

CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE SINTETIZADO A PARTIR DA κ -CARRAGENINA PARA ADSORÇÃO DE SUBSTÂNCIAS TÓXICAS

Ana Clara Ribeiro Aranha¹, Amanda Vargas dos Passos¹, Joyce de Almeida Carminati¹, Lucas Destefani Paquini², Demetrius Profeti¹, Luciene Paula Roberto Profeti¹.

¹Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, anaclaraaranha@gmail.com, amandavargas516@gmail.com, joyceacarminati@gmail.com, demetrius.profeti@ufes.br, luciene.profeti@ufes.br.

²Universidade Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, lucas.paquini@usp.br.

Resumo

A crescente poluição urbana intensifica a necessidade de reutilização dos recursos naturais, especialmente da água, essencial para várias indústrias. As águas residuais industriais contêm diversos poluentes que precisam ser removidos para minimizar os impactos ambientais. Este trabalho visou estudar a produção e caracterização da utilização de um bioissorvente produzido a partir de biomassa para tratar efluentes contaminados com substâncias tóxicas em estudos futuros. A κ -Carragenina, um polissacarídeo extraído da alga marinha *Kappaphycus alvarezii*, é um material adequado para este fim devido às suas propriedades. Para isso, o bioissorvente preparado foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e determinação do pH no ponto de carga zero. Essas técnicas permitiram investigar desde a composição elementar até a microestrutura do material. Os resultados mostraram que κ -Carragenina, que é amplamente utilizada na indústria alimentícia, possui potencial para novas aplicações devido às suas propriedades químicas e físicas.

Palavras-chave: Kappa-carragenina. Caracterização. Bioissorvente.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Introdução

A água é um recurso utilizado para o consumo humano, sendo indispensável para a agricultura, a agroindústria, a indústria farmacêutica, indústria têxtil e quase todas as indústrias alimentares. As águas residuais das atividades industriais apresentam uma diversidade de poluentes, que devem ser removidos de forma adequada, a fim de minimizar seu grande impacto ambiental. Dentre os principais contaminantes presentes nas águas residuais, destacam-se os corantes que são poluentes orgânicos de difícil remoção. Entende-se então a importância da busca por um tratamento nas soluções aquosas que permita sua reutilização e descarte seguro nos recursos hídricos (Kumar *et al.*, 2022; Ribas e Silva, 2023).

Para atender a essa demanda, existem métodos de tratamento de águas residuais, como troca iônica, processo de separação por membrana, fotocatalise heterogênea, eletroprecipitação e processos oxidativos avançados (POAs). No entanto, estes métodos apresentam desvantagens, como a remoção incompleta do poluente, elevada geração de lodo e alto custo. Assim, estudos de adsorção para a produção de bioissorventes e a sua caracterização são considerados uma boa alternativa para remoção de contaminantes presentes na água. Na adsorção, ocorre uma transferência de fases, em que uma substância presente na fase líquida ou gasosa, chamada adsorvato, fica retida na superfície de um sólido, chamado adsorvente (Guimarães *et al.*, 2021; Ribas e Silva, 2023).

Dentre as matérias-primas utilizadas para a produção de adsorventes, a biomassa destaca-se por ter origem em plantas, resíduos agrícolas e industriais, e biopolímeros, os quais são abundantes, de baixo custo e baixo potencial poluente. Entre os biopolímeros, a κ -Carragenina, que é um polissacarídeo sulfatado extraído de algas marinhas, como a *Kappaphycus alvarezii*, tem sido aplicada para esta finalidade (Mahdavinia *et al.*, 2013; Kumar *et al.*, 2022).

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Os estudos realizados até o momento acerca do uso da κ -Carragenina como adsorvente têm mostrado resultados promissores. Mahdavinia *et al.* (2013), prepararam grânulos de Carragenina para verificar a adsorção com corante Violeta Cristal em água, obtendo, através de testes de adsorção e dados modelados, capacidade máxima de adsorção de 52 mg/g e 44 mg/g do corante em grânulos hidratados e secos, respectivamente. Kumar *et al.* (2022) investigou o bioadsorvente modificado por ultrassom de potência altamente eficiente usando algas marinhas, com metodologia de superfície de resposta (RSM) e rede neural artificial (RNA) aplicadas para modelar e otimizar a remoção de corante Azul de Metileno, e obteve capacidade máxima de adsorção, através do modelo isotérmico de Langmuir, de 1.095,29 mg/g.

