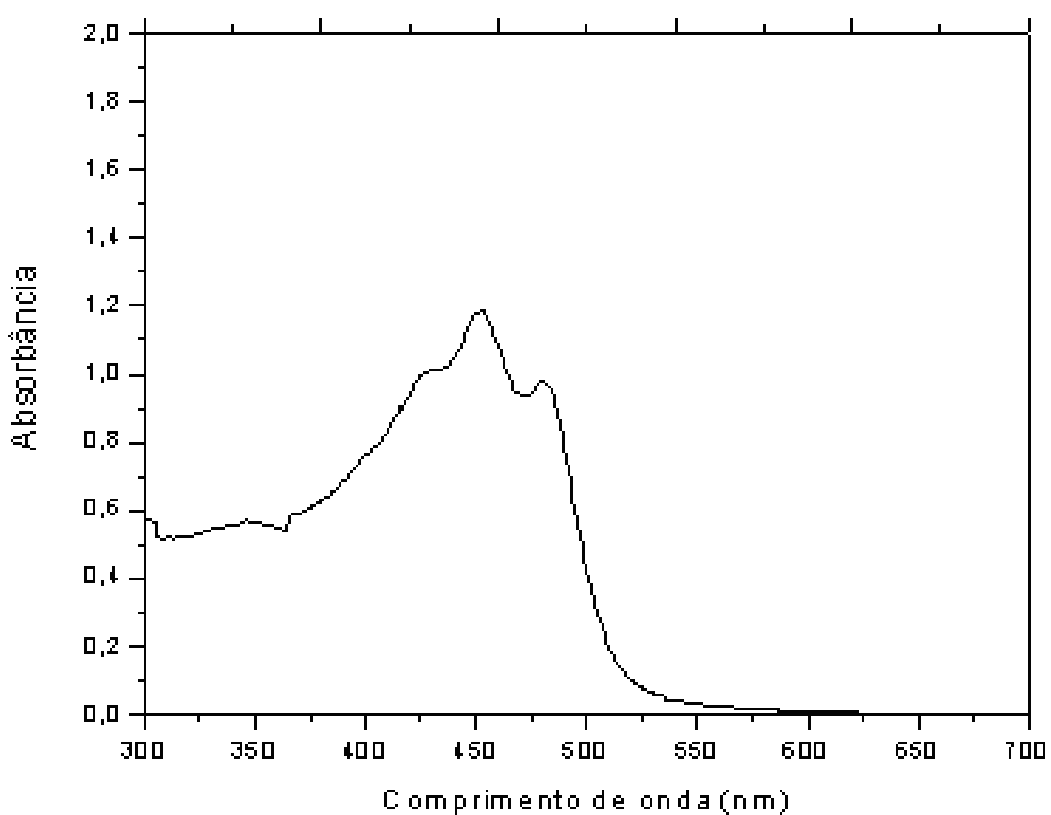
onde  $M$  é a concentração da solução de NaOH em  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $V_1$  (62.70 mL) e  $V_2$  (72.97 mL) são os volumes de NaOH em mL empregados para neutralizar o excesso de ácido clorídrico e a quitosana protonada, respectivamente, 161 é a massa de uma unidade monomérica do polímero e  $W$  é a massa de amostra em mg empregada na titulação. O grau de desacetilação calculado por este método foi de 82,75%, sendo que este valor representa a média de três determinações.

Este estudo confirma que o polímero em estudo trata-se da quitosana.

## 4.2 Caracterização do corante Norbixina por espectroscopia UV – Visível

A Figura 10 ilustra o espectro de UV-VIS do corante natural Norbixina em solução aquosa e seu respectivo comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ). A partir do espectro de absorção da solução do corante, no qual mediu-se a absorbância na faixa de 300 - 700 nm, o valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  foi determinado em 452 nm.

Foi também realizada para o corante, análise de espectroscopia no infravermelho para caracterização estrutural.



**Figura 10.** Espectro eletrônico UV-VIS para o corante Norbixina obtido em solução aquosa.

### 4.3 Caracterização das microesferas por espectroscopia de infravermelho (IV)

A Figura 11 mostra os espectros de infravermelho do corante e das microesferas de quitosana pura, reticulada com glutaraldeído e das microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído adsorvidas com norbixina.

