

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
DE HIDROGEL DE QUITOSANA /GLUTARALDEÍDO**

FRANCHINI GUESSER

ASSINATURA

PROF. DR. VALFREDO TADEU FÁVERE

ASSINATURA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
DE HIDROGEL DE QUITOSANA /GLUTARALDEÍDO**

Relatório apresentado ao
Curso de Graduação em
Química da Universidade
Federal de Santa Catarina –
UFSC, para a obtenção da
aprovação na disciplina
QMC5512 – Estágio II sob
orientação do Prof. Dr.
Valfredo Tadeu Fávere.

Florianópolis, Junho 2009

A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original. (Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeramente aos meus pais, Almério e Ivonete, que sempre me apoiaram.

Ao professor Dr. Valfredo Tadeu Fávere pela orientação.

Ao doutorando Rogério Laus, e aos colegas de laboratório.

Aos meus irmãos, Vanessa, Sheila, Cesar e Aline, ao Israel e a todos os meus amigos, pelo apoio e amizade.

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE FIGURAS	9
RESUMO	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1 Quitina e quitosana	12
2.2 Gluteraldeído como agente de reticulação da quitosana	13
2.3 Hidrogel	16
3. OBJETIVOS	17
3.1. Objetivo geral	17
3.2. Objetivos específicos	17
4. EXPERIMENTAL	18
4.1. Materiais e soluções	18
4.2. Equipamentos	18
4.3. Métodos	18
4.3.1. <i>Preparação do hidrogel quitosana/gluteraldeído</i>	18
4.3.2. <i>Densidade do hidrogel quitosana/gluteraldeído</i>	18
4.3.3. <i>Quantidade de quitosana presente no hidrogel quitosana/gluteraldeído</i>	19
4.3.4. <i>Estudo de estabilidade do hidrogel quitosana/gluteraldeído</i>	19
4.3.5. <i>Grau de entumescimento</i>	19
4.3.6. <i>Estudo do pH</i>	19
4.3.7. <i>Isoterma de adsorção</i>	20
4.3.8. <i>Cinética de adsorção</i>	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5.1. Preparação do hidrogel quitosana/gluteraldeído	21
5.2. Densidade do hidrogel quitosana/gluteraldeído	22
5.3. Quantidade de quitosana presente no hidrogel quitosana/gluteraldeído	23

5.4. Estabilidade do hidrogel quitosana/gluteraldeído em vários solventes.....	23
5.5. Grau de intumescimento (Swelling Degree)	24
5.6. Efeito do pH na adsorção do corante.....	25
5.7. Cinética de adsorção.....	26
5.8. Isotherma de adsorção.....	29
5.9. Coeficiente de partição (P)	31
6. CONCLUSÃO.....	33
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SPADNS	sal trissódico do ácido 4,5-Dihidroxi-1-(4-sulfofenilazo) -2,7-naftalenodisulfônico.
UV-VIS	Espectroscopia no ultravioleta visível.
LD	Dose letal.
GLA	Glutaraldeído.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do hidrogel quitosana/gluteraldeído.....	21
Tabela 2 – Densidade do hidrogel.....	22
Tabela 3 – Intumescimento do hidrogel.....	23

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - α -quitina, β -quitina e γ -quitina.....	12
Figura 2 – Desacetilação da quitina.....	13
Figura 3 – Estrutura do glutaraldeído.....	14
Figura 4 – Quitosana reticulada com o glutaraldeído.....	15
Figura 5 – Representação da estrutura tridimensional de um hidrogel.....	16
Figura 6 – Fotografia do hidrogel quitosana (2,5%) / glutaraldeído (2,0%).	22
Figura 7 – Efeito do pH na adsorção do SPADNS pelo hidrogel quitosana/gluteraldeído.....	26
Figura 8 – Cinética de adsorção, gráfico da $[C]_{\text{solução}} \text{ mg/L} \times \text{tempo}$ (hora).....	26
Figura 9 – Cinética da capacidade de adsorção do hidrogel pelo tempo..	27
Figura 10 – Linearização da cinética através do modelo de pseudo primeira-ordem.....	27
Figura 11 – Linearização da cinética através do modelo de pseudo segunda-ordem.....	28
Figura 12 – Linearização da cinética através do modelo de difusão intrapartícula.....	29
Figura 13 – Isoterma de adsorção.....	30
Figura 14 – Linearização da isoterma de adsorção.....	31

RESUMO

A quitosana tem sido utilizada por vários pesquisadores em função do seu grande potencial de aplicação, este biopolímero versátil pode ser utilizada em diferentes formas físicas tais como: nanopartículas, pó, microcápsulas, microsferas, fibras, membranas, esponjas e hidrogel.

Recentemente houve um grande progresso tanto nas sínteses como nas aplicações dos hidrogéis, que são estruturas de redes de cadeias poliméricas, formadas através de ligações cruzadas, capaz de absorver água e permanecer insolúvel. Desta forma este trabalho tem como objetivo examinar a habilidade da quitosana formar hidrogéis estáveis com o agente reticulante glutaraldeído, e analisar a capacidade do hidrogel quitosana/glutaraldeído em extrair compostos orgânicos.

Neste trabalho, foi realizado um estudo de adsorção de SPADNS utilizando hidrogel de quitosana como adsorvente, mostrando que a faixa ótima de adsorção foi em pH de 2,5 – 6,6, e o melhor o modelo cinético foi o de pseudo segunda-ordem.

Os experimentos de equilíbrio de adsorção , foram interpretados empregando o modelo de isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de saturação da monocamada foi 4,60 mg de SPADNS por grama de hidrogel. Quando se analisou a isoterma em relação somente a quitosana a capacidade é significativamente maior 98,04 mg de SPADNS por grama de quitosana, ou seja, 21,3 vezes maior. O valor do coeficiente de partição mostrou que o hidrogel tem alta afinidade pelo SPADNS e poderia ser empregado para separação e pré-concentração deste analito em meio aquoso.

Palavras-chaves: quitosana, glutaraldeído e hidrogel.

1. INTRODUÇÃO

Quitosana é um polissacarídeo preparado a partir da desacetilação parcial dos grupos acetamidos da quitina.

A quitosana tem sido utilizada por vários pesquisadores em função do seu grande potencial de aplicação devido a propriedades como a não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, hidrofiliabilidade, propriedades anti-fúngicas, anti-virais e por sua abundância.

Vários métodos têm sido investigados para modificar fisicamente e quimicamente este biopolímero a fim de aumentar o tamanho dos poros, força mecânica, estabilidade, afinidade por substratos, hidrofiliabilidade, etc.

