



DESENVOLVIMENTO DE HIDROGEL DE QUITOSANA COM NANOTUBOS DE CARBONO PARA REMOÇÃO DE COBRE EM EFLUENTE DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS NATURAIS

Camila M. Dias^{1*}, Júlia Audrem Gomes de Oliveira¹, Djalma Souza¹

1 – Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Campos dos Goytacazes, RJ. Avenida Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes-RJ, CEP 28013-602. camila.mendonca.dias@gmail.com

RESUMO

As atividades de extração e beneficiamento de rochas naturais tem a cada ano gerado uma grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos. Tais resíduos causam grandes impactos no meio ambiente, uma vez que podem contaminar rios e lagos. Assim torna-se necessário o desenvolvimento de processos que minimizem os impactos ao meio ambiente e materiais que possam atuar no tratamento dos efluentes gerados pelo beneficiamento de rochas naturais. Desta forma foram desenvolvidos materiais adsorventes a partir de quitosana e nanotubos de carbono, reticuladas com glutaraldeído, para aplicação na remoção de cobre presentes em efluentes gerados pelo beneficiamento de rochas naturais. A quitosana foi dissolvida em solução aquosa contendo ácido acético 3% (v/v), após completa dissolução a solução foi filtrada e gotejada através de uma bomba peristáltica em uma solução de hidróxido de sódio 2 molar, obtendo assim esferas de quitosana, tais esferas foram combinadas com nanotubos de carbono em porcentagem de 0,3% em massa. Posteriormente as esferas foram colocadas em contato com uma solução de glutaraldeído por 24 horas para que ocorresse a reticulação nas cadeias do polímero. Após a etapa de reticulação as esferas foram lavadas e secas usando um liofilizador. O material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e os testes de sorção de íons de cobre foram avaliados pela espectroscopia de ultravioleta-visível. Pela avaliação morfológica foi observado que as esferas apresentam superfície rugosa e porosa o que favorece o maior contato com a água e que houve em 20 minutos a redução da concentração de íons de cobre em solução em função do aumento da quantidade de nanotubos de carbono.

Palavras-chave: *Hidrogel de quitosana, adsorção de cobre, nanotubos de carbono*

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais e processos sustentáveis com o intuito de recuperar os danos causados à natureza tem ganhado bastante notoriedade, em particular o que diz respeito à remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais que podem vir a contaminar os leitos de água doce prejudicando as diversas formas de vida, inclusive a humana^{1,2}. Entre os efluentes industriais potencialmente prejudiciais ao meio ambiente pode-se destacar a indústria de rochas ornamentais responsável pela geração de efluentes em que os principais contaminantes são os silicatos e metais, pode-se destacar o cobre². Dentre as técnicas disponíveis para o tratamento de efluentes contaminados, a adsorção por hidrogéis tem se destacado nos últimos anos, devido a vantagens como fácil operação, alta eficiência de remoção e baixo custo. ^{3,4}.



O presente trabalho visa obter hidrogéis de quitosana reticulada com glutaraldeído com incorporação de nanotubos de carbono e avaliar sua capacidade de adsorção de íons de cobre visando sua aplicação para remoção destes íons em efluentes industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono, doados pela Nanocyl S.A (Sambreville, Bélgica) com o nome comercial de NC7000, foram tratados com uma mistura de soluções ácidas composta de 50 mL de ácido nítrico 20 Molar e 50 mL de ácido sulfúrico 30 Molar, após o preparo da mistura, 0,5 gramas de nanotubos de carbono foram pesados e colocados em contato com a mistura ácida em agitação magnética por 8 horas em temperatura ambiente. Após o tratamento ácido o nanotubo de carbono foi lavado com água destilada até neutralizar o pH o material obtido foi então seco em estufa a uma temperatura de aproximadamente 80°C. Após secarem os nanotubos foram diluídos em 50 mL água destilada e sonicado em banho de imersão de gelo com a amplitude de 40% variando o tempo de 30 minutos a 2 horas de sonicação.

Obtenção do Hidrogel

A quitosana, adquirida da Sigma S/A, foi diluída em solução de ácido acético a 3% (v/v), a concentração de quitosana utilizada foi de 2,5% em massa. A solução foi agitada por 24 horas usando o agitador magnético, sem aquecimento, depois da solução totalmente homogeneizada a mesma foi filtrada com o auxílio de um funil de Buchner para remoção de possíveis impurezas. Em 50ml de solução de quitosana homogeneizada foram adicionados 0,3% em massa de nanotubos de carbono preparados conforme descrito no item anterior, e mantido em agitação por 2 horas em temperatura ambiente em agitador magnético. A solução de quitosana sem presença de nanotubo de carbono e com adição de nanotubo de carbono, foi gotejada numa solução alcalina de hidróxido de sódio, adquirido da ACS Científica, na concentração de 2 Molar com o auxílio de uma bomba peristáltica. Foram obtidas esferas de quitosana que foram lavadas em água destilada até obter a pH neutro. Em seguida, as esferas foram reticuladas com glutaraldeído 50% em água adquirido da ACS científica, para esta etapa preparou-se uma solução 2,5% (v/v), depois colocou-se as esferas em contato com a solução de glutaraldeído 2,5% em repouso e sem aquecimento por 24 horas, logo após, as amostras de esferas de hidrogel foram repetidamente lavadas até neutralização do pH e congeladas por 72 horas dentro de tubos falcon e depois secas no liofilizador por aproximadamente 9 horas.

