HIDROGÉIS À BASE DE QUITOSANA PARA A SEPARAÇÃO DO CORANTE SAFRANINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Geórgia Cardoso Pereira, Mirlene Pereira Vitorino, Carolina Ayumi Kaneji Abatt, Alexandre Tadeu Paulino

Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Química, Rua Paulo Malschitzki, 200, Zona Industrial Norte, Joinville – SC, Brasil

INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são moléculas aromáticas complexas, o que as torna muito estáveis e não-biodegradáveis. Esses compostos orgânicos são amplamente utilizados na indústria têxtil e por isso, representam uma das principais preocupações ambientais e de saúde pública devido à elevada quantidade de resíduos sem tratamento adequado que contaminam os corpos d'água. São poluentes de alta resistência, toxicidade e dificuldade em degradação (AL-TOHAMY et al., 2022). A sorção é uma técnica promissora para a remoção de corantes, visto que é uma tecnologia com viabilidade econômica, bom desempenho, de fácil operação e possibilidade de reuso do sorvente por vários ciclos (AHMADIAN; JAYMAND; 2023). Nesse contexto, os hidrogéis são definidos como redes poliméricas com potencial para serem utilizados como sorventes, devido à sua estrutura tridimensional, que facilita a capacidade de retenção de água. Materiais poliméricos naturais com alta área específica de superfície e boa biocompatibilidade tornaram-se focos centrais por suas propriedades físico-químicas e sustentabilidade. A quitosana é um polissacarídeo linear extraídos de diversas fontes naturais que apresenta uma estrutura catiônica altamente eficiente para processos de sorção. Além disso, modificar hidrogéis amplia a capacidade de sorção para obter um desempenho melhor (YANG et al., 2025). Portanto, esse trabalho tem como objetivo sintetizar hidrogéis compósitos de quitosana/TiO_2 e avaliar sua capacidade de separação do corante catiônico safranina de soluções aquosas.

DESENVOLVIMENTO

A abordagem metodológica para a síntese do hidrogel puro desenvolveu-se a partir da solubilização da quitosana em ácido acético em um balão de três hastes com um sistema à 70ºC. Em uma das hastes, foi colocado uma conexão de N_2 gasoso para o controle físico do material por 30 min. Ainda, foi adicionado persulfato de potássio para iniciar a polimerização por radicais livres, e por fim, a adição de MBA, ácido acrílico e água. Para os hidrogéis modificados, 1% e 5% de dióxido de titânio foram adicionados na mistura. O hidrogel resultante foi seco em estufa, formando pequenas peças utilizadas como adsorvente. Foram realizados ensaios experimentais, que consistiam em colocar cada tipo de hidrogel em contato com uma solução de Safranina em um Erlenmeyer e mantido em incubadora shaker, onde foram submetidos a testes de variação de pH, concentração e tempo de contato. Posteriormente, foi realizado a leitura das presenças de corante usando espectrofotômetro na região do UV-Vis com o propósito de verificar a eficiência de remoção. Além disso, realizou-se caracterizações que permitiram a análise detalhada das propriedades dos materiais, sendo elas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

RESULTADOS

Em relação aos parâmetros avaliados, foram realizados ensaios em diferentes valores de pH (4, 5, 7 e 9), nos quais todos os hidrogéis apresentaram capacidade de sorção e eficiência de remoção consideráveis, com melhores resultados obtidos em pH 5. Nessa condição, o hidrogel de quitosana