Na literatura são raras as publicações utilizando a quitosana na forma de hidrogéis.

Hidrogéis tem sido utilizados em várias aplicações tais como: encapsulamento de células, liberação de fármacos, engenharia de tecidos, in vivo ensaios, encapsulamento de enzimas e em ciência de separação.

Hidrogéis de quitosana constituem um sistema monofásico e, são preparados pela reticulação utilizando um reagente bifuncional capaz de unir cadeias poliméricas, através de ligações cruzadas, formando uma rede de cadeias capaz de absorver água e permanecer insolúvel.

Esses hidrogéis possuem adequada estabilidade, flexibilidade e reprodutibilidade e podem ser aplicados em química ambiental e em ciência de separação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Quitina e quitosana

A quitina é um polissacarídeo encontrado principalmente no exoesqueleto de crustáceos e parede celular de fungos. São produzidas mais de um bilhão de toneladas de quitina anualmente, devido ao fato de os animais marinhos terem um tempo de vida curto e uma grande capacidade de regeneração [1]. A quitina é um polímero natural, de fonte renovável, atóxico e biodegradável.

Segundo Guibal[2] “em base seca, as cascas de crustáceos contêm 15-20% de quitina, 25-40% de proteínas e 40-55% de carbonato de cálcio”.

A quitina possui três diferentes formas polimórficas, a α -quitina, β -quitina e γ -quitina, sendo que a mais estudada por ser mais abundante e mais estável é a α -quitina, que é encontrada no exoesqueleto de crustáceos e parede celular de fungos[3]. Ela é insolúvel em água, ácidos diluídos, álcalis e solventes orgânicos. A quitina é um sólido cristalino ou amorfo [4]. Seu principal derivado é a quitosana.

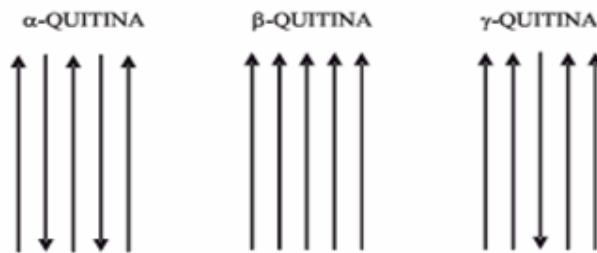


Figura 1 - α -quitina, β -quitina e γ -quitina.

Através da desacetilação da quitina (β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina) obtém-se a quitosana.

Segundo Varma[5] 'esta reação é normalmente incompleta, e, portanto, a quitosana é um biopolímero onde o grau de desacetilação da quitina é geralmente superior a 60%'.

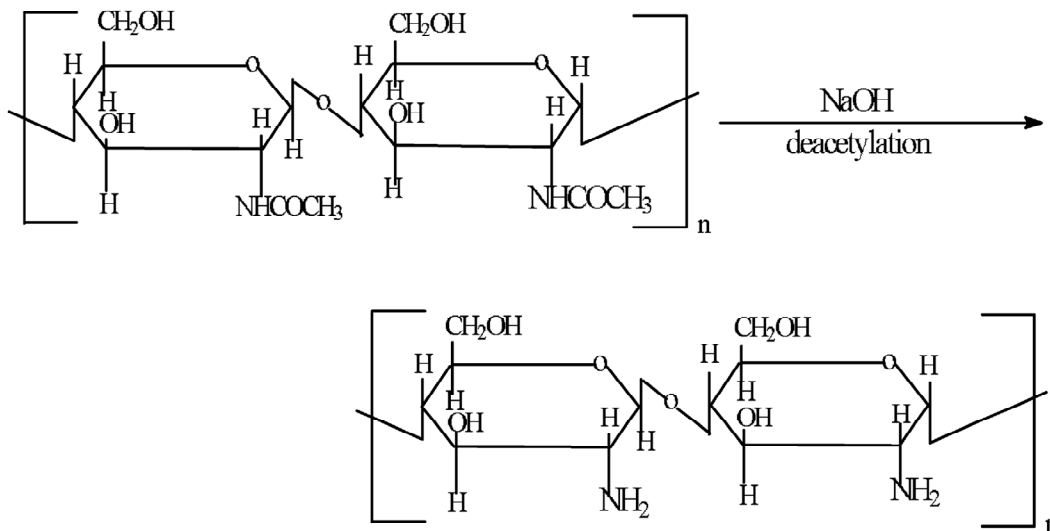


Figura 2 – Desacetilação da quitina.

A quitosana possui estrutura molecular muito parecida com a celulose, diferenciando-se por ter um grupo amino ligado a estrutura de carboidratos.

A quitosana é um polímero semicristalino, é solúvel em meio ácido diluído, insolúvel em água, e seu grupo amino está totalmente protonado em pH 3, sendo que seu pKa é de 6,5.

A quitosana possui uma carga iônica positiva, o que lhe confere a propriedade de interagir com espécies carregadas negativamente.

Este biopolímero versátil pode ser utilizado em diferentes formas físicas tais como: nanopartículas, pó, microcápsulas, microsferas, fibras, membranas, esponjas e hidrogel [2]. Podendo ser utilizadas em vários campos de aplicação como: tratamento de águas residuais, biomédico, têxtil, fabricação de papel, aplicações ópticas, cosméticos, indústria alimentar, fotografia entre outras aplicações.

2.2 Glutaraldeído como agente de reticulação da quitosana

O glutaraldeído (1,5-pentanodial) é um dialdeído saturado, com massa molecular $100,11 \text{ g mol}^{-1}$. É um composto tóxico, tendo LD_{50} de 25%, em rato oralmente $2,38 \text{ mL/Kg}$ [6].

O glutaraldeído é um líquido oleoso, incolor ou amarelo pálido, sendo solúvel em água e etanol.



Figura 3 – Estrutura do glutaraldeído.

Recentemente tem aumentado o interesse em modificar a quitosana através da reação com o glutaraldeído. Há poucas investigações envolvendo a concentração de quitosana, glutaraldeído e de ácido acético.

Numa reação quitosana-glutaraldeído devem ser considerados fatores como o pH e a temperatura, pois elas estão relacionadas com as determinações físico química e propriedades dos polímeros obtidos [7].

Segundo Beppu[8] “este agente bifuncional é extensamente utilizado em imobilização e reticulação de proteínas através de seus grupos aminos residuais, que é um método simples, barato e conveniente para ligantes sensíveis a pH alcalino”.