Avaliação morfológica e identificação da reticulação dos hidrogéis formulados

As amostras de hidrogéis de Quitosana com e sem nanotubos de carbono foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliar as variações morfológicas das amostras de hidrogéis. Primeiramente, as amostras foram impregnadas com uma fita adesiva de carbono, depois recobertas com uma fina camada de ouro, as imagens de elétrons secundários foram obtidas com o equipamento SSX-550 Shimadzu.

As amostras de esferas de hidrogel foram analisadas através da Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier, com o equipamento Prestige 21 da marca Shimadzu os intervalos de número de onda utilizados foram de 4000-400 cm^{-1} . A

técnica foi utilizada para identificar a reticulação da quitosana pelo glutaraldeído. Amostras secas foram maceradas com Brometo de Potássio (KBr) na proporção de 1:100 em massa e depois prensadas à vácuo, obtendo assim as pastilhas das amostras que foram submetidas a análise.

Avaliação da capacidade de adsorção por Espectroscopia Uv-visível

A técnica de Uv-visível foi aplicada, a fim de, calcular a capacidade de adsorção das esferas de hidrogel de quitosana e nanotubo de carbono. O experimento foi realizado com o equipamento de Uv-visível da EduTec, modelo 1800, em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico, e monitorada a intensidade de absorção em 810 nm atribuída aos íons de cobre diluídos. Primeiramente foi obtido uma curva de calibração, para isso, foram preparadas 7 soluções de sulfato de cobre II pentahidratado, adquirido da ACS científica, nas concentrações de 0,01 g/mL a 0,07 g/mL, com intervalos de 0,01 g/mL por solução, em seguida, mediu-se a absorbância no comprimento de onda de 810 nm, energia máxima de absorção dos íons de cobre dissolvidos. Com os dados obtidos foi obtida a curva de calibração e a concentração de íons de cobre pode ser obtida em função da absorção da radiação em 810 nm. Para avaliar a capacidade de adsorção de íons de cobre pelos hidrogéis formulados foi utilizada uma solução com concentração de 0,07g/mL de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cobre pentahidratado). As esferas de hidrogel de quitosana foram adicionadas à solução e alíquotas de solução tiveram a absorção em 810 nm medidas a cada 10 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o espectro de infravermelho da amostra de hidrogel de quitosana pura comparado com a amostra de hidrogel de quitosana com adição 0,3% de nanotubo de carbono em massa, ambas reticuladas com 2,5% de glutaraldeído.

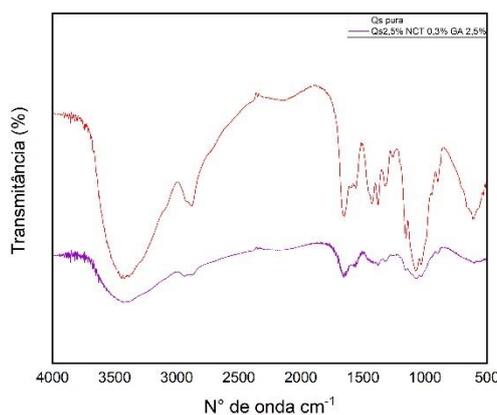


Figura 1 - Espectro de quitosana pura e quitosana com 0,3% de nanotubo de carbono e glutaraldeído 2,5%.

Nota-se que as amostras apresentaram uma banda larga de média intensidade na faixa de 3400 a 3550 cm^{-1} , associadas ao estiramento axial dos grupos de OH, sobreposta a esta, tem-se a banda de estiramento assimétrico das aminas primárias e secundárias, grupos químicos característicos na molécula de quitosana^{6,8}. A faixa que compreende o intervalo de 1650 a 1665 cm^{-1} nota-se uma pequena diferença entre as amostras, há aumento de intensidade devido à adição de glutaraldeído, isso acontece devido à deformação axial

assimétrica dos grupos carbonilados do grupo acetamida, parte acetilada da molécula de quitosana⁶. Pode-se observar que a adição de nanotubo de carbono nas esferas de hidrogel de quitosana causou o alargamento da banda em torno 3250 cm^{-1} referente o estiramento assimétrico das aminas primárias e secundárias, observa-se o mesmo comportamento em 2280 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} banda relativo ao estiramento simétrico e deformações axiais, respectivamente, dos grupos metilênicos⁵. Em torno de 1070 cm^{-1} também é possível verificar o comportamento de alargamento da banda que neste caso é referente o alongamento carbono-carbono que confirma a presença de nanotubos de carbono na molécula da quitosana⁹. Tal resultado ocorre devido à formação de aglomerados na estrutura do hidrogel composto por quitosana e nanotubos de carbono⁵.