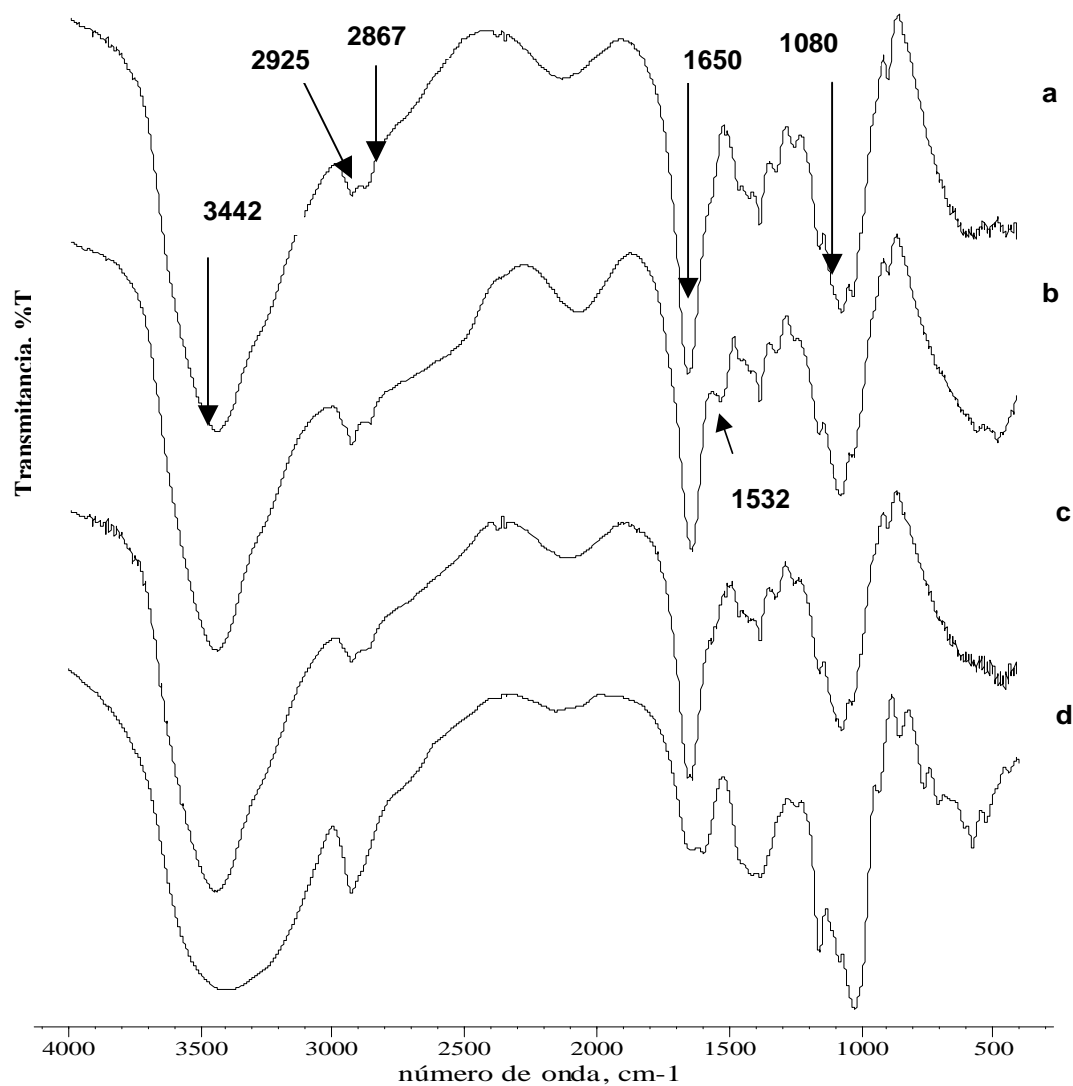
No espectro de infravermelho da quitosana pura (Figura 11a), observa-se a banda em  $3442\text{ cm}^{-1}$  referente à banda de estiramento da ligação  $\text{-OH}$  enquanto que as bandas  $2925$  e  $2867\text{ cm}^{-1}$  são bandas de estiramento  $\text{-C-H}$ . As bandas em  $1650$  e  $1546\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento  $\text{-C=O}$  de amida secundária e as vibrações de deformação de  $\text{-N-H}$  de amina primária, respectivamente.

A banda em  $1388\text{ cm}^{-1}$  refere-se a vibração do estiramento  $\text{-C-H}$  do grupo  $\text{CH}_3$  referente ao grupo acetamido ainda presente em pequena proporção na cadeia polimérica e em  $1080\text{ cm}^{-1}$  estiramento da ligação  $\text{-C-O}$  de álcool primário.

