



USO DE MICROPLÁSTICOS BIODEGRADÁVEIS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Silva, G.B.¹; Souza Jr, F.G.^{1,2}; Maranhão, F.S.¹; Brandão, D.S.²; Peçanha, T.N.
¹; Hsia, E.B¹.

1. Instituto de Macromoléculas. Professora Eloisa Mano (IMA) – UFRJ.
gabrielbsilva94@gmail.com, fernando_gomes@ima.ufrj.br,
drfabiola.sma@gmail.com, ellehsia@eq.ufrj.br, thiagonp014@gmail.com.
2. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de
Engenharia (COPPE) – UFRJ. danielesb29@gmail.com.

RESUMO

Os corantes orgânicos são substâncias tóxicas e cancerígenas. A sua liberação de forma inapropriada é prejudicial para o meio ambiente. Dentre estes contaminantes orgânicos, destaca-se o alaranjado de metila (MO), um corante azo, de caráter aniônico. A quitosana destaca-se como um material promissor na adsorção de corantes. O preparo de filmes de quitosana por meio da técnica de evaporação do solvente permite a produção de plásticos que podem atuar na remoção do alaranjado de metila de meio aquoso. A incorporação do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) nestes filmes pode aumentar a capacidade de adsorção da quitosana. O objetivo deste trabalho foi a avaliação da remoção de alaranjado de metila de meio aquoso através de microplásticos a base de quitosana modificados com CTAB. Com os resultados foi possível observar uma capacidade de remoção do MO igual a 98%, podendo considerar estes microplásticos como materiais promissores na remoção de corantes orgânicos.

Palavras-chave: microplásticos, quitosana, corante, adsorção.

INTRODUÇÃO

A contaminação de meios aquosos é um dos graves problemas ambientais atualmente. Os corantes orgânicos derivados da indústria têxtil apresentam-se como perigosos contaminantes. Estas substâncias conhecidas pela sua toxicidade são prejudiciais para o meio ambiente, para os seres vivos e para o organismo humano. O crescimento da produção têxtil e a necessidade de tingimento dos seus produtos têm ocasionado o aumento do uso destes corantes. A sua liberação inadequada tem acarretado a poluição hídrica, pois uma pequena quantidade destas substâncias resulta na alteração colorimétrica dos corpos d'água. Além disso, estas moléculas dificultam a entrada da luz solar nos meios aquosos, comprometendo o processo de fotossíntese, diminuindo o teor de oxigênio e prejudicando a vida aquática (1–6).

O alaranjado de metila (MO) constitui-se como um dos corantes mais usados na produção têxtil. É um composto orgânico com um grupo azo ($N=N$), solúvel em água, com estrutura aniônica e efeito cancerígeno. Este corante pode ser utilizado como indicador ácido-base. Devido à sua estrutura molecular complexa com a presença de grupos aromáticos na sua cadeia, o MO apresenta elevada estabilidade em meio aquoso, e consequentemente uma baixa taxa de biodegradação, ocasionando uma preocupação ambiental (2–4,7,8).

A adsorção pode ser empregada como uma técnica para a resolução deste problema, sendo considerada ambientalmente amigável, de baixo custo, simples, eficaz e de fácil operação. Consiste em um fenômeno de superfície em que ocorre o acúmulo de uma substância na interface de duas fases, onde a substância é o adsorvato e a superfície é o adsorvente. Para uma adsorção eficiente, deve-se considerar as propriedades do corante e do material adsorvente. Nesse processo de descontaminação aquosa, o adsorvente é capaz de remover as moléculas do corante dos corpos hídricos, ao invés de gerar subprodutos nocivos, derivados da sua degradação (1,4,6,8,9).

A quitosana é um biossorvente que pode ser utilizado na remoção de corantes orgânicos de meios aquosos. É um biopolímero, biocompatível, atóxico, biodegradável, sendo o mais abundante na natureza, depois da celulose. É

obtida por meio da desacetilação da quitina, que é extraída das cascas de crustáceos, insetos e fungos. A desacetilação resulta na conversão de unidades N-acetil-D-glucosamina em D-glucosamina. Esta conversão é responsável pela formação de grupos funcionais amino ($-NH_2$) na cadeia polimérica. Isto permite a solubilização da quitosana em solventes ácidos, originando uma estrutura polimérica catiônica, devido à protonação dos grupos amino (9–20).