A reticulação ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, sendo conhecido por *crosslinking* ou ligações cruzadas. Estas ligações vão produzir polímeros com alta massa molar, sendo que aumentando-se a reticulação as estruturas tendem a se tornar mais rígidas.

Avalia-se a qualidade da reticulação através de variáveis como, a concentração, tempo de contato, temperatura e pH [8].

A ligação covalente entre o grupo amino da quitosana e o grupo aldeído terminal do glutaraldeído é irreversível e resistente a valores extremos de pH e temperatura.

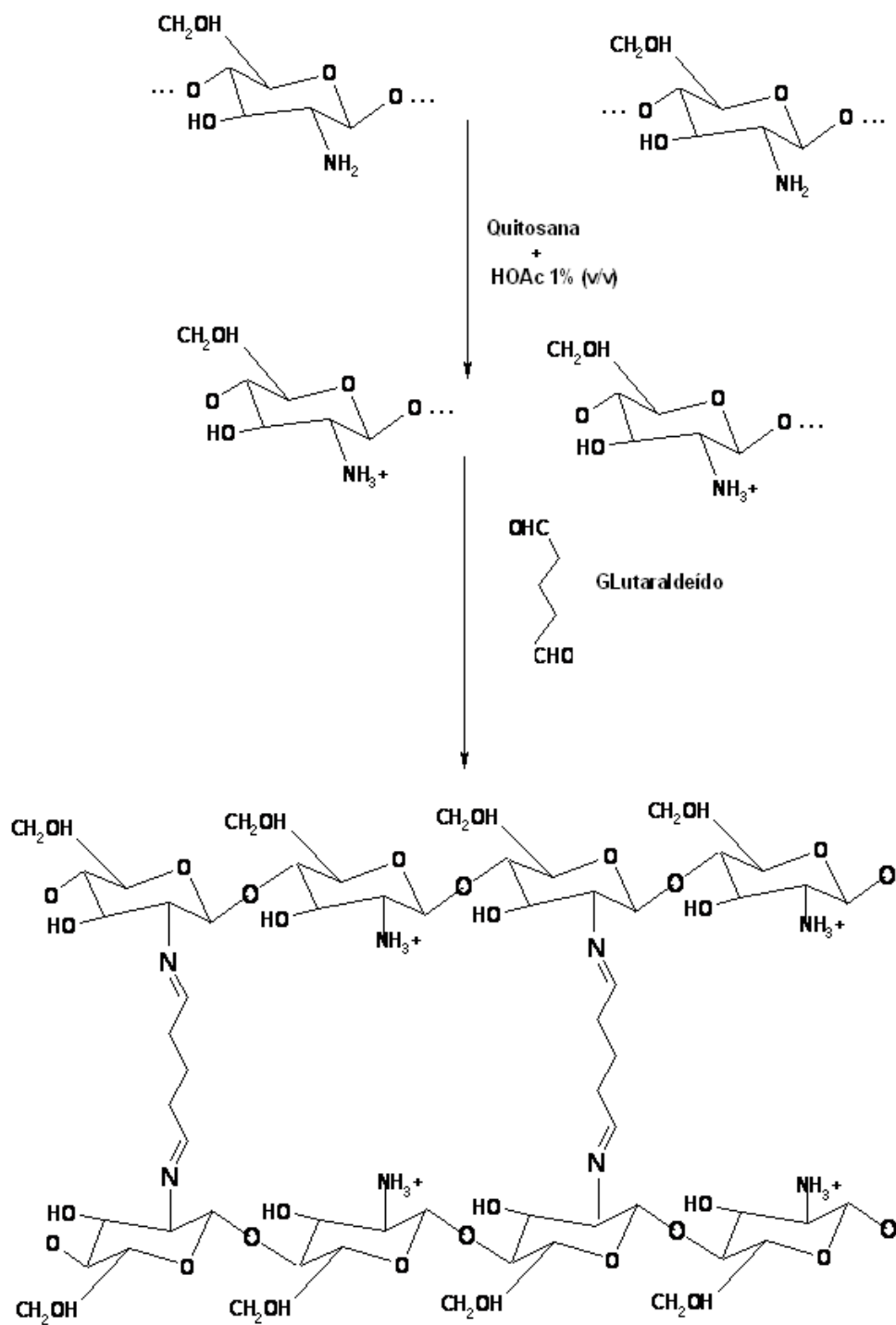


Figura 4 – Quitosana reticulada com o glutaraldeído.

2.3. Hidrogel

As pesquisas sobre o hidrogel iniciaram em 1960 com a síntese do poli (metacrilato de hidroxietila) por Wichterle e Lin. Atualmente houve um grande progresso tanto nas sínteses como nas aplicações dos hidrogéis, sendo que eles têm uma grande atuação como matriz poliméricas para liberação de fármacos tendo também um grande desempenho nos curativos para ferimentos e queimaduras [10].

Hidrogéis são estruturas de redes de cadeias poliméricas, formadas através de ligações cruzadas, formando uma rede de cadeias capaz de absorver água e permanecer insolúvel. Os hidrogéis são polímeros insolúveis em água devido à presença de ligações inter e intra moleculares na matriz polimérica.

Os hidrogéis são capazes de reter entre 65-95% do seu peso em água.

A presença de grupos funcionais, ao longo das redes tridimensionais dos polímeros, torna os hidrogéis sensíveis às condições do meio como: a temperatura, pH, concentração iônica, campo elétrico, e luz [11].

Os hidrogéis são preparados a partir de vários polímeros hidrofílicos para diversas aplicações biomédicas e biotecnológicas. A grande vantagem dos hidrogéis é devida a suas características como o grau de intumescimento, permeabilidade do soluto entre outras [12].

As propriedades dos hidrogéis não dependem apenas da estrutura molecular, da estrutura do hidrogel, mas depende também do conteúdo e do estado da água no hidrogel. A inclusão da água afeta o desempenho dos hidrogéis, sendo que o estudo sobre o estado físico da água nos hidrogéis é importante para a compreensão da natureza das interações entre a água absorvida e os polímeros [13].

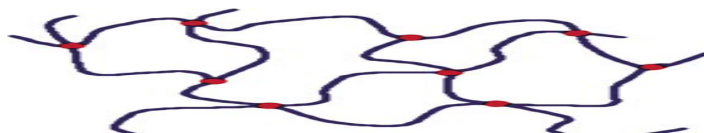


Figura 5 – Representação da estrutura tridimensional de um hidrogel.