pura (HQP) apresentou capacidade de sorção (q_e) de 5,805 mg g^{-1} e eficiência de remoção (%R) de 96,8%. Para o hidrogel contendo 1% de TiO_2 (HQ1%), foram obtidos valores de q_e = 5,870 mg g^{-1} e %R = 97,8%, enquanto o hidrogel contendo 5% de TiO_2 (HQ5%) apresentou q_e = 5,873 mg g^{-1} e %R = 97,9%. A análise do processo de sorção após 24h de contato com a solução de corante, na concentração de 10 mg L^{-1}, demonstrou que ambos apresentaram desempenho sorptivo relevante. O HQP atingiu capacidade de sorção (q_e) de 5,63 mg g^{-1}, enquanto o hidrogel compósito de quitosana/TiO_2 apresentou q_e de 4,89 mg g^{-1}. Em ambos os casos, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu os dados, apresentando os maiores coeficientes de determinação (R^2). Esse comportamento indica que a etapa de sorção pode estar associada predominantemente a interações químicas entre as moléculas do corante e os sítios ativos presentes nos biomateriais, sendo compatível com um mecanismo de quimissorção. Em relação as caracterizações, a **Figura 1** mostra as curvas TG/DTG da matriz pura (HQP) e dos materiais modificados, obtidas de 20 a 700 °C, com degradação em múltiplas etapas. Entre 350 e 500 °C ocorreu a etapa principal, atribuída à degradação da cadeia principal, com $T_{máx}$ de aproximadamente 445 °C (HQP), 447 °C (HQ5%) e 435 °C (HQ1%). O HQ5% seguiu o comportamento da matriz pura, com $T_{máx}$ praticamente inalterada e resíduo remanescente. A perda de massa entre 300 e 420 °C começou um pouco antes e a etapa principal foi mais intensa. A literatura descreve, em geral, ganho de estabilidade térmica com TiO_2 em matrizes biopoliméricas. Em filmes de quitosana/TiO_2, a estabilidade térmica aumentou com a concentração de nanopartículas (GUIRGUIS; ALHARBI, 2024). Esse efeito foi atribuído à interação interfacial entre a carga e os grupos da matriz, que restringe a mobilidade das cadeias (AHMED et al., 2021). O ganho, porém, depende de como a carga se liga à matriz: o nanocompósito quitosana/TiO_2 preparado por rota química foi mais estável que o preparado por simples mistura em solução (HUSSEIN et al., 2020). A ausência de deslocamento de $T_{máx}$ no HQ5% sugere interação predominantemente física entre TiO_2 e matriz, sem restrição relevante da mobilidade das cadeias. O HQ1% perdeu mais massa desde o início, teve etapa principal mais larga e menos intensa e resíduo de 29%. Como o comportamento não é intermediário entre HQP e HQ5%, ele provavelmente decorre da heterogeneidade da amostra, umidade ou solvente residual, ou diferença de massa e empacotamento. Por fim, a análise por MEV (**Figura 2**) avaliou a morfologia superficial do material e o impacto da adição de TiO_2 na estrutura dos hidrogéis. As imagens encontram-se respectivamente, com o HQP apresentando uma superfície compacta com rugosidades e ondulações alongadas. Para o HQ1%, observou-se uma morfologia mais rugosa, irregular e com cavidades e poros de diferentes dimensões. E para o HQ5%, a superfície apresentou aspecto mais contínuo e agrupamentos de maior contraste distribuídos sobre a matriz, possivelmente associados à aglomeração das partículas de TiO_2. Dessa forma, essas alterações podem influenciar a disponibilidade de sítios ativos e a interação do corante com o material.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos estudos realizados, demonstrou-se que o biopolímero tem grande potencial para a separação de corante em meios aquosos. Em relação aos dados experimentais foi possível verificar a eficácia do processo de sorção em uma ampla faixa de pH. Ajustando-se os dados cinéticos ao modelo de pseudo-segunda ordem, sugere-se um mecanismo predominantemente regido por quimissorção entre as moléculas do corante e os sítios ativos da matriz. As análises de TGA e MEV confirmaram a efetiva alteração morfológica e incorporação do TiO_2 na estrutura polimérica, destacando-se no material com 5% de TiO_2 uma distribuição homogênea das partículas inorgânicas sem prejuízo significativo à estabilidade térmica. Desta forma, as perspectivas futuras são reavaliar e refazer ensaios experimentais sob diferentes condições operacionais para otimizar os parâmetros do processo, além de realizar caracterizações complementares que possibilitem aprofundar a compreensão sobre os mecanismos de interação e o desempenho do sorvente.

