

CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA

M. Yamaura, A.S. Horita, H.T.Y. Oda e L.C.B. Stopa
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Butantã – São Paulo, SP
CEP 05508-000
myamaura@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Quitosana magnética composta de nanopartículas de magnetita e quitosana foi preparada e caracterizada. As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas e adicionadas à solução de biopolímero de quitosana para formar o compósito de partículas de quitosana magnética. Microscopia eletrônica de varredura foi aplicada para caracterizar a morfologia do compósito. Espectroscopia de infravermelho mostrou as principais bandas de absorção e por meio da difração de raios-x foi possível estimar o tamanho do cristalito das partículas. As partículas de quitosana magnética exibiram propriedades superparamagnéticas com alto valor de magnetização de saturação.

Palavras-chave: quitosana magnética, nanopartículas de magnetita, superparamagnético, adsorvente magnético.

INTRODUÇÃO

O descarte das águas residuárias contendo metais pesados e compostos orgânicos tóxicos ao meio ambiente sem um tratamento adequado tem sido um cenário com potencial risco de contaminação dos solos e recursos hídricos com danos irreparáveis de vários ecossistemas.

Em várias partes do mundo, desenvolvem-se tecnologias de processos menos dispendiosas, simples, limpas e eficientes para o tratamento das águas residuárias seguido de descarte sem os riscos de contaminação do meio ambiente.

Os processos baseados em adsorventes magnéticos ^(1, 2, 3) tem sido uma das opções estudada em função da sua versatilidade. Os adsorventes magnéticos são compósitos de material magnético contendo sítios ativos com propriedades adsorptivas ^(4, 5, 6). A grande vantagem dessa tecnologia é a combinação das técnicas de separação química e magnética em um único processo, simples e compacto, de baixo custo operacional e geração mínima de efluentes secundários.

Devido aos sítios ativos, eles são capazes de reter espécies químicas ou biológicas por fenômenos de adsorção e facilmente retirados do efluente por aplicação de um campo magnético devido às propriedades magnéticas, dispensando o uso de sistema de filtração ou centrifugação normalmente utilizado nos processos de separação sólido-líquido.

Certos resíduos de atividades antropogênicas, como o bagaço de cana-de-açúcar ⁽⁷⁾, cinzas de carvão mineral ^(8, 9) e quitosana ^(10, 11), apresentam potencialidades adsorptivas e têm sido combinados com partículas magnéticas para compor os adsorventes magnéticos ^(12, 13, 14). São materiais de baixo custo que aplicados em processos de tratamento de águas residuárias contribui com o desenvolvimento de uma tecnologia sustentável, evitando possíveis impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada destes resíduos no meio ambiente, garantindo o futuro das próximas gerações.

Neste trabalho, um adsorvente magnético composto de quitosana e partículas magnéticas de magnetita foi preparado e caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, difratometria de raios-x e medidas de magnetização.

A quitosana é um biopolímero obtido da desacetilação da quitina (figura 1) presente principalmente nos invertebrados marinhos e insetos. A quitosana comercializada é derivada somente do exoesqueleto de crustáceos, como camarão, lagosta e caranguejo, por causa da grande quantidade disponível desse material como resíduo do processamento de alimentos marinhos. O grupo amino presente na estrutura química da quitosana é o sítio ativo responsável pelas propriedades adsorptivas pelos íons metálicos e compostos orgânicos ^(11, 15).