Neste trabalho, uma nova forma física da quitosana será preparada e caracterizada, e sua habilidade em extrair analitos será investigada.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Examinar a habilidade da quitosana formar hidrogéis estáveis com o agente reticulante glutaraldeído.

3.2. Objetivos específicos

- (1) Otimizar a preparação dos hidrogéis com glutaraldeído.
- (2) Analisar a estabilidade do hidrogel, quando colocado com uma variedade de solventes externos (soluções aquosas de diferentes forças iônicas, álcoois, hidrocarbonetos, etc.).
- (3) Determinar a densidade dos hidrogéis.
- (4) Verificar a habilidade dos hidrogéis em absorver o complexante sal trissódico do ácido 4,5-Dihidroxi-1-(4-sulfofenilazo) -2,7-naftalenodisulfônico.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e soluções

A quitosana utilizada para a preparação do hidrogel foi fornecida pela Purifarma, Brasil, com grau de desacetilação de 90%. O complexante 4,5-Dihidroxi-3-(4-sulfofenilazo) -2,7-naphthalenedisulfonic ácido trissódico sal (SPADNS), é proveniente da Sigma, Estados Unidos. Sendo os demais reagentes de grau analítico.

4.2. Equipamentos

Os aparelhos utilizados neste trabalho foram: um Mini Shaker da marca Marconi, modelo MA 832, utilizado para agitação: uma centrífuga Labozentrifugen, modelo 2-15, sigma, Alemanha: pHmetro da marca Corning, modelo pH/ion analyzer 350 e um UV/VIS espectrofotometro, PG Instruments Ltd, utilizado para determinar a concentração do adsorvato em solução.

4.3. Métodos

4.3.1. Preparação do hidrogel quitosana/glutaraldeído

O hidrogel de quitosana reticulado com glutaraldeído foi preparado a partir da dissolução de quitosana em várias concentrações (1,0 - 5,0% (m/v)) em ácido acético 1% (v/v). Sendo deixado em repouso sob refrigeração durante 24 horas, para completa dissolução da quitosana.

Foi testado diversas concentrações de glutaraldeído (1,0; 2,0 e 3,5% (v/v)), para reticulação do polímero.

4.3.2. Densidade do hidrogel quitosana/glutaraldeído

Para obter-se a densidade do hidrogel quitosana/glutaraldeído, uma quantidade aproximadamente de 200 mg de hidrogel foi colocado em uma proveta de 10 mL e adicionou-se 5 mL de solvente (metanol, água, solução de

NaCl 0,01 mol L⁻¹, etanol e hexano). O volume foi medido e posteriormente a densidade foi calculada. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

4.3.3. Quantidade de quitosana presente no hidrogel quitosana/glutaraldeído

Para determinação da quantidade de quitosana presente no hidrogel, pesou-se ± 350 mg de hidrogel. Colocou-se o hidrogel para secar na estufa a 80°C durante 2 horas. A diferença entre a pesagem inicial e final após a secagem foi estabelecida com a quantidade de polímero no hidrogel. O experimento foi realizado em triplicata.

4.3.4. Estudo de estabilidade do hidrogel quitosana/glutaraldeído

Para verificação da estabilidade do hidrogel, pesou-se ± 200 mg de hidrogel transferindo para um tubo de ensaio, colocou-se 5 mL de solvente (água, metanol, etanol, hexano, ácido acético 1%, NaNO₃ 0,1 e 1 mol L⁻¹, H₂SO₄ 0,1 e 1 mol L⁻¹, HCl 0,1 e 1 mol L⁻¹, NaCl 0,1 e 1 mol L⁻¹). O material foi deixado em contato durante 24 horas para observação do aspecto do hidrogel (transparência, cor e inchamento).

4.3.5. Grau de entumescimento

Pesou-se várias amostras de hidrogel quitosana/glutaraldeído, aproximadamente 200 mg, colocando-o em contato com a solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹, durante 24 horas. Secou-se com papel para retirar o excesso da solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹. Pesou-se o hidrogel novamente após 24 horas.

4.3.6. Estudo do pH

Uma solução 28,52 mg L⁻¹ de SPADNS em NaCl 0,01 mol L⁻¹ foi colocada em contato com aproximadamente 200 mg de hidrogel. O pH da solução foi ajustado na faixa 1,0 a 8,0 com solução de HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação constante (100 rpm) e

temperatura de 25 °C durante 24 horas. Após determinou-se por espectroscopia de UV-Vis a concentração de SPADNS em cada solução, no comprimento de onda de 508 nm. Sendo que a solução foi centrifugada quando necessário. A quantidade adsorvida foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e final empregando a equação abaixo:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_{eq})}{W} V \quad (1)$$

onde Q_e é a quantidade adsorvida em mg g^{-1} , C_i é a concentração inicial em mg L^{-1} , C_{eq} é a concentração final em mg L^{-1} , V é volume da solução em litros e W é a massa de hidrogel em gramas.

4.3.7. *Isoterma de adsorção*

Para obter-se a isoterma de adsorção foram utilizados 200 mg de hidrogel de quitosana/glutaraldeído foram colocadas em contato com 25 mL de soluções com concentrações iniciais do SPADNS de 1,14 – 28,52 mg L^{-1} em pH 6,6 (pH previamente selecionado no estudo do pH). O sistema foi mantido sob agitação constante e 100 rpm e temperatura de 25 °C durante 24 horas. A concentração do SPADNS na solução foi determinada por espectroscopia de UV-Vis, e centrifugado quando necessário. A quantidade adsorvida foi determinada conforme descrição acima, equação 1.

4.3.8. *Cinética de adsorção*

O tempo necessário para atingir o equilíbrio da adsorção do SPADNS pelo hidrogel quitosana/glutaraldeído, foi determinado colocando-se 25 mL de solução de SPADNS 28,52 mg L^{-1} em contato com 200 mg de hidrogel em pH 6,6, agitação e temperatura constante de 100 rpm, a 25,0 °C, respectivamente até alcançar o equilíbrio de adsorção. Foram retiradas alíquotas de 3,0 mL em diferentes intervalos de tempo para leitura da absorbância e devolvidas a solução. A quantidade adsorvida foi determinada conforme previamente descrito, equação 1.

5. RESULTADOS E DISCURSÃO

5.1. Preparação do hidrogel quitosana/glutaraldeído

Na preparação do hidrogel de quitosana reticulada com glutaraldeído, o polímero foi dissolvido em solução de ácido acético 1% (v/v), A solução foi deixada em refrigeração durante 24 horas para a completa dissolução da quitosana impedindo a formação posterior de pontos de reticulação com o glutaraldeído.

