

***Luffa cylindrica* graftizada com quitosana como potencial adsorvente de compostos aniónicos presentes na água**

DÉBORA R. S. DOS SANTOS¹; JULIÊ S. DA COSTA²; ANDRÉ R. FAJARDO³

¹*Universidade Federal de Pelotas – deborarosane15@gmail.com*

² *Universidade Federal de Pelotas – ju_scosta@yahoo.com*

³ *Universidade Federal de Pelotas – andre.fajardo@ufpel.edu.br*

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a contaminação de recursos hídricos por nitratos e nitritos, cuja principal fonte de contaminação são as atividades agrícolas e industriais, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para a remoção desses poluentes. Os métodos amplamente utilizados incluem processos biológicos, como a nitrificação e desnitrificação, adsorção em materiais como carvão ativado e zeólitas, além de técnicas de membrana, como a osmose reversa. No entanto, esses métodos apresentam limitações em termos de custo, eficiência e complexidade operacional (GIZAW, 2021). Entre as técnicas de remoção a adsorção em fluxo contínuo tem se mostrado particularmente vantajosa, pois mantém o processo em operação sem a necessidade de etapas de interrupção para regeneração do material, o que é um diferencial importante para a viabilidade industrial.

A combinação da técnica de adsorção em fluxo contínuo com a escolha adequada de um adsorvente, como por exemplo materiais naturais, tem se destacado como uma abordagem promissora, oferecendo uma combinação de eficiência e viabilidade econômica na remoção de contaminantes (YAGUB, 2014). Os materiais naturais são particularmente atrativos devido à sua abundância, biodegradabilidade e à presença de grupos funcionais em suas superfícies que permitem modificações químicas, ajustando as propriedades do material para diferentes meios contaminados (JASNI, 2023).

Neste sentido o presente trabalho visa modificar a esponja vegetal *Luffa cylindrica* (LF), que se destaca por ser biodegradável, abundante e de fácil modificação química, por meio de três etapas principais (KHADIR, 2021). Inicialmente a esponja passará por um tratamento alcalino visando a remoção de impurezas e expor grupos funcionais ativos; em seguida, realiza-se a carboximetilação, que introduz grupos carboxila, melhorando a interação com íons presentes nas soluções contaminadas; por fim, a quitosana (QT), um biopolímero, é incorporada à superfície da esponja por meio de reticulação com ácido cítrico, conferindo maior estabilidade e capacidade adsorvente. A inserção da QT se torna interessante pois esta possui a capacidade de apresentar cargas positivas com a alteração do pH do meio, o que aumenta sua afinidade por grupos aniónicos presentes em poluentes, como nitratos e nitritos (MUXIKA, 2017). A combinação dessas modificações visa maximizar a eficiência do material na remoção de poluentes, como nitrito e nitrato, tornando-o uma alternativa promissora para processos de adsorção em fluxo contínuo, especialmente em escalas industriais, onde a economia e a sustentabilidade são fatores críticos.

2. METODOLOGIA

Tratamento alcalino da LF: A LF foi cortada em cubos (1 cm^3), lavada com uma solução de EtOH/H₂O (70:30 v/v) três vezes e seca em estufa a 50 °C por 24 h. A LF lavada (2 g) foi adicionada a uma solução de NaOH (5 w/v-%, 200 mL), e permaneceu em agitação por 2 h a 50 °C. A amostra, rotulada como LF-NaOH, foi recuperada, lavada com água destilada até atingir pH neutro (pH ~7) e seca em estufa a 50 °C por 24 h.

Carboximetilação da LF: 3 g de NaOH foram solubilizados em 80 mL de EtOH/H₂O (69:11 v/v), e então 2 g de LF-NaOH foram adicionados à solução, permanecendo sob agitação magnética por 30 min a 20 °C. Em seguida, 1 g de ácido monocloroacético foram solubilizados em 20 mL de solução de EtOH/H₂O (16:4 v/v), essa mistura foi adicionada ao frasco contendo LF-NaOH e permaneceu em agitação por 3 h à 70 °C. A esponja obtida, rotulada como LF(CMC), foi recuperada, lavada com água destilada até atingir pH neutro (pH ~7) e seca em estufa a 50 °C por 24 h.