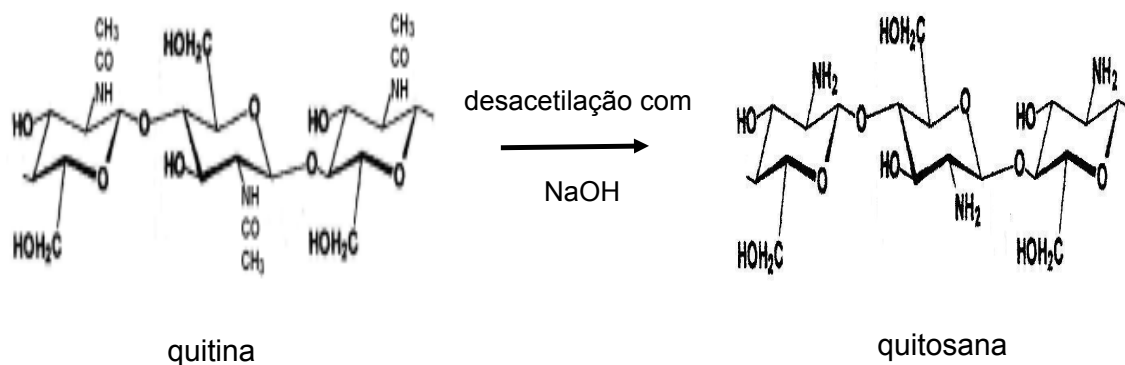


Figura 1. Esquema simplificado de obtenção de quitosana a partir de quitina.

EXPERIMENTAL

PARTÍCULAS DE MAGNETITA

As partículas da magnetita foram obtidas a partir de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , da dissolução de sais de cloreto, por precipitação ⁽¹⁶⁾. Uma solução de NaOH foi adicionada lentamente à solução de cloreto ferroso e férrico na relação molar de 1:2, sob agitação com um dispersor, da Quimis Q252-K28, até tornar-se básica. A magnetita, o precipitado preto, foi lavada com água destilada até apresentar a água de lavagem com pH7-8. Foi dividida em duas frações, uma foi seca à temperatura ambiente e moída e a outra foi resuspensa com água destilada e utilizada na preparação da quitosana magnética. Os reagentes utilizados foram de marca Merck.

QUITOSANA MAGNÉTICA

A suspensão de partículas de magnetita foi adicionada lentamente à uma solução de acetato de quitosana 10 g.L^{-1} em ácido acético 2%, sob agitação com um dispersor da Quimis Q252-K28. Após 4 h de agitação, uma solução de NaOH foi adicionada até tornar-se básica. O produto, a quitosana magnética, foi lavado várias vezes com água destilada. A quitosana magnética foi resuspensa em água destilada e foi submetida em um sistema spray-dryer ($210^{\circ}\text{C} - 214^{\circ}\text{C}$) a fim de obter o pó de quitosana magnética. Os reagentes utilizados foram de marca Merck.

CARACTERIZAÇÃO

Caracterizações físicas foram realizadas em partículas de magnetita e de quitosana magnética para verificar a morfologia, identificar as principais bandas de absorção na região do infravermelho, estudar as propriedades magnéticas e estimar o tamanho das partículas de magnetita.

As fotos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30.

Utilizou-se um espectrômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet para análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

As curvas de magnetização das amostras foram obtidas em magnetômetro de amostra vibrante GLOBALMAG e campo magnético até 20 kOe. Os dados foram obtidos na temperatura de 300 K.

A análise por difratometria de raios-x (DRX) foi realizada com um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC utilizando radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), a 40 kV e 40 mA. Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados da medida da largura a meia altura dos picos de difração correspondentes ao plano (hkl) 311 aplicando-se a equação de Scherrer (A) ⁽¹⁷⁾.

$$D_{rx} = (0,9 \times \lambda) / (\Delta\theta \times \cos\theta) \quad (\text{A})$$

Sendo: λ = comprimento de onda (1,5406 Å) da radiação incidente $\text{CuK}_{\alpha 1}$

$\Delta\theta$ = largura na meia altura da radiação de ângulo 2θ , em radianos

θ = ângulo Bragg

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pó castanho escuro de magnetita sintética e o pó castanho com tonalidade avermelhada de quitosana magnética apresentaram uma forte resposta magnética na presença de um campo magnético. Os pós apresentaram-se como aglomerados de minúsculos particulados de tamanhos variados como mostram as fotos da figura 2 obtidas por MEV com um aumento de 5000 vezes.