Dentro desta perspectiva, procurou-se sintetizar e caracterizar a κ -Carragenina para futuramente avaliar a capacidade de adsorção de substâncias tóxicas que sejam compatíveis com as características encontradas no material.

Metodologia

Para síntese do material bioadsorvente de κ -Carragenina, realizou-se um procedimento adaptado dos estudos de Madkhali *et al.* (2024) e de Mahdavinia *et al.* (2013), baseado por testes preliminares de síntese. Assim, preparou-se uma solução de cloreto de potássio (KCl) a 1 mol L⁻¹ e uma solução de κ -Carragenina. Com auxílio de uma pipeta de vidro, a solução de carragenina foi gotejada na solução de KCl, para que se formassem grânulos. De acordo com Komisarska *et al.* (2024), a Kappa-carragenina forma géis firmes na presença de íons de potássio, por esse motivo utilizou-se cloreto de potássio na síntese. Deste modo, a solução com os grânulos permaneceu em repouso, foi filtrada e os grânulos foram coletados. Em seguida, ocorreu a secagem e a pesagem do material.

As características do material produzido foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pelo método de Reflectância Total Atenuada (ATR), através de um equipamento Bruker Tensor 27, em intervalo de 4000 a 600 cm⁻¹, com acúmulo de 32 varreduras espectrais e resolução de 4 cm⁻¹.

Com o objetivo de observar as características texturais do material bioadsorvente, uma amostra do material foi analisada através de imagens obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JSM-IT200 com tensão de 10 kV, utilizando um tratamento preliminar de metalizar com ouro a amostra, o que permitiu conhecer os aspectos morfológicos. O revestimento da amostra com ouro teve como objetivo aumentar a condutividade da mesma para melhorar a qualidade da análise.

O estudo do pH no Ponto de Carga Zero foi conduzido baseado por metodologia adaptada de Regalbutto e Robles (2004), onde foram preparadas 10 soluções utilizando solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L⁻¹ para controlar a força iônica do meio e o pH ajustado em pHmetro para valores de 2,0 a 12,0 com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹ e ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹. Em cada solução se adicionou 0,1000 gramas do material adsorvente preparado, e estas foram colocadas em repouso por 24 horas. Após, realizou-se a separação do material da solução e uma nova aferição do pH das soluções foi realizada. Em seguida, obteve-se um gráfico de ΔpH versus pH final, onde se determinou o pH_{PCZ}.

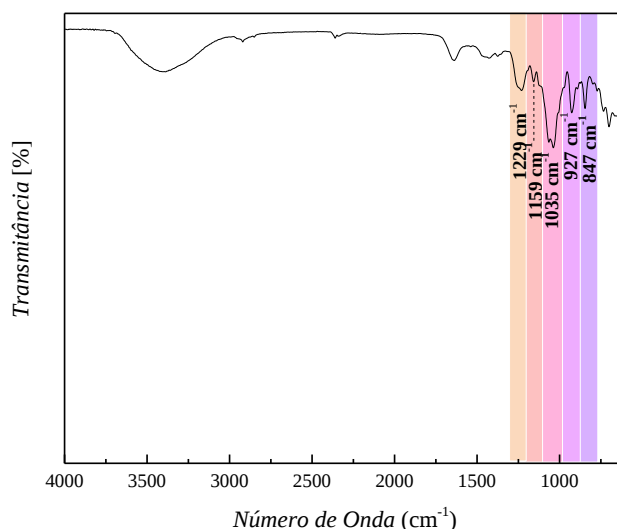
Resultados

O procedimento de síntese realizado resultou em grânulos arredondados e rígidos, com uma coloração levemente amarelada, que se sedimentaram após um período de repouso na solução de cloreto de potássio. Após o processo de filtração, secagem e pesagem, os grânulos reduziram de volume e totalizaram um peso de 1,592 g.