A quitosana pode ser utilizada sob diferentes formas, como gel, pó, fibra e filme. Dentre estas, os filmes de quitosana são conhecidos pelo seu fácil preparo. São elaborados a partir da dissolução da quitosana em um solvente ácido, posteriores moldagem em placas e secagem. Com a evaporação do solvente, preserva-se o emaranhamento das cadeias e ocorre a formação do filme polimérico. Sua capacidade de adsorção de corantes aniônicos consiste na reatividade dos grupos amino protonados presentes nas cadeias poliméricas, que interagem com os corantes por atração eletrostática (10,14–16,18–25).

A incorporação de surfactantes catiônicos nestes filmes plásticos pode contribuir para o aprimoramento da capacidade de adsorção de corantes aniônicos. Dentre estes tensoativos, destaca-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), que possui um grupo amino carregado positivamente em sua cabeça polar (26,27).

O objetivo deste trabalho foi o preparo de um filme plástico modificado com CTAB, e sua conversão em microplásticos para avaliação da sua estrutura química, propriedades térmicas e da sua aplicação na remoção de alaranjado de metila do meio aquoso por meio do processo de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo do filme plástico foram utilizados 0,5 g de quitosana e 25 mL de solução ácido acético 1%, obtido a partir da diluição de ácido acético glacial e 0,2 g de CTAB. Inicialmente, o CTAB foi dissolvido na solução de ácido acético (CH_3COOH) 1%, sob agitação por 5 min. Posteriormente, a quitosana foi adicionada na solução ácida com o tensoativo e submetida à agitação. A solução

polimérica foi vertida em uma placa de Petri de polipropileno e colocada para secagem em estufa, sob temperatura de 60 °C durante 24 h. Após a completa evaporação do solvente, o filme seco foi imerso em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L por 2 h, para neutralização devido ao ácido acético residual presente no plástico. Ao término do tempo de imersão, o filme foi removido da solução alcalina e posto para secagem em temperatura ambiente por 24 h. O filme seco foi triturado em um moinho analítico para caracterização e testes de adsorção.

O teste de adsorção foi realizado em triplicata, utilizando 0,1 g de microplásticos e 10 mL de uma solução de alaranjado de metila com concentração de 4 ppm, em três tubos de ensaio. Em diferentes intervalos de tempo, foi realizada a leitura das absorbâncias em um espectrofotômetro UV-visível KASVI. A absorbância do MO foi medida em 465 nm, que é o pico máximo de absorbância deste corante.

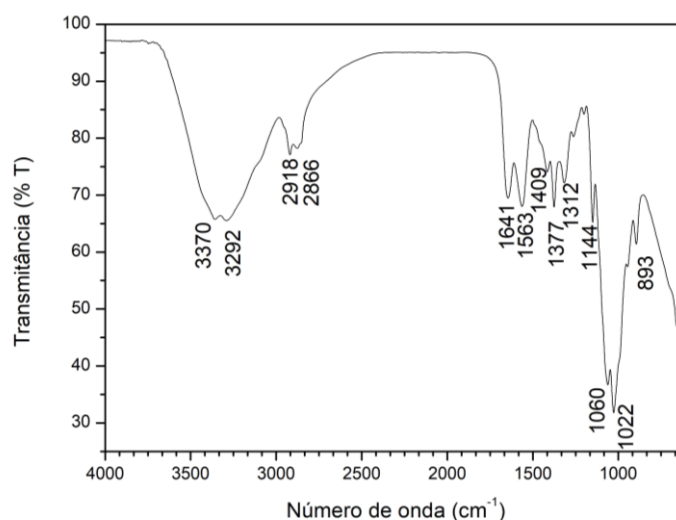
A análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para observar os grupos funcionais presentes nos materiais plásticos. O espectro da amostra foi obtido através de um equipamento Frontier FT-IR PerkinElmer, localizado no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, no Rio de Janeiro, utilizando ATR com uma resolução de 4 cm⁻¹, em uma faixa de 600 a 4000 cm⁻¹. Os resultados obtidos foram em média de 20 varreduras.