Graftização da LF(CMC) com QT: A QT (1 w/v-%, 50 mL) foi solubilizada em ácido acético 1 v/v-% com agitação magnética por 24 h. Em seguida, 1 g de LF(CMC) e ácido cítrico anidro (0,3 w/v-%) foram adicionados à solução, que permaneceu em agitação por 2 h à 70 °C. A amostra, rotulada como LF(CMC)-g-QT, foi lavada com água destilada e seca em estufa a 50 °C por 24 h. As amostras LF-NaOH e LF(CMC)-g-QT foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e porosidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de FTIR foi utilizada para caracterizar a estrutura química de LF, LF-NaOH e LF(CMC)-g-QT. Na Fig. 1, observa-se o espectro de LF-NaOH, onde apresenta uma banda larga centrada em torno de 3447 cm⁻¹ está associada ao estiramento das ligações O–H dos grupos hidroxila presentes na celulose e, em menor quantidade, na lignina residual. As bandas em 2925 cm⁻¹ e 2855 cm⁻¹, são atribuídas ao estiramento das ligações C–H dos grupos CH_x da celulose. Além disso, uma banda observada em 1650 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento C=O e C=C do anel aromático da lignina. A banda em 1050 cm⁻¹, está associada ao estiramento C–O–C dos anéis de piranose da celulose. No espectro da QT observa-se uma banda centrada em torno de 3444 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento das ligações N–H e O–H presentes na estrutura da QT. As bandas 2900–2800 cm⁻¹, correspondem ao estiramento das ligações C–H. A banda em 1645 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento da ligação C=O e a banda em 1582 cm⁻¹ está relacionada a deformação da ligação N–H. O espectro de LF(CMC)-g-QT apresenta as bandas características dos materiais de partida, com algumas pequenas modificações. Observou-se uma diminuição na intensidade da banda em torno de 3444 cm⁻¹, que representa o estiramento das ligações O–H provenientes da LF(CMC) e das ligações N–H provenientes da QT, indicando que houve um consumo desses grupos durante o processo de reticulação. Ainda, observou-se o surgimento de duas novas bandas, 1750 e 1696 cm⁻¹. Essas bandas estão relacionadas ao estiramento da ligação C=O do processo de carboximetilação e do ácido cítrico. As bandas observadas entre 1550–1500 correspondem ao estiramento da ligação éster após o processo de graftização. O aparecimento dessas novas bandas confirma a eficiência do processo de carboximetilação e de graftização.

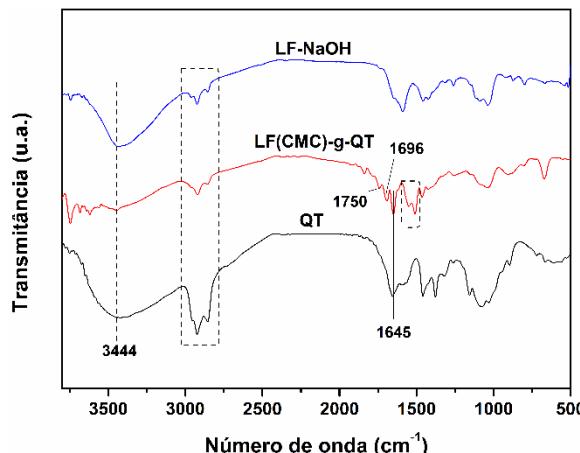


Fig. 1: Espectros de FTIR obtidos para LF-NaOH, QT e LF(CMC)-g-QT.

A análise de TGA foi realizada para as amostras QT, LF-NaOH e LF(CMC)-g-QT, conforme mostrado na Fig. 2. As curvas de TGA de todas as amostras exibiram dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio para todas as amostras ocorreu na faixa de temperatura entre 30 e 110 °C, onde cerca de 6% de massa foi perdido devido à evaporação de moléculas de água livre adsorvidas nas fibras da esponja. Para a amostra QT, o segundo estágio de degradação, com um máximo de temperatura em 293 °C, é relacionado à decomposição de grupos funcionais, como a desacetilação e a quebra de ligações glicosídicas na sua estrutura. Para LF-NaOH, observa-se uma perda significativa em com máxima de temperatura de 329 °C, onde 60% do seu peso foi perdido, correspondendo à decomposição térmica da celulose. E, por fim, a amostra LF(CMC)-g-QT apresentou uma perda de 55% massa, com um máximo de temperatura de 341 °C, esta perda é associada à despolimerização da celulose e à degradação dos grupos carboximetil e QT. Observa-se que a esponja após o processo de carboximetilação e de graftização com a QT apresentou uma maior estabilidade térmica. O aumento da estabilidade térmica reflete a maior energia necessária para quebrar as ligações formadas durante o processo de graftização, o que corrobora com os dados de FTIR que indicam a modificação química do material.