A Figura 2 (a) e (b) apresenta a morfologia das amostras de quitosana com 2,5% de glutaraldeído e (b) com adição de 0,3% de nanotubos de carbono. Observa-se uma semelhança entre as amostras, ambas, tiveram a formação de microporos, porém a amostra de quitosana com glutaraldeído 2,5% exibe pequenas diferenças em relação à amostra com nanotubos de carbono. A adição de nanotubos de carbono produz o surgimento de regiões heterogêneas e densas que podem dificultar a permeabilidade no meio⁵. Observa-se ainda que, a amostra com adição de nanotubo de carbono apresenta poros relativamente maiores que a amostra sem nanotubos de carbono, possui uma superfície mais áspera de aspecto esponjoso.

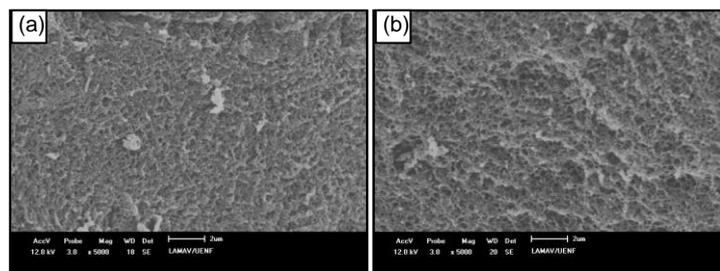


Figura 2 – Micrografia dos hidrogéis secos por liofilização (a) Quitosana com 2,5% de glutaraldeído e (b) Quitosana com 2,5% de glutaraldeído e 0,3% de nanotubos de carbono

A Figura 3 apresenta a concentração de íons de cobre adsorvidos em função do tempo. É possível observar o aumento da capacidade de adsorção da amostra contendo nanotubo de carbono em relação a amostra sem adição de nanotubo de carbono.

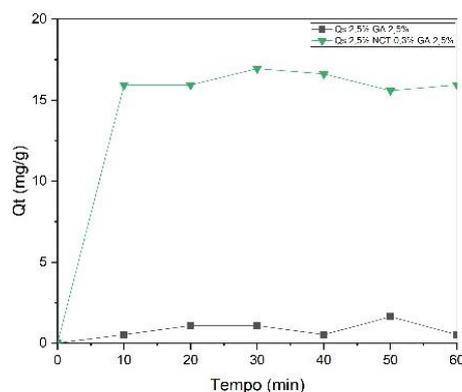


Figura 3 - Espectro de quitosana pura e quitosana com 0,3% de nanotubo de carbono, 2,5% de glutaraldeído

Nota-se pela Figura 3, que os hidrogéis de Quitosana com 2,5% de glutaraldeído e 0,3% de nanotubos de carbono (QS2,5% NTC 0,3% GA2,5%), apresentam maior capacidade

de adsorção de íons de cobre, aproximadamente 15 mg/g, num tempo curto de apenas 10 minutos, esse resultado mostra que o nanotubo de carbono contribuiu para o aumento da capacidade de adsorção e aponta uma boa quantidade de sítios ativos formados, por isso a alta capacidade adsorptiva, enquanto amostra sem a presença de nanotubo de carbono não apresentou bom desempenho. Estes resultados corroboram com a estrutura morfológica observada por microscopia eletrônica de varredura em que (Figura 2) em que foi observado aumento do tamanho dos poros favorecendo assim a permeação da solução no hidrogel.

No início do contato têm-se uma alta concentração de íons na solução que fornece a força motriz para que ocorra a transferência de massa para impulsionar o Cu^{2+} rapidamente, depois esses íons se difundem para os sítios ativos da superfície do adsorvente. À medida que a adsorção progride, os sítios ativos disponíveis são ocupados por Cu^{2+} , e então a taxa de adsorção torna-se mais lenta. Em última análise, os sítios ativos na superfície atingiram um ponto de saturação, e a adsorção nesse tempo estaria em um estado de equilíbrio dinâmico³.

A disponibilidade de vários grupos funcionais na superfície do adsorvente, bem como uma boa formação de poros, melhora significativamente a capacidade de troca iônica e torna mais rápida a capacidade inicial de adsorção. À medida que a adsorção continua, os locais vagos na superfície ficam saturados e, em seguida, a taxa de adsorção passa para um valor constante⁷, o que explica o comportamento observado na Figura 3 após 10 minutos de imersão.