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada para verificar a decomposição térmica do material. O teste foi realizado em um equipamento STA6000 da PerkinElmer, localizado no Laboratório de Biopolímeros e Sensores (LaBioS), com taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura entre 30 °C e 700 °C, sob atmosfera de N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o espectro de FTIR dos microplásticos usados neste trabalho. É possível observar bandas centradas em 3370 e 3292 cm^{-1} relacionadas às vibrações de estiramento das ligações O-H e N-H; 2918 e 2866 cm^{-1} para as vibrações de alongamento C-H do surfactante e do polímero; 1641 e 1563 cm^{-1} referentes às ligações N-H de aminas presentes na cadeia polimérica; 1409 cm^{-1} para as deformações assimétricas da ligação C-H do CTAB e da quitosana; 1377 e 1312 cm^{-1} para as amidas, indicando a presença de unidades acetiladas; 1144 e 1060 cm^{-1} relacionadas ao alongamento assimétrico da ligação C-O-C da ligação glicosídica (28–30).

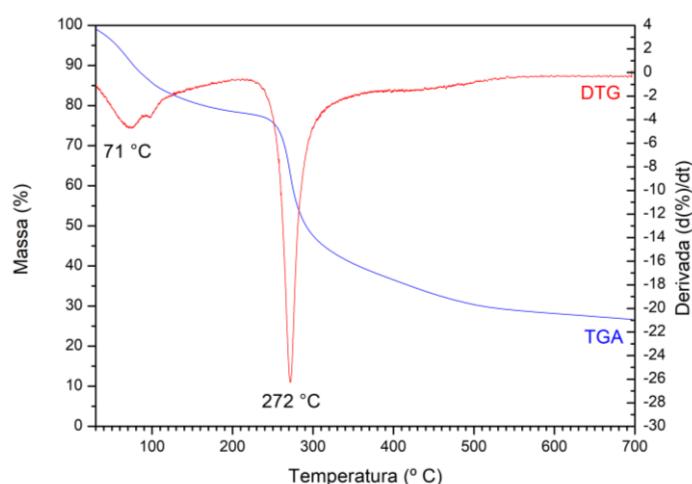
Figura 1. FTIR dos microplásticos de quitosana com CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados de TGA (Figura 2) permitiram verificar a decomposição térmica dos microplásticos. Por meio da Termogravimetria Derivativa (DTG), é possível observar dois fenômenos de degradação térmica. O primeiro em 71 °C está relacionado com a evaporação da água adsorvida por interações intermoleculares do tipo ligação hidrogênio; e o segundo em 272 °C, que é referente degradação da quitosana, ocorrendo pela clivagem das ligações glicosídicas e a decomposição das aminas e grupos oxigenados presentes na cadeia (12,16,21,25,29).

Figura 2. TGA dos microplásticos de quitosana com CTAB.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para as análises espectroscópicas no UV-Vis, foram preparadas nove soluções de MO com diferentes concentrações, com valores próximos da concentração que foi usada no teste. Isto permitiu a elaboração de uma curva de calibração com as absorvâncias de cada solução (Figura 3). Com estes resultados foi possível obter a equação da reta, que permite a relação das absorvâncias das soluções de MO com suas respectivas concentrações, podendo ser usada para estimar os valores de concentração a partir das absorvâncias obtidas no teste.