No espectro de infravermelho da quitosana reticulada com glutaraldeído (Figura 11b), observa-se uma banda em  $1532\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\text{-C=N}$  de ligação de imina, confirmando a reticulação das microesferas.

No espectro de infravermelho da quitosana reticulada adsorvida com corante (Figura 11c), observa-se que não há alterações nas bandas de absorção devido ao fato de o corante ter uma estrutura química semelhante a estrutura do polímero.

A Figura 11(d) mostra o espectro de infravermelho do corante, sendo a banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação  $\text{-OH}$  e a banda em  $2926\text{ cm}^{-1}$  referente à banda de estiramento  $\text{-C-H}$  de grupo  $\text{CH}_3$ . Bandas de absorção em  $1640$  e  $1595\text{ cm}^{-1}$ , são devidos à vibração dos grupos carbonila contidos no corante.



**Figura 11.** a) Infravermelho das microesferas de quitosana pura; b) microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído; c) das microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído adsorvidas com corante Norbixina e d) corante.

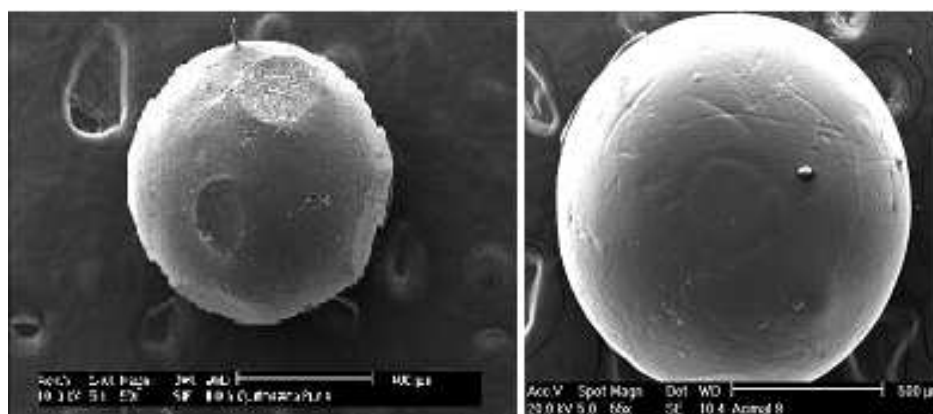
#### 4.4 Análise da morfologia das microesferas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações sobre as características morfológicas das microesferas, tais como a presença de fissuras e poros. Pode-se verificar também, a partir do MEV, a homogeneidade do tamanho das microesferas formadas (MUZZARELLI et al., 2004).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram reveladas a partir de uma população mista de microesferas, algumas tendo boa esfericidade. As microesferas foram caracterizadas morfologicamente incluindo a distribuição e tamanho das partículas.

A morfologia externa da microesfera de quitosana é mostrada na Figura 12(a), sendo observada uma superfície esférica, sem fissuras ou porosidade aparente. A Figura 12(b) mostra a morfologia externa de uma microesfera de quitosana reticulada com glutaraldeído, a qual apresentou-se também sem fissuras e pouco porosa.

A média de tamanho para a microesfera de quitosana pura foi de 553  $\mu\text{m}$  e para a microesfera de quitosana reticulada 450  $\mu\text{m}$ .



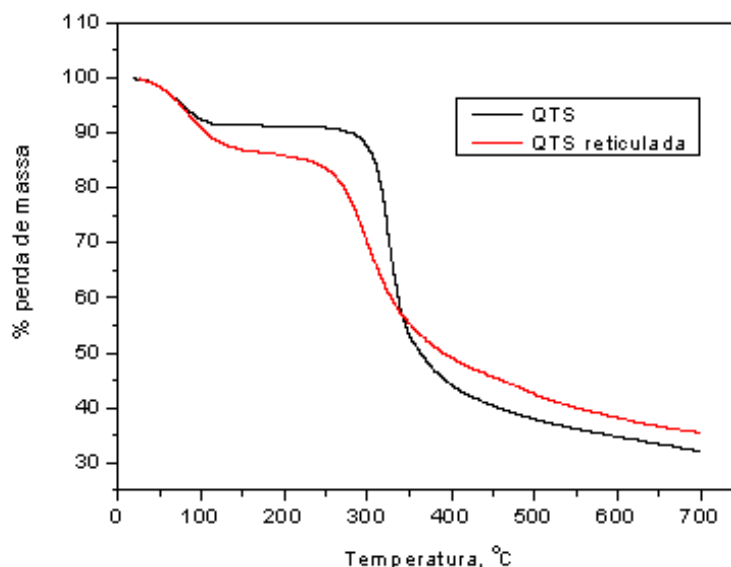
**Figura 12.** Microscopia eletrônica de varredura (50x) das microesferas: a) quitosana pura; b) quitosana reticulada com glutaraldeído.