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos à temperatura ambiente em intervalo de 4000 a 600 cm⁻¹, como mencionado na seção metodológica. A Figura 1 mostra o espectro de FTIR do material bioadsorvente de carragenina produzido.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

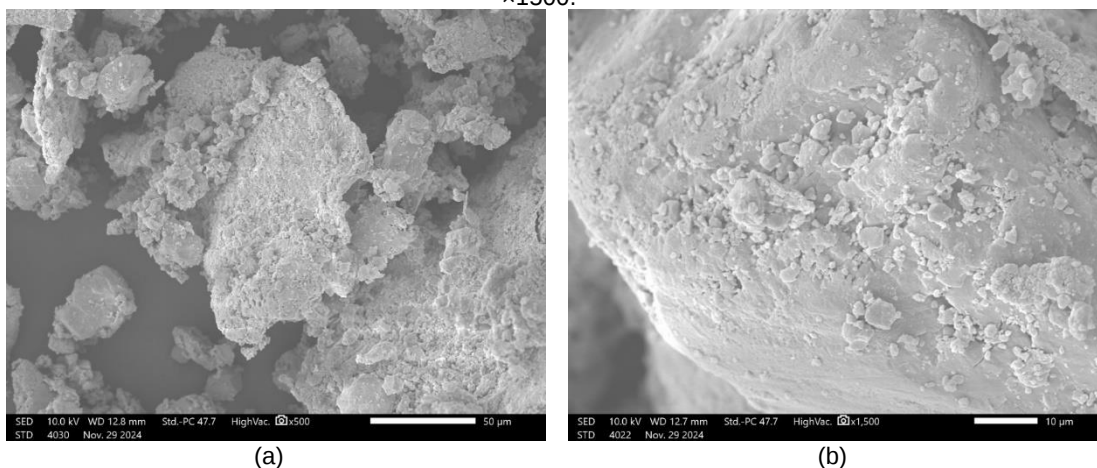
Figura 1 – Espectro FTIR do biossorbente de κ -carragenina.



Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

O revestimento da amostra com ouro teve como objetivo aumentar a condutividade da mesma para melhorar a qualidade da análise no Microscópio Eletrônico de Varredura. As propriedades morfológicas da superfície do biossorbente de κ -carragenina podem ser vistas pelas micrografias de MEV (Figura 2), que mostram cavidades e pouca porosidade em sua estrutura, ainda possibilitando a usabilidade do produto para fins de adsorção.

Figura 2 – Micrografias de MEV do biossorbente de κ -carragenina, em magnificações de (a) $\times 500$ e (b) $\times 1500$.

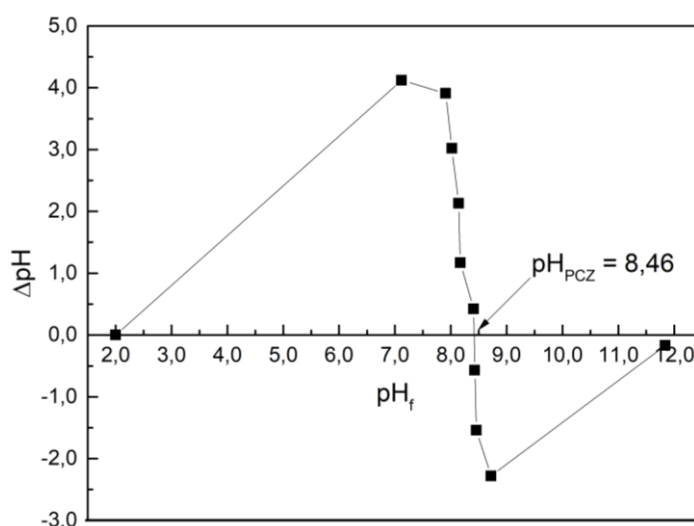


Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

Na Figura 3, observa-se a variação do pH em função do pH inicial, permitindo a identificação do pH_{PCZ} como o ponto onde $\Delta\text{pH} = 0$.

Figura 3 – Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) do biossorbente de κ -carragenina.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO



Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

Discussão

De acordo com os estudos descritos na literatura (Komisarska *et al.*, 2024) a κ -carragenina formou géis consistentes na presença de íons de potássio. As carrageninas são um grupo de polissacarídeos complexos que possuem diferentes tipos e estruturas dependendo da espécie. Consistem em um polímero composto de unidades de dissacarídeos repetidas, sulfatos e resíduos de galactose, que influenciam sua funcionalidade. Porém, a estrutura exata pode variar dependendo do seu tipo (kappa, iota ou lambda) e do grau de sulfatação (Lin *et al.*, 2022).