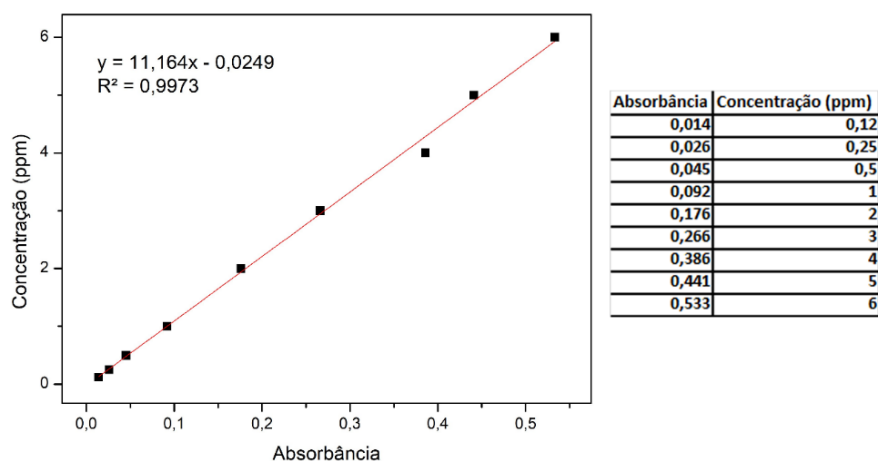
A solução de MO 4 ppm apresentou uma absorvância equivalente a 0,386. Com os dados expostos na Tabela 1, é possível observar a redução da absorvância na solução de MO usada no teste. Com as absorvâncias encontradas e a equação obtida pela curva de calibração, foi possível calcular a concentração de MO.

Com os valores de concentração encontrados, o percentual de remoção (%RE) foi calculado de acordo com a equação abaixo (A), onde C_o é a concentração inicial de MO usada no teste e C_f é a concentração final. Foi obtido um %RE equivalente a 98 % após 24 h. A Figura 4 apresenta os tubos com as soluções de MO e os plásticos usados neste estudo, evidenciando a remoção do contaminante do meio aquoso.

$$\%RE = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100$$

(A)

Figura 3. Curva de calibração no UV-Vis para o MO



Fonte: Elaborado pelo autor

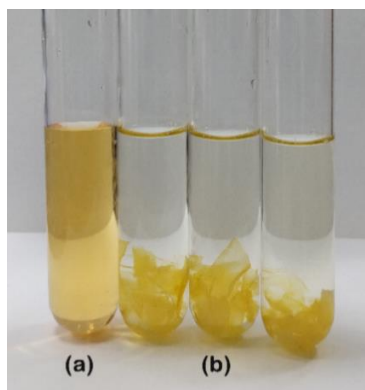
Tabela 1. Absorbâncias obtidas e concentrações calculadas

Tempo (h)	Absorbância	Concentração (ppm)	Percentual de remoção (%RE)
1	0,325	3,60	64,00
2	0,088	0,95	90,46
3	0,054	0,57	94,26
4	0,040	0,42	95,82
24	0,012	0,11	98,91

O alaranjado de metila é um corante orgânico, que ao sofrer dissociação iônica em água apresenta uma estrutura aniônica, representada pelo grupo sulfonato. Quando a quitosana é solubilizada em ácido acético, seus grupos amino são protonados, apresentando carga positiva. Estes grupos funcionais protonados interagem com os sulfonatos do corante, por atração eletrostática, removendo-o do meio aquoso. A modificação da quitosana com o brometo de cetiltrimetilamônio resultou no aumento da capacidade de adsorção do material, sendo possível devido à presença do grupo amino carregado positivamente na

cabeça polar deste tensoativo. Estes sítios catiônicos também interagem com os grupos aniônicos do corante orgânico, melhorando a interação do compósito polimérico com o alaranjado de metila (20,25–27).

Figura 4. Solução de MO 4 ppm (a), soluções de MO com microplásticos de quitosana com CTAB (b)



Fonte: Elaborado pelo autor

CONCLUSÃO

Com base nos dados coletados, este trabalho destacou eficazmente o potencial dos microplásticos à base de quitosana incorporados com CTAB no avanço da remoção de alaranjado de metila de soluções aquosas. O material exibiu eficiência notável, atingindo uma taxa de remoção de 98% do corante orgânico em um intervalo de 24 h. Além disso, a caracterização do material confirmou a estrutura molecular das cadeias poliméricas e as temperaturas de degradação do material plástico. Coletivamente, esses dados elucidam as capacidades adsorventes da quitosana para tratamento de água.