O glutaraldeído foi utilizado como agente reticulante da quitosana, sendo que a reticulação ocorre quando a quitosana é interligada por ligações covalente ao glutaraldeído. O glutaraldeído é um agente bifuncional, o qual forma uma base Schiff com dois grupos aminos da quitosana. A estrutura do polímero reticulado é ilustrado na Figura 3.

Foram realizados testes com várias concentrações de quitosana e glutaraldeído como apresentado na tabela 1.

Tabela 1 - Características do hidrogel quitosana/glutaraldeído.

QTS %	GLA %	Cor	Consistência
1,0	1,5	Amarelo claro	Líquida
2,0	1,5	Amarelo claro	Mole
2,5	1,5	Amarelo claro	Mole
3,0	1,5	Amarelo claro	Mole
3,5	1,5	Amarelo claro	Mole
4,0	1,5	Amarelo claro	Muito rígida
5,0	1,5	Amarelo claro	Muito rígida
2,0	2,0	Amarelo	Mole
2,5	2,0	Amarelo	Firme
3,0	2,0	Amarelo	Muito rígida
3,5	2,0	Amarelo	Muito rígida

2,5 3,5 Amarelo escuro Muito rígida

O hidrogel possui uma aparência similar à gelatina, sendo sua consistência mais rígida. Sua coloração é amarela por causa da reticulação com o gluteraldeído, conforme a quantidade de gluteraldeído sua cor se torna mais intensa em função da formação da base de Schiff.

O hidrogel que apresentou a melhor consistência para realização do trabalho foi o obtido com 2,5% de quitosana e 2,0% de gluteraldeído, podendo ser visualizado na Figura 6.

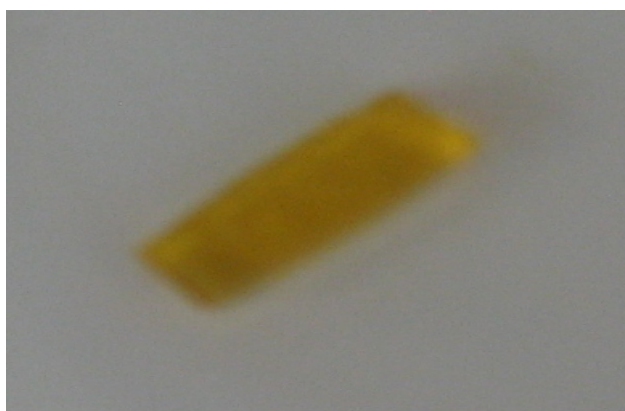


Figura 6 – Fotografia do hidrogel quitosana (2,5%) / gluteraldeído (2,0%).

5.2. Densidade do hidrogel quitosana/gluteraldeído

As densidades do hidrogel foram determinadas em vários solventes para posteriormente serem empregados para determinação do coeficiente de partição nestes solventes. O hidrogel apresentou uma maior densidade em metanol, e uma menor densidade em hexano quando comparado com os solventes utilizados, Tabela 2.

Como os estudos foram realizados em NaCl, somente esta densidade é usada neste trabalho ($0,938 \text{ g mL}^{-1}$).

Tabela 2 – Densidade do hidrogel.

Solvente	Densidade (g.mL^{-1})
Metanol	$1,394 \pm 0,035$

Água	0,993 ± 0,049
Solução de NaCl 0,01M	0,938 ± 0,013
Etanol	0,857 ± 0,038
Hexano	0,656 ± 0,054

5.3. Quantidade de quitosana presente no hidrogel quitosana/glutaraldeído

Para verificar a quantidade de quitosana presente no hidrogel, uma quantidade de amostra foi tomada para a secagem do hidrogel. Através da secagem do hidrogel obteve-se a quantidade de $3,58 \pm 0,11$ % de quitosana no hidrogel. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

5.4. Estabilidade do hidrogel quitosana/glutaraldeído em vários solventes

O intumescimento é a capacidade que o hidrogel tem em absorver água, quando em contato com solvente.

O hidrogel é um polímero reticulado, através de ligações covalentes, sendo que na presença de solventes os polímeros reticulados intumescem, incorporando solvente enquanto as cadeias puderem ser distendidas.

Com o intumescimento do hidrogel, suas propriedades tendem a se modificar de acordo com o solvente utilizado, sendo que as alterações físicas mais significativas são na sua coloração, consistência e transparência.

Foram testados vários solventes e observado o aumento que o hidrogel obteve depois de 24 horas de contato, Tabela 3.

Tabela 3 – Intumescimento do hidrogel.

Solvente	Intumescimento	Cor do Hidrogel	Transparência
Água	Muito	Transparente	Sim
Ácido acético 1%	Muito	Transparente	Sim
Solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹	Razoável	Amarelo	Sim

Solução de HCl 1 mol L ⁻¹	Razoável	Amarelo	Sim
Solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	Razoável	Amarelo	Sim
Solução de NaNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	Razoável	Amarelo claro	Sim
Solução de NaCl 1 mol L ⁻¹	Pouco	Amarelo	Sim
Solução de NaNO ₃ 1 mol L ⁻¹	Pouco	Amarelo claro	Sim
Metanol	Pouco	Amarelo claro	Sim
Hexano	Diminui	Amarelo claro	Sim
Etanol	Diminui	Amarelo	Sim
Solução de H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	Diminui	Branco	opaco
Solução de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	Diminui	Branco	opaco

O hidrogel em contato com água e ácido acético intumescceu significativamente, chegando a aumentar de tamanho em 10 a 12 vezes. Em contato com HCl 1 e 0,1 mol L⁻¹, NaCl 0,1 mol L⁻¹ e NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹ o hidrogel obteve um intumescimento de 3 a 4 vezes, sendo este aumento considerável razoável comparando com o intumescimento em água.

O hidrogel em NaCl 1 mol L⁻¹, NaNO₃ 1 mol L⁻¹ e Metanol ficaram estáveis em relação ao intumescimento, ou seja um aumento de 0,7 a 1,5 vezes. Em contato com Hexano, Etanol o hidrogel diminuiu em aproximadamente 0,3 vezes o seu tamanho, com o H₂SO₄ 0,1 e 1 mol L⁻¹ o hidrogel também diminui seu tamanho e se tornou branco e opaco.