#### **4.5 Análise termogravimétrica (TGA) das amostras de microesferas de quitosana**

A termogravimetria é uma técnica que se baseia na medida de perda de massa de uma determinada amostra em função da temperatura ou do tempo. Os termogramas, bem como as curvas originadas pela primeira derivada (DTG), fornecem informações importantes sobre a estabilidade térmica do material analisado (PARIZE, 2005).

As microesferas de quitosana puras e reticuladas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA, DTG), Figura 13.





**Figura 13.** TGA para as microesferas: a) quitosana pura, b) quitosana reticulada com glutaraldeído.

Observa-se que todas as amostras apresentam perda de massa em torno de 100°C referente a perda de água presente nas amostras.

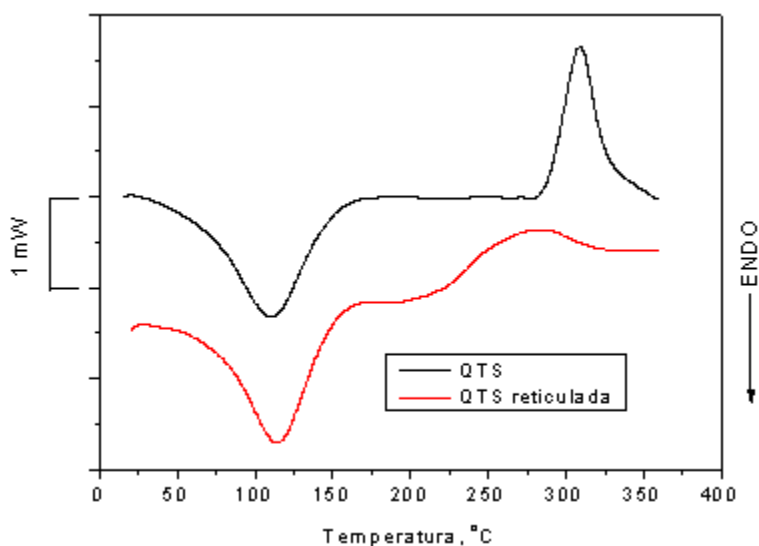
Outras perdas de massa são observadas em torno de 327°C, temperatura de decomposição da quitosana pura, e em torno de 300°C, temperatura de decomposição da quitosana reticulada com glutaraldeído.

Os valores de temperatura foram determinados através da derivada primeira das curvas termogravimétricas.

Estes resultados indicam que as microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído apresentam menor estabilidade térmica quando comparadas com as microesferas de quitosana pura, sendo este resultado atribuído à introdução de novos grupos funcionais no polímero.

#### **4.6 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) das amostras de microesferas de quitosana**

A Figura 14, mostra a análise de DSC para as amostras de microesferas de quitosana pura e reticulada com glutaraldeído.



**Figura 14.** DSC para as microesferas: a) quitosana pura, b) quitosana reticulada com glutaraldeído.

Observa-se para as amostras, um pico endotérmico por volta de 70 – 110°C, correspondente ao processo de remoção de água (umidade) presente nas amostras. Este pico é comprovado através das análises de TGA das amostras.

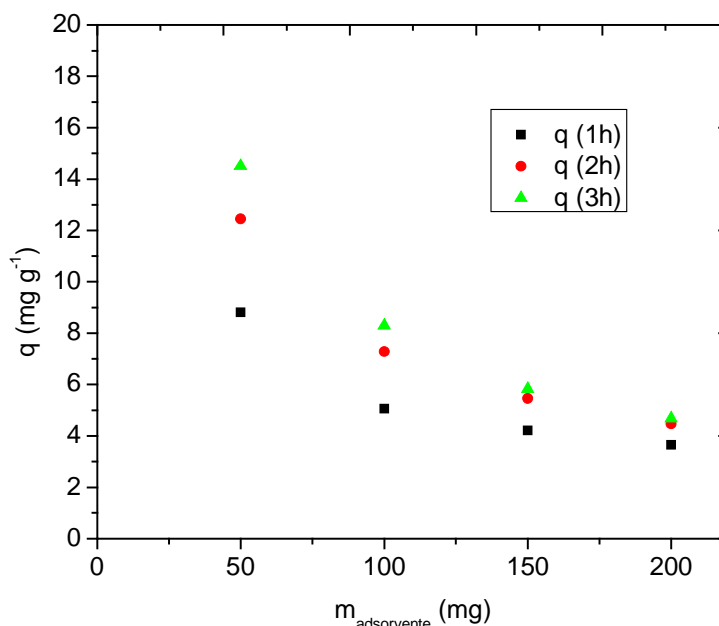
Analisando a Figura 14, pode-se observar um pico exotérmico em torno de 308°C correspondente a temperatura de degradação da quitosana pura, e um pico em torno de 273°C correspondente a decomposição da quitosana reticulada.