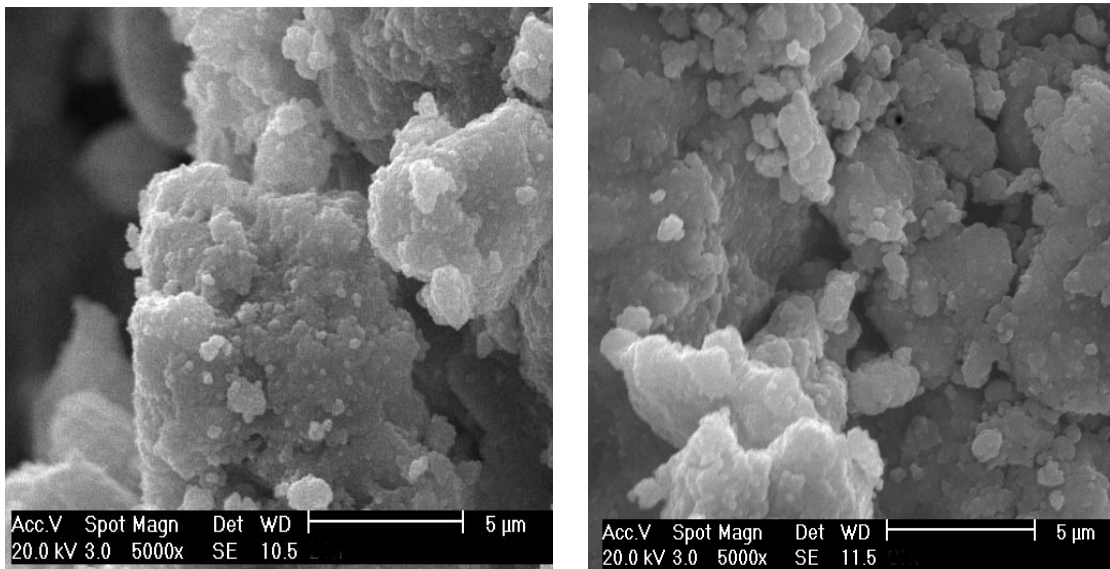


Figura 2. Foto de MEV dos pós de magnetita e quitosana magnética com aumento de 5000 vezes.

Com a finalidade de estudar o comportamento magnético destes materiais, curvas de magnetização foram obtidas e estão apresentadas na figura 3. A magnetita e a quitosana magnética exibiram altos valores de magnetização de saturação e as curvas sem histerese ⁽¹⁸⁾ foram observadas. As curvas não apresentaram retentividade nem coercitividade em concordância com a ausência de magnetização residual nos materiais após a retirada do campo magnético. Este comportamento é conhecido como superparamagnetismo, peculiar em nanopartículas magnéticas.

Comparando as curvas de magnetização verificou-se um pequeno decréscimo no valor de magnetização de saturação para a quitosana magnética em relação ao da magnetita. O decréscimo pode ser atribuído aos efeitos da camada não magnética de quitosana presente.

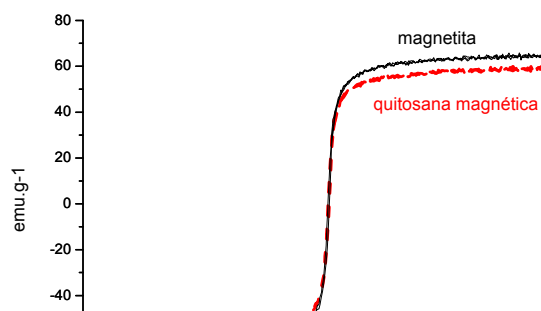


Figura 3. Curvas de magnetização dos pós de magnetita e quitosana magnética.

Pela figura 4 observam-se os espectros de absorção dos pós, na região do infravermelho. No espectro da magnetita, as bandas de absorção características em 634 cm^{-1} e 560 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações Fe-O^(16, 19). As demais bandas observadas em 3410 cm^{-1} e 1624 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações das moléculas de H₂O livres ou adsorvidas.

No espectro de absorção⁽²⁰⁾ da quitosana, as bandas fortes e largas observadas em 3439 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} , além de ser atribuídas as moléculas de água, podem ser assinadas pelos grupos OH dos álcoois e N-H dos aminos presentes na estrutura química do biopolímero. A banda de 1635 cm^{-1} está também associada às vibrações do grupo carbonila C=O proveniente do grupo amida residual da quitina. As bandas na região de 1386 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de hidrocarbonetos -CH e deformação C-N. As bandas na região de 1300 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} estão associadas ao álcool e éter e na região de 559 cm^{-1} está associada às vibrações de deformação C-H.