5.5. Grau de intumescimento (Swelling Degree)

O grau de intumescimento foi medido pela técnica de imersão, ou seja, amostras de hidrogel foram cortadas e imersas em diferentes solventes por 24 horas na temperatura ambiente. Após este período o hidrogel foi retirado e o excesso de solvente foi removido. O grau de intumescimento foi determinado como a porcentagem de ganho de massa, comparada com a massa inicial, de acordo com a equação 2:

$$DS = \left(\frac{W_f - W_i}{W_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Sendo DS o grau de intumescimento, W_f a massa de hidrogel após a imersão e W_i massa de hidrogel inicial. Com relação à absorção de solvente o hidrogel apresentou um intumescimento muito alto em meio aquoso. O grau de intumescimento foi de 434 ± 26 para NaCl 0,01 mol/L, e de 697 ± 9 para água, foram feitas cinco determinações.

O mecanismo de intumescimento de polímeros é dependente da contribuição relativa da difusão do solvente e da estabilidade polimérica. As moléculas do solvente tendem a migrar para a matriz associando-se aos grupos polares intermoleculares. Essa associação leva à solvatação dos grupos iônicos enfraquecendo as ligações de hidrogênio, ocasionando a expansão das cadeias. O afastamento das cadeias leva geração de espaços na matriz que favorecem a subsequente penetração do solvente e demais moléculas movidas por forças polares associadas ao mecanismo de capilaridade.

5.6. Efeito do pH na adsorção do corante

A quantidade de SPADNS adsorvido pelo hidrogel quitosana/gluteraldeído em diferentes pH pode ser observado na Figura 7.

Na faixa do pH 2,5 – 6,6 a absorção permanece constante, apresentando a melhor absorção do SPADNS pelo hidrogel.

O hidrogel quitosana/gluteraldeído intumesce em solução aquosa, este fator ajuda na absorção do SPADNS pelo hidrogel, pois a água funciona como um veículo para absorção do SPADNS. Sendo que em pH acima de 6,6 há uma diminuição do intumescimento original do hidrogel e conseqüente diminuição significativa da adsorção do SPADNS.

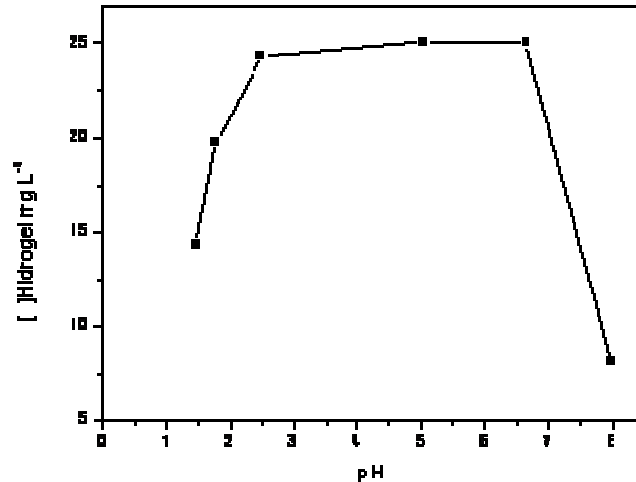


Figura 7 – Efeito do pH na adsorção do SPADNS pelo hidrogel quitosana/glutaraldeído.

5.7. Cinética de adsorção

O tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi determinado através do estudo da cinética de adsorção. A Figura 10 mostra que a velocidade de adsorção nas primeiras 10 horas é rápida e o equilíbrio é alcançado em 24 horas.

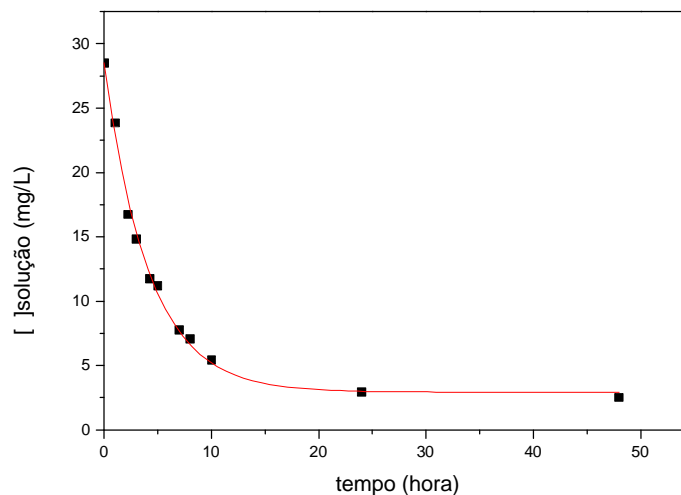


Figura 8 – Cinética de adsorção, gráfico da [solução] mg/L x tempo (hora).

Para avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, os modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula foram testados e a validade foi verificada pelas equações destes

modelos [15]. A Figura 9, ilustra a quantidade adsorvida de SPADNS pelo hidrogel em função do tempo.

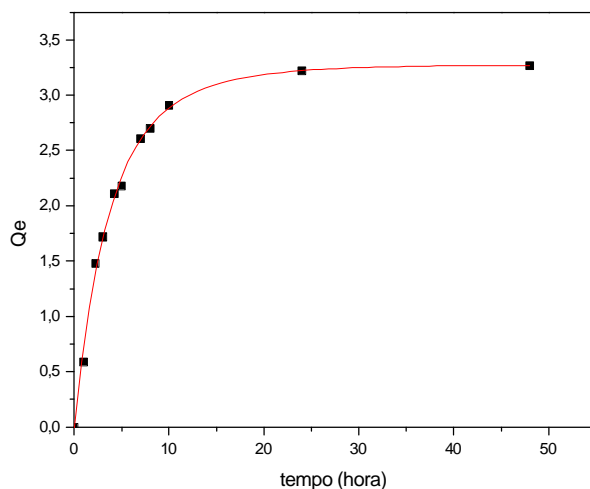


Figura 9 – Cinética da capacidade de adsorção do hidrogel pelo tempo.