Estes dados confirmam a formação de um novo material.

## 4.7 Estudos de adsorção do corante Norbixina

### 4.7.1 Estudos de massa de adsorvente

A Figura 15 ilustra a dependência da quantidade de corante adsorvido em função da massa de adsorvente. Este estudo permitiu determinar a massa de adsorvente a ser utilizada nos estudos de adsorção, bem como o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente.



**Figura 15.** Estudo de massa de adsorvente utilizando microesferas de quitosana,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$ , 150 rpm, tempo de contato = 1, 2 e 3 horas.

No que se refere a quantidade de massa de adsorvente, observa-se a partir da Figura 15, que uma massa de 150 mg de microesferas de quitosana é uma quantidade que atinge uma capacidade ótima de adsorção.

Já no estudo do melhor tempo, obteve-se o tempo ótimo de duas (2) horas de contato entre o corante e as microesferas.

#### 4.7.2 Dependência do pH na adsorção

A fim de se entender o mecanismo de adsorção do corante natural norbixina, estudou-se a adsorção deste corante utilizando microesferas de quitosana reticuladas à diferentes pH.

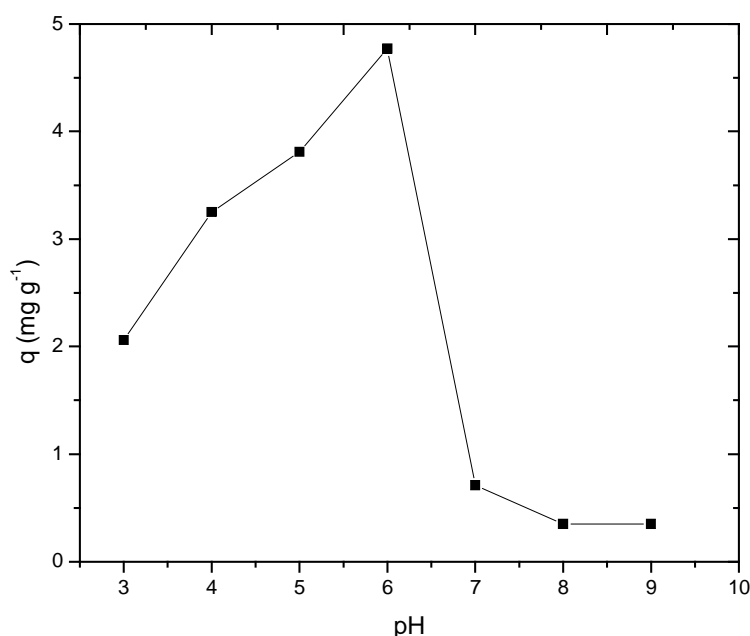
A Figura 16 ilustra a dependência do pH na adsorção do corante norbixina pelas microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído.

Devido o processo de reticulação da quitosana com glutaraldeído, 24% dos grupos  $\text{NH}_2$  do polímero encontram-se comprometidos através da formação das bases de Schiff (ligação de imina).

Observa-se, a partir da figura 16, um aumento linear da adsorção do corante com o aumento do pH, até o pH 6,0, sendo que este é o pH ótimo de adsorção, seguido de uma diminuição da adsorção a partir do pH 7,0.

A presença de grupos amino na cadeia polimérica permite ao polímero atuar como um polieletrólito catiônico em  $\text{pH} < 6,5$ , o qual apresenta uma alta densidade de carga, que adsorve facilmente nas espécies negativamente carregadas.

Analisando a figura 16, pode-se concluir que a maior adsorção do corante, pelas microesferas de quitosana reticuladas, em meio ácido, pode ser atribuída principalmente as interações entre o grupo  $\text{COO}^-$  do corante e o grupo  $\text{NH}_3^+$  da quitosana.