No espectro de absorção da quitosana magnética, a incorporação de partículas de magnetita é comprovada pela observação do aumento da banda em 557 cm^{-1} caracterizada pela ligação Fe-O e pela diminuição das bandas nas regiões de 3430 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} sugerindo uma redução nas vibrações de OH dos álcoois ou de N-H dos aminos que possivelmente poderiam reagir quimicamente com a magnetita.

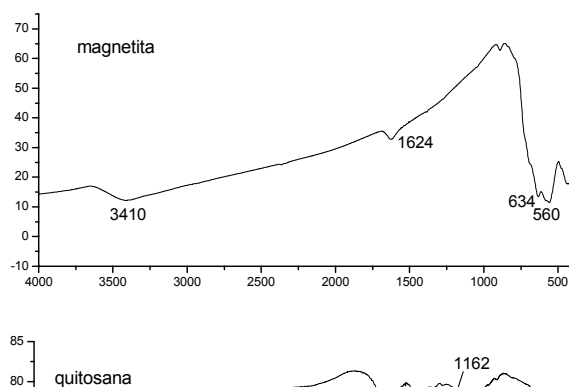


Figura 4. Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós de magnetita, quitosana e quitosana magnética.

Nos difratogramas da figura 5 observam-se os principais picos característicos do padrão de referência de magnetita (JCPDS-ICDD 19-629) e maghemita (JCPDS-ICDD 39-1346) para uma comparação e estudo dos picos do pó de magnetita. Observou-se como a fase predominante do pó a estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inversa correspondente a magnetita. A maghemita possui os principais picos de difração muito próximos dos picos da magnetita tornando difícil a sua identificação. Entretanto, observaram-se dois picos secundários em 23,7° e 26,3° o qual são atribuídos somente a maghemita. Portanto, o pó castanho escuro de magnetita obtido nas condições deste trabalho acusou a presença de maghemita como impureza identificada por DRX, corroborando com a cor observada. A magnetita sendo um material de cor preta e a maghemita de cor marrom, a mistura dos dois, dependendo da proporção de cada um, apresentou a cor entre o preto e o marrom.

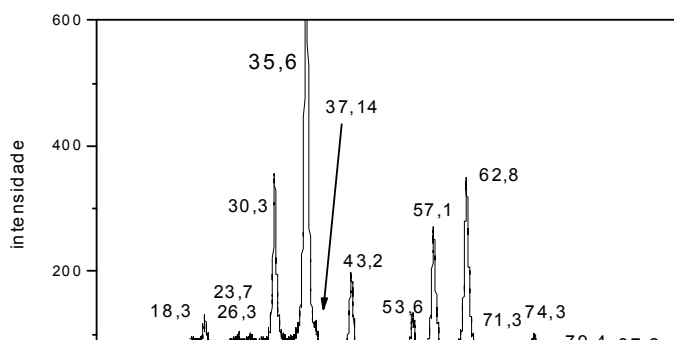


Figura 5. Difratoogramas de raios-x da amostra de nanopartículas de magnetita e dos padrões de referência JCPDS da magnetita (Fe_3O_4 , nº 19-629) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nº 39-1346). Radiação incidente de $\text{CuK}\alpha$.

Por meio da equação de Scherrer (A) e utilizando o pico do plano (311) de maior intensidade, estimou-se o tamanho dos cristalitos das partículas de magnetita sendo igual a 14 nm. Nessa grandeza de tamanho manifesta-se a propriedade superparamagnética ímpar das nanopartículas de magnetita confirmada pelas curvas de magnetização sem histerese.

CONCLUSÕES

A magnetita obtida por precipitação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} exibiu o comportamento superparamagnético em concordância com o tamanho de cristalitos de 14 nm e a curva de magnetização de saturação sem histerese. Esta