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem é descrito pela equação 3, sendo k_1 a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem, e Q_e a quantidade adsorvida no equilíbrio. A linearização empregando o modelo de pseudo primeira-ordem é ilustrada na Figura 10. O coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9820.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (3)$$

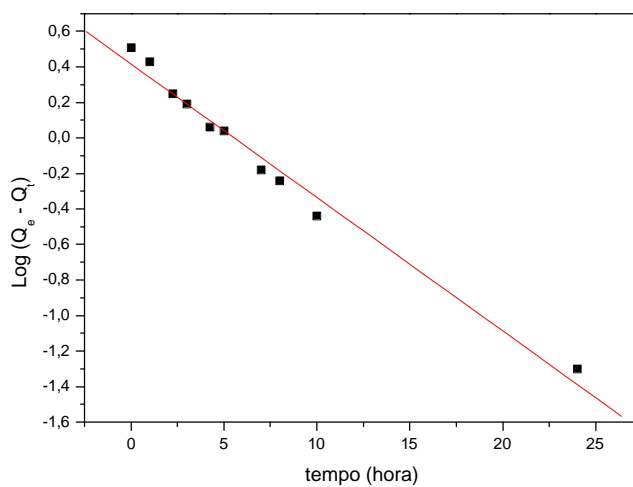


Figura 10 – Linearização da cinética através do modelo de pseudo primeira-ordem.

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem é descrito pela equação 4, sendo k_2 a constante de velocidade de pseudo segunda-ordem. A linearização empregando o modelo de pseudo segunda-ordem é ilustrada na Figura 13. O gráfico forneceu excelente linearidade com um valor de R^2 foi 0,9962. Comparando os valores experimentais de Q_e ($Q_e = 3,27 \text{ mg g}^{-1}$) com o valor obtido do coeficiente angular da reta ($Q_e = 3,42 \text{ mg g}^{-1}$) mostraram boa concordância, com um desvios de 4,38 %, respectivamente.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4)$$

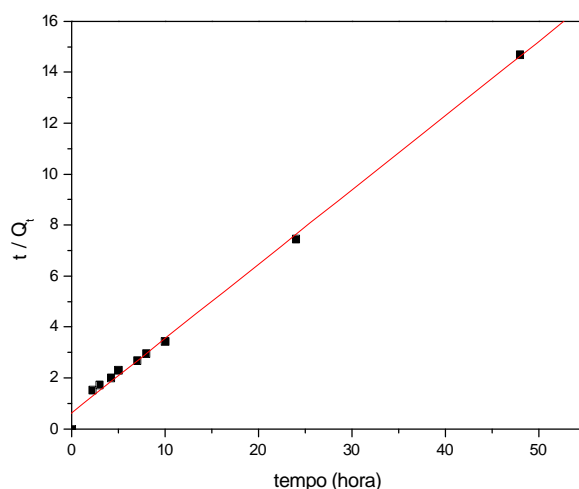


Figura 11 – Linearização da cinética através do modelo de pseudo segunda-ordem.

O modelo de difusão intra-partícula proposto por Weber e Morris, é descrito pela equação 5 [16]. Sendo K a constante de velocidade de difusão. O valor de R^2 foi 0,9714.

$$Q_t = K t^{1/2} \quad (5)$$

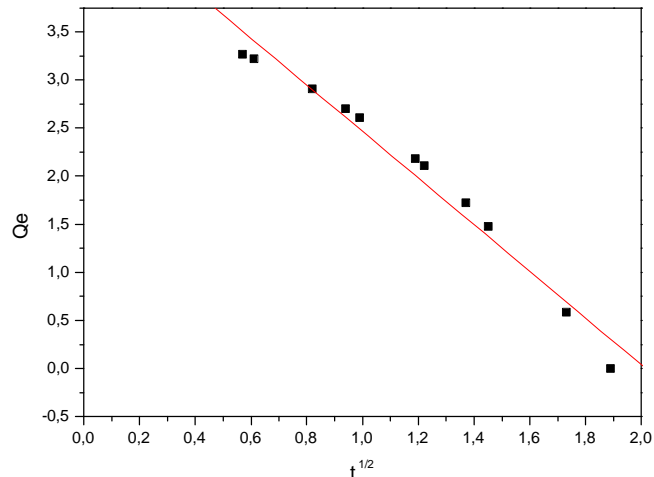


Figura 12 – Linearização da cinética através do modelo de difusão intrapartícula.

Analisando os três modelos cinéticos testados para ajustar os dados experimentais ficou observado que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de pseudo segunda-ordem. Este modelo indica que o mecanismo de adsorção é uma quimiossorção e a velocidade de adsorção depende da quantidade adsorvida em equilíbrio e da concentração de adsorbato na superfície do adsorvente.

5.8. Isoterma de adsorção

A relação de como as moléculas se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida, quando o equilíbrio é alcançado, podem ser interpretadas baseando-se na isoterma de adsorção. A isoterma de adsorção é fundamental para obter informações em relação à afinidade do adsorbato pelo adsorvente e a capacidade máxima de saturação do adsorbato na superfície do adsorvente.

Para interpretação dos dados de adsorção foi empregado o modelo de isoterma Langmuir. A isoterma de Langmuir considera a superfície do

adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia [14]. Sendo a isoterma de Langmuir descrita pela equação 6.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6)$$

Onde K_L é a constante de Langmuir, Q_m é a quantidade máxima de adsorção e C_{eq} é a concentração de SPADNS no equilíbrio.

A Figura 13 ilustra a isoterma de adsorção hidrogel e da quitosana pura.

A quantidade adsorvida para obtenção da isoterma de adsorção foi determinada usando a equação 7.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_{eq}) V}{W} \quad (7)$$

onde C_i é a concentração inicial da solução em mg L^{-1} , C_{eq} é a concentração final da solução mg L^{-1} , V é o volume total da solução em litros e W é a massa de hidrogel ou da quitosana utilizada.

Observa-se uma diferença significativa na adsorção quando se compara o hidrogel com a quitosana pura.

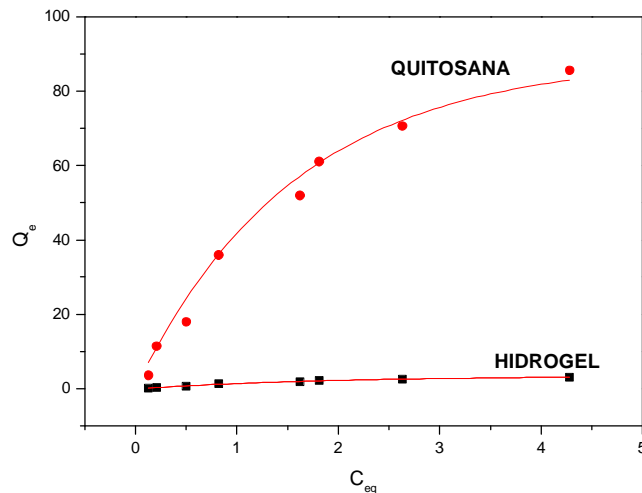


Figura 13 – Isoterma de adsorção.