**Figura 16.** Dependência do pH na adsorção do corante norbixina, utilizando microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído,  $T=25^{\circ}\text{C}$ , 150rpm,  $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$  e tempo de contato = 2 horas.

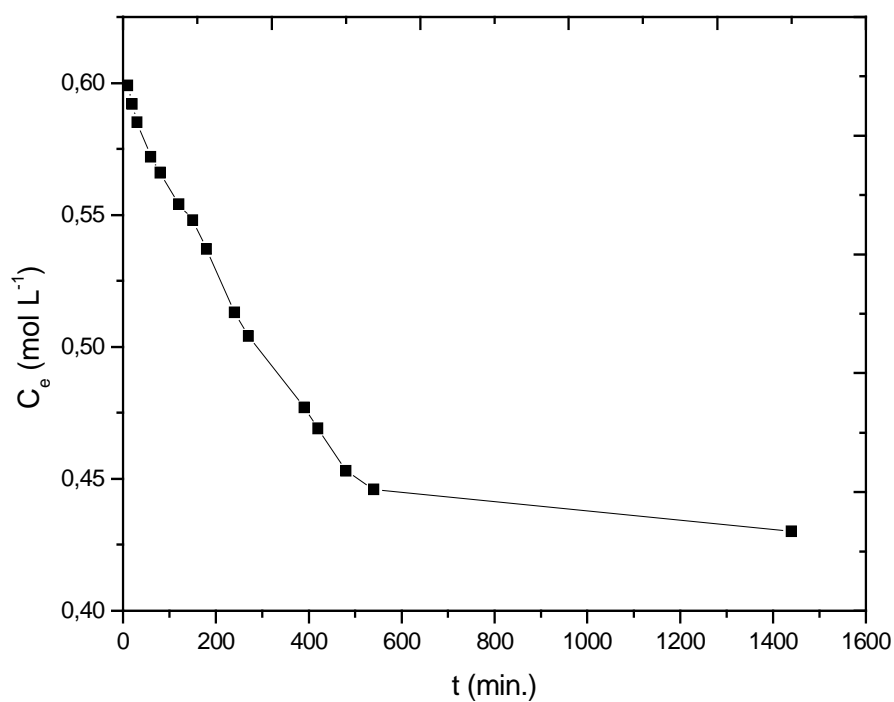
A diminuição da adsorção em meio alcalino, justifica-se pela redução no número de grupos  $\text{NH}_3^+$  do polímero diminuindo a interação entre estes grupos e os grupos  $\text{COO}^-$  do corante. Nos pH 7,0 - 9,0, a adsorção do corante pelas microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, foi muito pouco significativa.

Kimura (2001), descreveu a adsorção dos corantes reativo azul 2, reativo preto 5 e reativo laranja 16 (aniônicos), por meio de microesferas de quitosana reticuladas e concluiu que a adsorção em meio ácido destes são atribuídas,

principalmente a interações iônicas entre os grupos  $\text{SO}_3^-$  dos corantes e  $\text{NH}_3^+$  da quitosana.

#### 4.7.3 Cinética de adsorção

Utilizando o pH ótimo de adsorção (pH 6,0), foram realizadas cinéticas de adsorção a fim de se determinar o tempo para o sistema atingir o equilíbrio. A Figura 17 apresenta o decaimento da concentração de corante em função do tempo a pH 6,0.



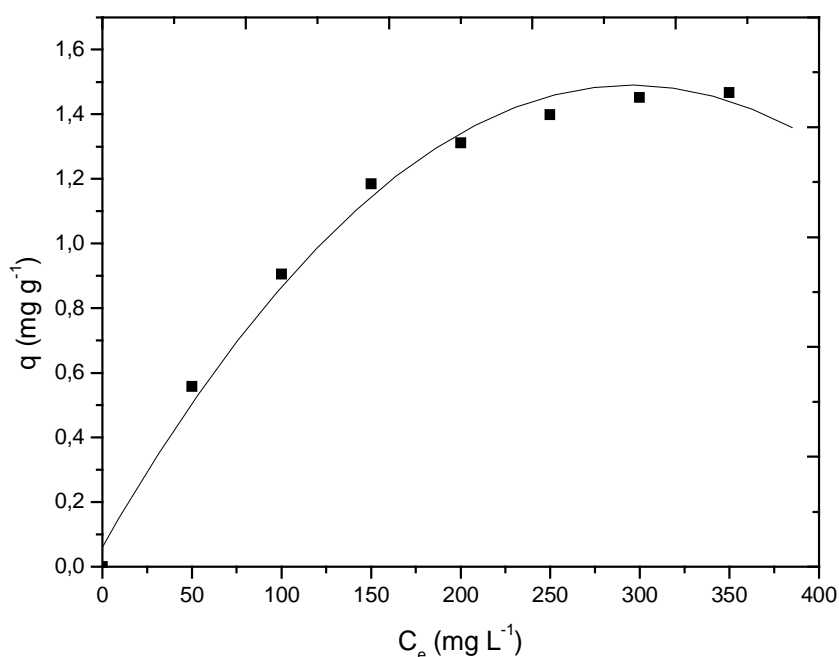
**Figura 17.** Cinética de adsorção do corante norbixina em microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído: pH 6,0,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 150rpm,  $C_o = 400 \text{ mg L}^{-1}$  e tempo de contato = 24 h.