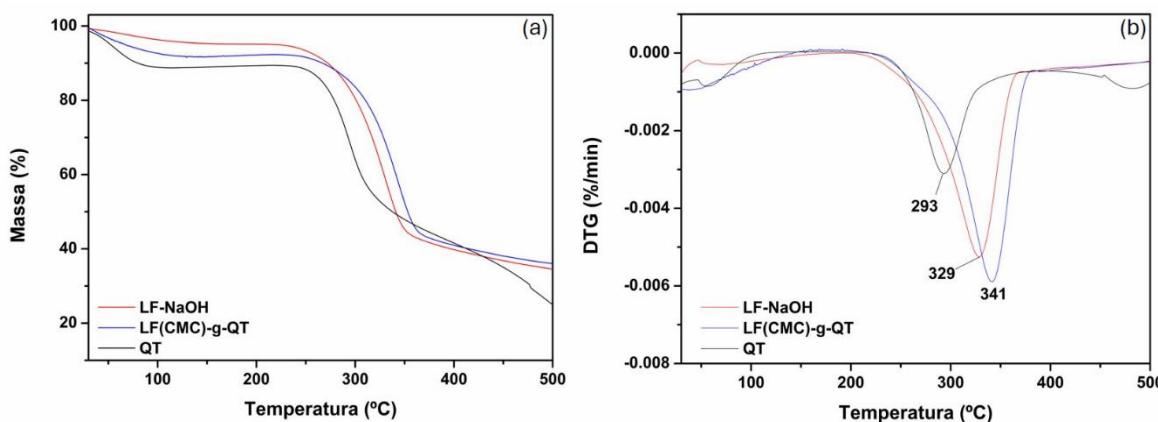


Fig. 2: Curvas de (a) TGA e (b) DTG para QT, LF(NaOH) e LF(CMC)-g-QT.

Os resultados da análise de porosidade mostraram que após o processo de carboximetilação e da graftização com QT houve um aumento de densidade do material e uma diminuição na porosidade total do material (Tabela 1). Diversos fatores interligados justificam os resultados obtidos nessa análise. Primeiramente, durante o processo de carboximetilação os poros presentes nas fibras da LF foram

preenchidos, e ainda após a graftização com QT estes se tornaram menos disponíveis, justificando a diminuição no percentual de poros. Outro fator a considerar é o aumento da massa do material devido à adição de QT. Esse aumento de massa, sem um aumento proporcional no volume total, resulta em uma maior densidade. Ainda, a carboximetilação pode ter bloqueado micro e mesoporos, contribuindo para a redução da porosidade. Esses fatores combinados explicam as mudanças nas propriedades físicas do material após o tratamento, evidenciando a eficácia da carboximetilação com QT em modificar a estrutura da LF-NaOH.

Tabela 1. Densidade e porosidade de LF e LF(CMC)-QT.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)
LF-NaOH	0.014 ± 0.002	2.269 ± 0.351
LF(CMC)-g-QT	0.045 ± 0.002	2.142 ± 0.128

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi realizado um tratamento alcalino na LF para torná-la mais reativa para modificações químicas. A LF tratada com NaOH foi posteriormente submetida a uma carboximetilação e, por fim, graftizada com QT. Até o momento, o material foi caracterizado por técnicas de FTIR, TGA e análise de porosidade, que confirmam mudanças na composição química do material, maior estabilidade térmica e uma alteração na superfície das fibras. Assim, este material modificado mostra-se promissor para a adsorção de nitrato potencializando sua aplicação em processos de purificação de água.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GIZAW, A. et al. A comprehensive review on nitrate and phosphate removal and recovery from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 70, n. 7, p. 921–947, 25 ago. 2021.
- YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, jul. 2014.
- JASNI, A.H. et al. Naturally Derived Biomaterials: Advances and Opportunities. **Engineering materials**, p. 3–41, 1 jan. 2023.
- KIMURA, K. et al. Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. **Journal of Membrane Science**, v. 221, n. 1-2, p. 89–101, ago. 2003.
- KHADIR, A. et al. The prospective utilization of Luffa fibres as a lignocellulosic biomaterial for environmental remediation of aqueous media: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104691, 1 fev. 2021.
- MUXIKA, A. et al. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1358–1368, dez. 2017.