Palavras-chave: *sorção; hidrogel; quitosana; dióxido de titânio; safranina.*

ANEXOS

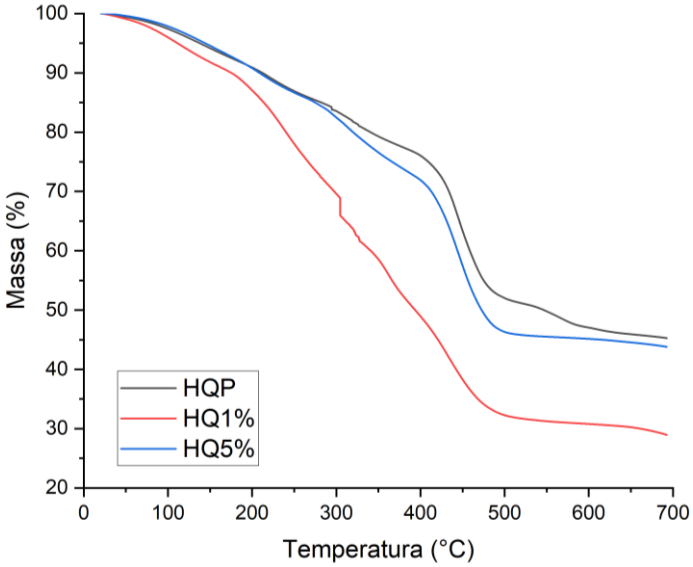


Figura 1. *Curvas TG/DTG dos hidrogéis de quitosana puro (HQP) e modificados com 1% (HQ1%) e 5% (HQ5%) de TiO_2.*

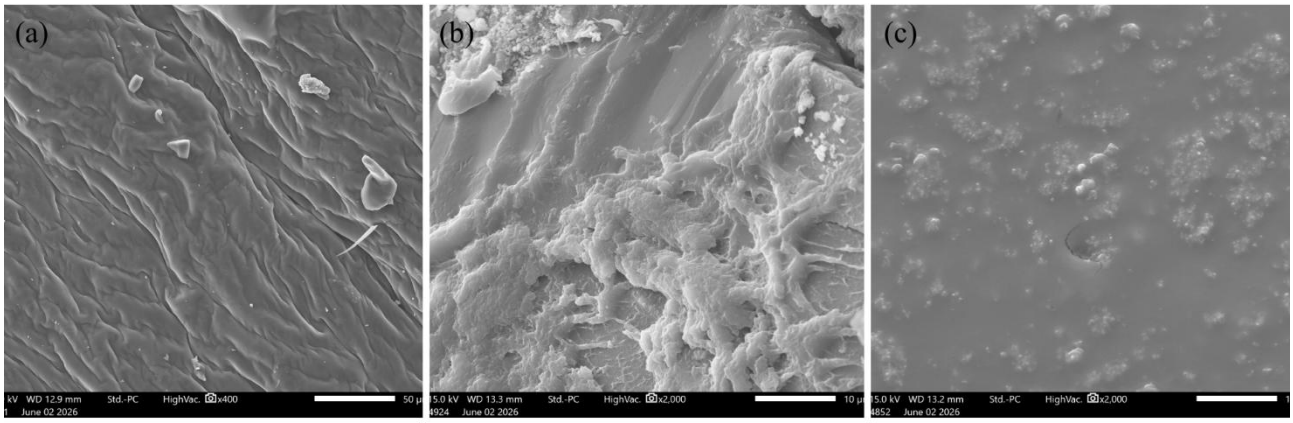


Figura 2. *Microscopia Eletrônica de Varredura de cada superfície dos hidrogéis: (a) HQP, (b) HQ1% e (c) HQ5%.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADIAN, M.; JAYMAND, M. Interpenetrating polymer network hydrogels for removal of synthetic dyes: a comprehensive review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 486, p. 215152, 2023. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215152.

AHMED S. et al. Preparation and Characterization of a Novel Sulfonated Titanium Oxide Incorporated Chitosan Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Application. **Membranes**, v. 11, p. 450. DOI: 10.3390/membranes11060450.

AL-TOHAMY, RANIA *et al.* A Critical Review on the Treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and Health Concerns of Textile Dyes and Possible Remediation Approaches for Environmental Safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.

GUIRGUIS, O.; ALHARBI, N. D. Enhancement of molecular structural and linear/nonlinear optical features of chitosan/titanium dioxide nanocomposite films for food packaging and optoelectronic applications. **East European Journal of Physic**s, n. 4, p. 469–490, 2024. DOI: 10.26565/2312-4334-2024-4-57.

HUSSEIN, L. I. et al. Chitosan/TiO 2 nanocomposites: effect of microwave heating and solution mixing techniques on physical properties. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 63, p. 449-460, 2020. DOI: 10.21608/ejchem.2020.20908.2245.

YANG, LIANG *et al.* Multifunctional adsorbable chitosan-based hydrogels: Towards efficient and multifunctional green solutions for pollution management. **Journal of Cleaner Production**, v. 522, p. 146351, 2025. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.146351.