Observa-se um decaimento gradual de concentração e o equilíbrio de adsorção foi atingido em torno de 9 horas. ( $k = 5,63 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ;  $R = 0,997$ ).

#### 4.7.4 Isoterma de adsorção

A razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, a temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio (MCKAY, 1996).

A Figura 18, mostra a curva de concentração do adsorvato na fase sólida ( $q$ ) versus a concentração do adsorvato na fase líquida ( $C_e$ ), obtida para o pH 6,0.



**Figura 19.** Isoterma de adsorção do corante natural norbixina em pH 6,0; 150 mg de adsorvente; T = 25°C, a 150rpm.

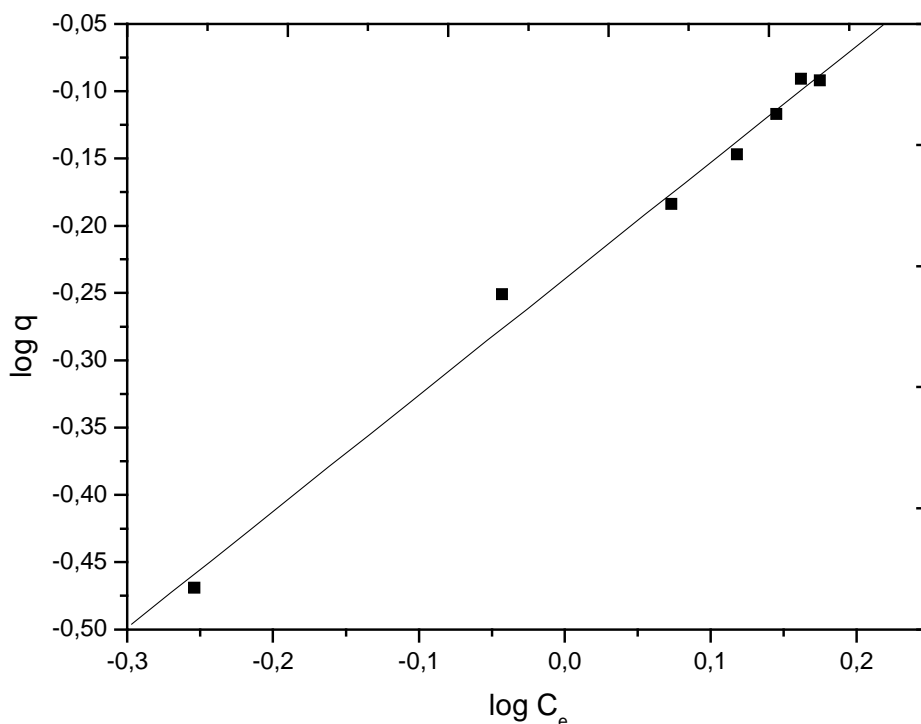
A escolha do melhor modelo de isoterma foi feita através do melhor ajuste dos dados experimentais, isto é, melhor coeficiente de correlação linear.

Neste estudo a curva de adsorção se aproximou bastante do modelo proposto por Freundlich e, portanto foi analisada segundo este modelo.

A partir da linearização da equação 3, os parâmetros de Freundlich podem ser determinados pelos coeficientes angular e linear:

$$\log q = \log K + m \log C_e$$

A partir do gráfico da Figura 19, se obteve o valor da capacidade máxima de adsorção ( $K$ ) que foi de  $0,576 \text{ mg g}^{-1}$  (miligrama do corante por grama de adsorvente) e para o fator de heterogeneidade da superfície do adsorvente ( $m$ )  $0,86$ .