CONCLUSÕES

A metodologia usada para o desenvolvimento das esferas de hidrogéis reticuladas com glutaraldeído e com nanotubos de carbono em sua composição foi eficiente para produzir materiais porosos e com capacidade de adsorção de cobre. Através das técnicas de caracterização aplicadas foi possível confirmar a ocorrência da reticulação das amostras e ligação do nanotubo de carbono na estrutura da quitosana. Foi possível constatar que a adição de nanotubos de carbono nas amostras contribuiu para o aumento na capacidade de adsorção de cobre, enquanto sua ausência na composição dos hidrogéis produziram amostras com menor porosidade e dificuldade na adsorção de cobre.

REFERÊNCIAS

1. AHMAD, M.; MANZOOR, K.; IKRAM, S. Versatile nature of hetero-chitosan based derivatives as biodegradable adsorbent for heavy metal ions; a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, Índia, v. 105, n. 14, p. 190-203, 2017.
2. ALSAMMAN, M. T.; SÁNCHEZ, J. Recent advances on hydrogels based on chitosan and alginate for the adsorption of dyes and metal ions from water. *Arabian Journal of Chemistry*, V.14, n. 12, 2021.
3. DOU, J.; GAN, D.; HUANG, Q.; LIU, M.; CHEN, J.; DENG, F.; ZHU, X.; WEN, Y.; ZHANG, X.; WEI, Y. Functionalization of carbon nanotubes with chitosana baseado on MALI multicomponent reaction for Cu^{2+} removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, Japan, v. 136, p.476-485, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.112>
4. EGBOSIUBA, T. C.; ABDULKAREEM, A. S. Highly efficient as-synthesized and oxidized multi-walled carbon nanotubes for copper(II) and zinc(II) ion adsorption in a batch and fixed-bed process. *Journal of materials research in technology*, V. 15, p. 2848-2872, 2021.



- GONÇALVES, J. O.; SILVA, K. A.; MARSELLE, C.R.; CRISPIM, M.; DOTTO, G. L.; Pinto, A.A. Chitosan hydrogel scaffold modified with carbon nanotubes and its application for food dyes removal in single and binary aqueous systems. International Journal of Biological Macromolecules, Italia, n.142, p. 85-93, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.074>
- HONORIO, L.M.C.; LUCENA, G.L.; SILVA, A.G.; SANTOS, V. Avaliação da Adsorção dos Corantes de Metileno (AM) e Vermelho Congo (VC) pela Quitosana reticulada com Glutaraldeído. João Pessoa-PB, 2015.
- KAUR, K.; PAIVA, S.S.; CAFFREY, D.; CAVANAGH, B.L. Injectable chitosan/collagen hydrogels nano-engineered with functionalized single wall carbon nanotubes for minimally invasive applications in bone. Materials Science & Engineering C, Dublin, n. 126, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112340>.
- OLIVEIRA, M.Z.F.S.; FERNANDES, T.S.M.; CARVALHO, T.V. Síntese e Caracterização de beads de quitosana comercial reticulados com glutaraldeído, Revista Matéria, v.26, n.2, 2021.
- PRETSCH, E.; BUHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. Structure Determination of Organic Compounds, Springer, 4 ed. v.1, p.69-156, 2009.

DEVELOPMENT OF CHITOSAN HYDROGEL WITH CARBON NANOTUBES FOR COPPER REMOVAL IN EFFLUENT OF THE NATURAL ROCK IMPROVEMENT PROCESS

ABSTRACT

Natural rocks extraction and beneficiation have generated a large amount of solid and liquid waste each year. Such residues cause great impacts on the environment, since they can contaminate rivers and lakes. Thus, it is necessary to develop processes that minimize impacts on the environment and materials that can act in the treatment of effluents generated. In this way, adsorbent materials were developed from chitosan and carbon nanotubes, crosslinked with glutaraldehyde, for application in the removal of copper present in effluents generated. Chitosan was dissolved in an aqueous solution of acetic acid. After complete dissolution the solution was filtered and dripped through a peristaltic pump into a sodium hydroxide solution, thus obtaining chitosan spheres, such spheres were combined with carbon nanotubes in percentages of 0.3% wt. Subsequently, the spheres were placed in contact with a glutaraldehyde solution for 24 hours so that crosslinking in the polymer chains occurred. After the crosslinking step the beads were washed and dried using a lyophilizer. The material was characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and the copper ion sorption tests were evaluated by ultraviolet-visible spectroscopy. Through the morphological evaluation, it was observed that the spheres have a rough and porous surface, which favors greater contact with water and that there was a reduction in the concentration of copper ions in solution in 20 minutes due to the increase in the amount of carbon nanotubes.

Keywords: Chitosan hydrogel, copper adsorption, carbon nanotubes