AGRADECIMENTOS

Às seguintes agências de financiamento pelo seu generoso apoio e bolsas de estudo: Agência Nacional de Petróleo (PRH 16.1), Conselho Nacional de

Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 440090/2022-9 BRICS, 302508/2022-8 PQ-1D, 446377/2023-6 SiBEN, 402901/2023-1 Universal, 441135/2023-4&201304/2024-4 CoopInternacional), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Finance Code 001), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ E-26/210.800/2021 Energia, E-26/211.122/2021 COVID, E-26/210.511/2021 ConBraPA2022, E-26/201.154/2021 CNE, E-26/210.080/2023 Thematic, E-26/210.806/2023 ConBraPA2024, E-26/210.267/2023 SiBEN, E-26/210.080/2023 Microplásticos), e REPSOL IMA 25485.

REFERÊNCIAS

1. IWUOZOR, K. O.; IGHALO, J. O.; EMENIKE, E. C.; OGUNFOWORA, L. A.; IGWEGBE, C. A. Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v. 4, p. 100179, 2021. doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100179
2. HANAFI, M. F.; SAPAWE, N. A review on the water problem associated with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings*, v. 31, p. A141–A150, 2020. doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258
3. LUQUE, P. A.; GARRAFA-GÁLVEZ, H. E.; NAVA, O.; OLIVAS, A.; MARTÍNEZ-ROSAS, M. E.; VILCHIS-NESTOR, A. R.; et al. Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using Citrus × paradisi synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles. *Ceramics International*, v. 47, n. 17, p. 23861–23874, 2021. doi.org/ 10.1016/j.ceramint.2021.05.094
4. JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ADAM, S. H.; RAHIM, N. D.; AZIZ, M. A. A.; HAIROM, N. H. H.; et al. Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, n. 1–3, p. 755–762, 2010. doi.org/ 10.1016/j.jhazmat.2010.05.078
5. SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011. doi.org/ 10.1016/j.desal.2011.07.019
6. YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172–184, 2014. doi.org/ 10.1016/j.cis.2014.04.002

7. KHARAZI, P.; RAHIMI, R.; RABBANI, M. Copper ferrite-polyaniline nanocomposite: Structural, thermal, magnetic and dye adsorption properties. *Solid State Sciences*, v. 93, p. 95–100, 2019. doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.05.007
8. SAHA, T. K.; BHOUMIK, N. C.; KARMAKER, S.; AHMED, M. G.; ICHIKAWA, H.; FUKUMORI, Y. Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution. *JWARP*, v. 2, n. 10, p. 898–906, 2010. doi.org/10.4236/jwarp.2010.210107
9. ZHAI, L.; BAI, Z.; ZHU, Y.; WANG, B.; LUO, W. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 26, n. 3, p. 657–666, 2018. doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.015
10. CHAMY, R. (Org.). *Biodegradation - Life of Science* [Internet]. InTech, 2013. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science>.
11. CHANDRA, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 23, n. 7, p. 1273–1335, 1998. doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00007-5
12. RÊGO, T. V.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 411, p. 27–33, 2013. doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.051
13. RODRÍGUEZ-NÚÑEZ, J. R.; MADERA-SANTANA, T. J.; SÁNCHEZ-MACHADO, D. I.; LÓPEZ-CERVANTES, J.; SOTO VALDEZ, H. Chitosan/hydrophilic plasticizer-based films: Preparation, physicochemical and antimicrobial properties. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 22, n. 1, p. 41–51, 2014. doi.org/10.1007/s10924-013-0621-z
14. SARFRAZ, M. H.; HAYAT, S.; SIDDIQUE, M. H.; ASLAM, B.; ASHRAF, A.; SAQALEIN, M.; et al. Chitosan based coatings and films: A perspective on antimicrobial, antioxidant, and intelligent food packaging. *Progress in Organic Coatings*, v. 188, p. 108235, 2024. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108235
15. NADY, N.; KANDIL, S. Novel blend for producing porous chitosan-based films suitable for biomedical applications. *Membranes*, v. 8, n. 1, p. 2, 2018. doi.org/10.3390/membranes8010002
16. MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 23, n. 4, p. 470–477, 2015. doi.org/10.1007/s10924-015-0730-y
17. DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous

- solutions by adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 214, p. 8–16, 2013. doi.org/ 10.1016/j.cej.2012.10.027
18. MUXIKA, A.; ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; DE LA CABA, K. Chitosan as a bioactive polymer: Processing, properties and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 105, p. 1358–1368, dezembro de 2017. doi.org/ 10.1016/j.ijbiomac.2017.07.087
 19. ISSAHAKU, I.; TETTEH, I. K.; TETTEH, A. Y. Chitosan and chitosan derivatives: Recent advancements in production and applications in environmental remediation. *Environmental Advances*, v. 11, p. 100351, 2023. doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100351
 20. HUANG, R.; LIU, Q.; HUO, J.; YANG, B. Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, n. 1, p. 24–32, 2017. doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.017
 21. ILYAS, R.; AISYAH, H.; NORDIN, A.; NGADI, N.; ZUHRI, M.; ASYRAF, M.; et al. Natural-fiber-reinforced chitosan, chitosan blends and their nanocomposites for various advanced applications. *Polymers*, v. 14, n. 5, p. 874, 2022. doi.org/ 10.3390/polym14050874
 22. KUO, S. M.; NIU, G. C.; CHANG, S. J.; KUO, C. H.; BAIR, M. S. A one-step method for fabricating chitosan microspheres. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 94, n. 5, p. 2150–2157, 2004. doi.org/10.1002/app.21131
 23. BOGGIONE, M. J.; MAHL, C. R. A.; BEPPU, M. M.; FARRUGGIA, B. Synthesis and characterization of chitosan membranes functionalized with amino acids and copper for adsorption of endoglucanase. *Powder Technology*, v. 315, p. 250–257, 2017. doi.org/ 10.1016/j.powtec.2017.04.014
 24. VEDULA, S. S.; YADAV, G. D. Chitosan-based membranes preparation and applications: Challenges and opportunities. *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 98, n. 2, p. 100017, 2021.
 25. HUSSAIN, S.; KAMRAN, M.; KHAN, S. A.; SHAHEEN, K.; SHAH, Z.; SUO, H.; et al. Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 168, p. 383–394, 2021. doi.org/10.1016/j.ijbics.2021.100017.
 26. LAFI, R.; HAFIANE, A. Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 58, p. 424–433, 2016. doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.035
 27. ASRANUDIN; PURNOMO, A. S.; PRASETYOKO, D.; BAHRUJI, H.; HOLILAH. Single-step synthesis and modification of CTAB-hectorite for efficient adsorption of methyl orange dye. *Materials Chemistry and Physics*, v. 291, p. 126749, 2022. doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126749

28. OLIVEIRA, A. C. S.; UGUCIONI, J. C.; BORGES, S. V. Effect of glutaraldehyde/glycerol ratios on the properties of chitosan films. *Journal of Food Process Preservation*, v. 45, n. 1, 2021. doi.org/10.1111/jfpp.15060
29. MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; BOURAKHOUDAR, M. Kinetics and mechanism of the thermal degradation of biopolymers chitin and chitosan using thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 130, p. 1–9, 2016. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.016
30. DE ARAÚJO, M.; BARBOSA, R.; FOOK, M.; CANEDO, E.; SILVA, S.; MEDEIROS, E.; et al. HDPE/chitosan blends modified with organobentonite synthesized with quaternary ammonium salt impregnated chitosan. *Materials*, v. 11, n. 2, p. 291, 13 de fevereiro de 2018. doi.org/10.3390/ma11020291.

USE OF BIODEGRADABLE MICROPLASTICS IN THE REMOVAL OF ORGANIC CONTAMINANTS

ABSTRACT

Organic dyes are toxic and carcinogenic substances. Their improper release is harmful to the environment. Among these organic contaminants, methyl orange (MO), an anionic azo dye, stands out. Chitosan is a promising material for dye adsorption. The preparation of chitosan films via the solvent evaporation technique allows for the production of plastics that can remove methyl orange from aqueous environments. The incorporation of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) into these films may enhance the adsorption capacity of chitosan. This study aimed to evaluate the removal of methyl orange from aqueous solutions using chitosan-based microplastics modified with CTAB. The results demonstrated a removal capacity of MO of up to 98%, indicating that these microplastics could be considered promising materials for the removal of organic dyes.

Keywords: microplastics, chitosan, dye, adsorption.