**Figura 20.** Linearização da isoterma de adsorção do corante natural norbixina em pH 6,0; 150 mg de adsorvente;  $T = 25^\circ\text{C}$ , a 150rpm.

Os valores de “ $m$ ” podem variar entre 0 e 1, sendo considerado que quanto mais próximo de 1 for seu valor, mais homogênea é a superfície do adsorvente. Salienta-se que os principais sítios de adsorção das microesferas de quitosana reticuladas são os grupos amino e com menor possibilidade os grupos hidroxila do polímero.

Por outro lado, o expoente “ $m$ ” representa adsorção favorável quando apresenta valor inferior a 1, indicando a tendência do adsorvato em migrar para o adsorvente. Desta forma, a adsorção do corante norbixina em microesferas de quitosana reticulada se apresenta como uma adsorção favorável.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após os estudos de adsorção do corante natural norbixina utilizando microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído pode-se considerar que:

- A quitosana apresentou uma porcentagem de grupos amino livres (%GD) de 82,75.
- Através do espectro UV-Visível foi determinado em 452 nm o comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) do corante norbixina.
- A análise de IV mostra banda de absorção em  $1532 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=N de ligação de imina, confirmando a reticulação das microesferas de quitosana com glutaraldeído.
- A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostra que as microesferas de quitosana pura apresentaram-se sem poros aparentes ou fissuras e, as microesferas de quitosana reticuladas sem fissuras e com pouca porosidade.
- As análises de TGA e DSC confirmam a reticulação das microesferas, sendo observado menor estabilidade térmica das microesferas reticuladas, indicando a formação de um novo material.
- Os resultados do efeito do pH na adsorção indicam que o melhor pH para a adsorção do corante norbixina em microesferas de quitosana reticuladas é o pH 6,0, sendo o equilíbrio de adsorção alcançado para o sistema em torno de 9 horas.
- Os estudos da isoterma mostram que a curva de adsorção obtida para a adsorção do corante norbixina em microesferas de quitosana reticuladas seguem um comportamento típico do modelo proposto por Freundlich.



## REFERÊNCIAS

- ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsortivos utilizando argilas comerciais e colloidal gás aphrons**. 2005. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- ATKINS, P., PAULA, J. de. **Físico-Química**: volume 3. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- COLLINS, P. The role of annatto in food colouring. **Food Ingredients & processing International**, p. 23 – 27, 1992.
- DELGADO – VARGAS, F., JIMENEZ, A. R.; PAREDES – LÓPEZ, O. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains: characteristics, biosynthesis, processing and stability critical. **Reviews in Food Science and Nutrition**, n. 40 v. 3, p. 173 - 189, 2000.
- DOWNHAM, A., COLLINS, P., Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, n. 35, p. 5-22, 2000.
- FÁVERE, V. T., **Adsorção dos Íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo Biopolímero Quitina, Quitosana e pelas Quitosanas Modificadas**. 1994. 153 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1994.
- FURLAN, L., **Adsorção de corantes reativos e fotossensíveis por aminopolissacarídeos naturais**. 1997. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.
- GONÇALVES, V. L. **Sistemas de Liberação Controlada do Fármaco Diclofenaco de Sódio a partir de Microesferas de Quitosana Reticuladas**. 1999. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
- HENDRY, G. A. F., HOUGHTON, J. D., **Natural Food Colorants**, Glasgow: Blackie. p. 47-48, 1992.
- KIMURA, I. Y. **Remoção de Corantes Reativos Contendo Grupos Vinilsulfona e Triazina por Adsorção e Coagulação/Floculação com Quitosana**. 2001. 200 f.

Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** Florida: CRC Press, 1996.

MUZZARELLI, C. et. al. Spraydrying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres, **Carbohydrate Polymers**, n. 57, p. 73-82, 2004.

PARIZE, A. L. **Microesferas de quitosana contendo corante urucum preparadas pelas técnicas de coacervação, impregnação e spray drying.** 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RAYMOND, L.; FREDERICK, G. M.; MARCHEPAULT, R. H.; Degree of deacetylation of chitosan using conductimetric titration and solid stat NMR, **Carbohydrate Research**, v. 246, p. 331-336, 1993.

SCHOEFS, B., Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis, **Trends in Food Science & Tecnology**, n. 13, p. 361-371, 2002.

WONG, Y. C. et. al. Adsorption of acid dyes on Chitosan-equilibrium isotherm analyses, **Process Biochemistry**, v. 39, p. 693-702, 2004.