Para determinação dos parâmetros de adsorção a isoterma foi colocada na forma linear. A equação 8, apresenta a forma linearizada da equação de Langmuir, para obtenção dos K_L e Q_m . A Figura 14 ilustra a linearização.

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (8)$$

As equações lineares apresentaram coeficientes de correlação de 0,9971 e 0,9987 para o hidrogel e para a quitosana, respectivamente.

A partir da linearização da isoterma obteve-se a capacidade máxima de 4,60 mg de SPADNS por grama de hidrogel. Quando se analisa a isoterma em relação somente a quitosana pura a capacidade é significativamente maior, 98,04 mg de SPADNS por grama de quitosana.

As constantes de Langmuir obtidas foram de 0,488 para a quitosana e 0,474 para o hidrogel, demonstrando que afinidade é aproximadamente igual no hidrogel e pura.

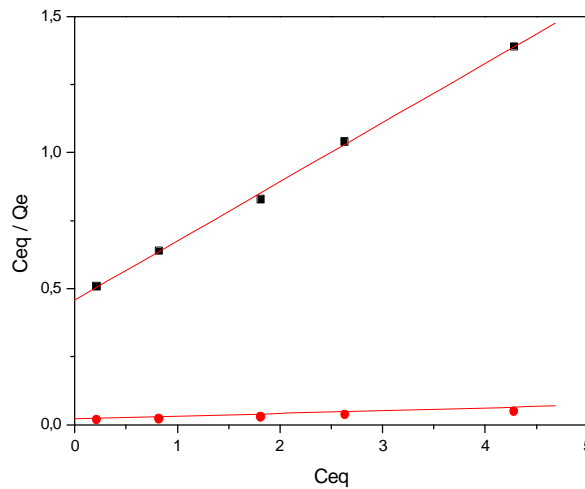


Figura 14 – Linearização da isoterma de adsorção.

5.9. Coeficiente de partição (P)

Uma outra forma de avaliar a afinidade do hidrogel pela SPADNS é determinar o coeficiente de partição. Este coeficiente relaciona a concentração do adsorbato em duas fases. Neste estudo as duas fases são o hidrogel e a solução. Valores altos de P indicam alta afinidade pela fase em estudo.

O Coeficiente de distribuição do SPADNS no hidrogel foi determinada empregando a equação 9 e conhecendo a densidade do hidrogel na solução em estudo. O resultado de P representa a média de cinco determinações.

$$P = \frac{[\text{SPADNS}]_{\text{hidrogel}}}{[\text{SPADNS}]_{\text{solução}}} \quad (9)$$

O valor obtido de coeficiente de partição foi de 1052 ± 104 , mostrando que o hidrogel tem uma alta afinidade para extração de SPADNS do meio aquoso.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado um estudo de adsorção de SPADNS utilizando hidrogel de quitosana como adsorvente.

Os experimentos de dependência de pH mostraram que a faixa ótima de adsorção foi de 2,5 – 6,6.

Três modelos cinéticos foram testados para ajustar os dados experimentais, sendo que o melhor o modelo foi o de pseudo segunda-ordem.

Os experimentos de equilíbrio de adsorção , foram interpretados empregando o modelo de isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de saturação da monocamada foi 4,60 mg de SPADNS por grama de hidrogel. Quando se analisou a isoterma em relação somente a quitosana a capacidade é significativamente maior 98,04 mg de SPADNS por grama de quitosana, ou seja, 21,3 vezes maior.

O valor do coeficiente de partição mostrou que o hidrogel tem alta afinidade pelo SPADNS e poderia ser empregado para separação e pré-concentração deste analito em meio aquoso.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Marthur, N.K.; Narang, C.K. **Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals** *Journal of Chemical Education*, p.938-942 1990.
- [2] Guibal,E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a Review. **Separation and Purification**, v. 38, p. 43-74, 2004.
- [3] Campana-Filho, S.P.; Britto, D.; Curti,E; Abreu,F.R.; Cardoso,M.B.; Battisti,M.V.; Sim,P.C.; Goy,R.C.; Signini,R.; Lavall,R.L. **Extração, estruturas e propriedades de • - e • -quitina** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 644-650, 2007.
- [4] Moura, C.; Muszinski, P.; Schimidt, C.; Almeida, J.; Pinto, L.**Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto** *Vetor*, Rio Grande, 16(1/2): 37-45, 2006.
- [5] Varma,A.J.; Deshpando,S.V.; Kennedy, J.F. **Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review** *Carbohydrate Polymers* 55 p. 77-93 (2004).
- [6] Gonçalves, V.L.; Laranjeira, M.C.M. **Sistemas de liberação controlada do fármaco diclofenaco de sódio a partir de microesferas de quitosana reticuladas** Florianópolis, 1999. 81f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
- [7] Monteiro Jr.,O.A.C.; Airoidi, C. **Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system** *International Journal of Biological Macromolecules* 26 p.119–128 (1999).
- [8] Beppu, M. M. Arruda, E. J. e Santana, C. C. **Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana**. *Santana Polímeros: Ciência e Tecnologia* vol.9 no.4 São Carlos Oct./Dec.1999.

[9] Fávère, V.T. **Adsorção de íons Cu(II), Cd (II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. 152P, 1994.

[10] Brant, A. J. C. **Preparação e caracterização de hidrogéis a partir de misturas de soluções de quitosana e poli(N-vinil-2-pirrolidona)**

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46135/tde-10062008-154244/>

[11] Kang, B.; , Y.; Shen, X.; Chen, D. **Dynamical modeling and experimental evidence on the swelling/deswelling behaviors of pH sensitive hydrogels** Medical Physics Center, College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China. *Materials Letters* 62 (2008).

[12] Martínez-Ruvalcaba, A.; Chomet, E.; Rodrigue, D. **Viscoelastic properties of dispersed chitosan/xanthan hydrogels.** *Carbohydrate Polymers* 67 p.586-595 (2007).

[13] Kumar, R.; Majeti, N.V. **A review of chitin and chitosan applications** *Reactive & Functional Polymers* 46 p. 1-27(2000).

[14] Vitali, L.; Laranjeira, M.C. e Fávère, V.T. **Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos,** *Química Nova*, Vol. 31, No. 6, 1400-1404, 2008

[15] Guinesi, L.S. Esteves, A. e Cavalheiro, E. **Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico.** *Química Nova*, Vol. 30, No. 4, 809-814, 2007

[16] Spinelli; V.A Laranjeira; M. C. Fávere; V.T. **Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana**Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 15, nº 3, p. 218-223 2005.