A κ -carragenina utilizada nessa pesquisa é composta de ésteres sulfatados, copolímeros de galactose e 3,6-anidrogactose, ligadas por ligações β -(1 $\rightarrow$ 3)- ou β -(1 $\rightarrow$ 4)-glicosídicas (Brasil, 2019). Na Figura 1, observou-se a presença de bandas de absorção características dos ésteres sulfatos em 1229 cm⁻¹, além de bandas atribuídas às ligações glicosídicas e vibrações de alongamento do anel de piranose (comum a todos os polissacarídeos) em 1035 cm⁻¹ e 1159 cm⁻¹. Nas regiões de 927 cm⁻¹ do espectro foram identificados os grupos de 3,6-anidrogactose, e em 847 cm⁻¹ a posição do sulfato no carbono 4 do anel da galactose. O grau de sulfatação é determinado com base nos resíduos de carbono 4 e 6 na composição da 3,6-anidrogactose, o que comprovou as características próprias da κ -carragenina (Gomez-Ordóñez e Rupéres, 2011; Komisarska *et al.*, 2024; Şen e Erboz, 2010; Webber *et al.*, 2012). Isto possibilitou a conclusão da existência da maioria dos grupos funcionais próprios da molécula do polissacarídeo mesmo após a síntese de preparação do material biossorvente.

A literatura recente mostra, através de análises morfológicas, a κ -carragenina como um bom candidato para o tratamento de águas residuais (Kumar *et al.*, 2022; Madkhali *et al.*, 2024; Liew *et al.*, 2017; Rege *et al.*, 2018). Além disso, a reticulação dos grânulos com íons potássio (K⁺) exibiu uma superfície de rede parcialmente polimérica em concordância com o estudo de Mizushima *et al.* (2021).

O estudo do Ponto de Carga Zero foi fundamental para avaliar em quais faixas de pH uma substância melhor se adsorve ao material de acordo com o pH da solução. O pH_{PZ} encontrado foi 8,46 conforme apresentado na Figura 3, nesse ponto a superfície do adsorvente possui carga líquida nula, ou seja, as cargas negativas são iguais às positivas. Quando o pH da solução do adsorvato for maior que 8,46, a superfície do material tem carga líquida negativa, e quando for menor, o adsorvente terá superfície com carga positiva (Pereira *et al.*, 2021; Hassan *et al.*, 2023).

A alteração no pH da solução modifica o grau de ionização do corante e pode modificar a carga nos sítios ativos da superfície do adsorvente. Como exemplo de substância tóxica a ser adsorvida, o corante azul de metileno em solução aquosa, pode estar presente em forma catiônica ao se utilizar um pH acima do valor do pH_{PZ} do material. Esta molécula encontra-se mais dissociada, sendo mais favoráveis às atrações eletrostáticas com as espécies que compõem o biossorvente, devido a formação da carga líquida negativa na superfície do material (Guimarães *et al.*, 2021).

Conclusão

Este trabalho trata-se de uma pesquisa de síntese e caracterização do bioissorvente produzido a partir do biopolímero κ -carragenina, para que através do estudo das características do material o mesmo possa ser avaliado futuramente em experimentos de adsorção de substâncias tóxicas, como o corante azul de metileno, poluente encontrado em efluentes e resíduo industrial.

Concluiu-se que o material apresenta boas características para o estudo da sua capacidade de adsorção, como a presença de grupos funcionais e porosidade superficial. O aparecimento dos grupos de 3,6-anidrogactose na região 927 cm^{-1} e da posição do sulfato no carbono 4 do anel da gactose em 847 cm^{-1} , possibilitou identificar a Carragenina como o tipo Kappa pelo grau de sulfatação da mesma. Isso constatou maiores possibilidades de interação no material, o que favorece a adsorção com substâncias contaminantes. O estudo do pH no Ponto de Carga Zero, permitiu inferir sobre natureza de superfície do material que desempenha um papel crucial em suas propriedades de adsorção.

Referências

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Farmacopeia brasileira. 6. ed. Brasília: ANVISA, v. 2, 2019.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; RUPÉREZ, P. FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 6, p. 1514–1520, 2011.