característica combinada com a propriedade adsorptiva da quitosana de se combinar com metais e moléculas proporciona à quitosana magnética um potencial de aplicação como adsorvente magnético nos processos de tratamento de águas residuárias como uma tecnologia alternativa de baixo custo que combina as técnicas de adsorção e separação magnética.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LI ZHANG, Q., LIN, Y. C., CHENG, X., GAO, YUN, N., A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. **Journal of Hazardous Materials** v. 148, p. 671–678, 2007. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
2. NA YANG, SHENMIN ZHU, DI ZHANG, SHI XU, Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. **Materials Letters** v. 62, p. 645-647, 2008. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
3. CONCEIÇÃO, L., PERGHER, S. B. C., Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova** v. 30, p. 1077-1081, 2007. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
4. YAMAURA, M., CAMILO, R. L., FELINTO, M. C. F. C., Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. **Journal of Alloys and Compound** v. 344, p. 152-156, 2002. Disponível em <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
5. NGOMSIK, A., BEE, A., DRAYE, M., COTE, G., CABUIL, V., Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. **Comptes Rendus Chimie** v. 8, p. 963-970, 2005.
6. JIE DONG A, ZHENGHE XU, FENG WANG, Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial

- effluents. *Applied Surface Science* v. 254, p. 3522–3530, 2008. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
7. YAMAMURA, A.P.G., YAMAURA, M., Estudos de adsorção para remoção de urânio em meio nítrico usando um bioissorvente. In: *24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Belo Horizonte, 2007. Anais ... Rio de Janeiro: ABES, 2007. CDROOM.*
8. FUNGARO, D. A., SILVA, M. G., Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova* v. 25, p. 1081-1085, 2002. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
9. FUNGARO, D. A., IZIDORO, J.C., ALMEIDA, R. S., Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. *Eclética Química* v. 30, p. 31-35, 2005. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
10. YAMAURA, M., SHIMA, G. M., Estudo comparativo de adsorção do cr(vi) pelas fibras de quitosana e quitosana magnética. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 3, São Pedro, 2006. *Anais ... São Paulo: ICTR (Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável), 2006, CDROM.*
11. CRINI, G., BADOT, P-M., Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* v. 33, p. 399–447, 2008. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 20 de agosto de 2008.
12. YAMAMURA, A.P.G., YAMAURA, M. Preparation and evaluation of adsorption properties of the magnetic bagasse. In: *2007 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE–INAC2007*, Santos. *Proceedings ... São Paulo: ABEN, 2007, CDROM.*
13. YAMAURA, M., FUNGARO, D.A., CARVALHO, T.E.M., Zeólita magnética como adsorvente: metodologia de preparação e comparação. In: *7º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO- EBA2008*, Campina Grande, 2008. *Anais ... Campina Grande: UFCG, 2008, CDROM.*
14. YAMAURA, M., COSTA, C.H., YAMAMURA, A.G.P., Adsorption studies for Cr(VI) onto magnetic particles covered with chitosan, In: *2007 INTERNATIONAL*

NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE–INAC2007, Santos. **Proceedings ...** São Paulo: ABEN, 2007, CDROM.

15. GUIBAL, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology** v. 38, p. 43-74, 2004. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
16. YAMAURA, M., CAMILO, R.L., SAMPAIO, L.C., MACEDO, M.A., NAKAMURA, M., TOMA, H.E., Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 279, p. 210-217, 2004. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
17. B.D. CULLITY, **Elements of X-ray Diffraction**, MA: Addison-Wesley, Reading, 1967, p. 99.
18. B.D. CULLITY, **Introduction to Magnetic Materials**, MA: Addison-Wesley, Reading, 1972.
19. MING MA, YU ZHANG, WEI YU, HAO-YING SHEN, HAI-QIAN ZHANG, NING GU, Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 212, p. 219-226, 2003. <http://periodicos.capes.gov.br/portugues/index.jsp> acesso em: 01 de agosto de 2008.
20. BUENO, W.A., **Manual de Espectroscopia Vibracional**, São Paulo: McGraw-Hill, 1989.

CHARACTERIZATION OF MAGNETIC CHITOSAN PARTICLES

ABSTRACT

Magnetic chitosan containing magnetite nanoparticles and chitosan was prepared and characterized. The magnetite nanoparticles were obtained and added into the chitosan biopolymer solution to form the composite of magnetic chitosan particles. Scanning electron microscopy was applied to characterize the morphology of the composite. Fourier Transform Infrared spectroscopy showed the principal absorption bands and by x-ray diffractometry was possible to estimate the size of the magnetite

nanoparticles. Magnetic chitosan particles exhibited superparamagnetic properties and high value of saturation magnetization.

Key-words: magnetic chitosan, magnetite nanoparticles, superparamagnetic, magnetic adsorbent.