GUIMARÃES, B. Q.; BETIM, F. S.; SANTANA, Í. L.; PEREIRA, A. V.; BRESSIANI, T. S. C.; SIQUEIRA, B. M. M.; LELIS, M. de F. F.; MOURA, P. R. G. Bioissorventes utilizados na remoção do corante azul de metileno em soluções aquosas: uma proposta de ensino em química ambiental. **Revista Virtual de Química**, Vitória, p. 154–166, 2021. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210117>. Acesso em: 10 fev. 2025.

HASSAN, A. F.; MUSTAFA, A. A.; ESMAIL, G.; AWAD, A. M. Adsorption and Photo-Fenton degradation of methylene blue using nanomagnetite/potassium carrageenan bio-composite beads. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 48, p. 353–373, 2023.

KOMISARSKA, P.; PINYOSINWAT, A.; SALEEM, M.; SZCZUKO, M. Carrageenan as a potential factor of inflammatory bowel diseases. **Nutrients**, v. 16, n. 9, p. 1367, 2024.

KUMAR, S.; MANOKAR, S. N.; THIRUNAVOOKARASU, N.; NIVETHITHA, V.; NIDHUSRI, T. N.; NIRANJANA, T.; SUNIL, C. K.; VIGNESH, S.; ANANDHARAJ, A.; RAWSON, A. Characterization of power ultrasound modified Kappaphycus alvarezii biosorbent and its modeling by artificial neural networks. **Water, Air, & Soil Pollution**, p. 233–234, 2022.

LIEW, J. W. Y.; LOH, K. S.; AHMAD, A.; LIM, K. L.; WAN DAUD, W. R. W. Synthesis and characterization of modified κ -carrageenan for enhanced proton conductivity as polymer electrolyte membrane. **PLOS ONE**, v. 12, n. 9, p. e0185313, 2017.

LIN, J.; JIAO, G.; KERMANSHAHI-POUR, A. Algal polysaccharides-based hydrogels: extraction, synthesis, characterization, and applications. **Marine Drugs**, v. 20, n. 5, p. 306, 2022.

MAHDAVINIA, G. R.; BAZMIZEYNABAD, F.; SEYYEDI, B. Kappa-carrageenan beads as new adsorbent to remove crystal violet dye from water: adsorption kinetics and isotherm. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–11, 2013.

MADKHALI, M. M. M.; GHUBAYRA, R.; ALAGHAZ, A. N. M. A.; HASSAN, A. F.; BRAISH, A. G. Fabrication of thiosemicarbazide-modified biochar/carrageenan composite beads based on Eichhornia

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

crassipes for effective removal of Pb (II) from aqueous medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 281, p. 136451, 2024.

MIZUSHIMA, T.; NAKAYAMA, R.; IMAI, M.; NAMIKI, N. Development of multi-cellular gel droplets using κ -carrageenan composited alginate for controlled release of hydrophobic components. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 2986–2992, 2021.

PEREIRA, A. V.; GUIMARÃES, B. Q.; SIQUEIRA, B. M. M.; LORENZINI, L.; FERREIRA, S. A. D.; LELIS, M. de F. F.; MOURA, P. R. G. Produção de sais de ferro e adsorventes a partir de rejeito de mineração em uma abordagem educacional. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 2, p. 167–178, 2021.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. Chicago: University of Illinois, 2004.

REGE, A.; PREIBISCH, I.; SCHESTAKOW, M.; GANESAN, K.; GURIKOV, P.; MILOW, B.; SMIRNOVA, I.; ITSKOV, M. Correlating synthesis parameters to morphological entities: predictive modeling of biopolymer aerogels. **Materials**, v. 11, n. 9, p. 1670, 2018.

RIBAS, F. B. T.; SILVA, W. L. Biossorção: uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, p. e13212, 2023.

ŞEN, M.; ERBOZ, E. N. Determination of critical gelation conditions of κ -carrageenan by viscosimetric and FT-IR analyses. **Food Research International**, v. 43, n. 5, p. 1361–1364, 2010.

WEBBER, V.; PEREIRA, K. T.; NUNES, E. G.; OLIVEIRA, W. P.; FRANCO, C. M. L. Optimization of the extraction of carrageenan from *Kappaphycus alvarezii* using response surface methodology. **Food Science and Technology**, v. 32, p. 812–818, 2012.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro essencial e ao CCENS da UFES pela infraestrutura e suporte durante esta pesquisa.