



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZO-CORANTES POR FILMES DE QUITOSANA

CAETANO*¹, C. M. B.; LOPES**¹, A. C.; RÊGO², T. V.; DOTTO³, G. L.; PINTO*⁴, L. A. A.

¹Aluno do EQA/FURG ²Mestrando do PPG-ECA/FURG ³Professor DEQ/UFSM ⁴Professor do PPG-ECA/FURG

Escola de Química e Alimentos - Universidade Federal de Rio Grande
Endereço – FURG, Rua Eng. Alfredo Huch, 475, 96203-900, Rio Grande, RS, CEP. 96201-900, RS,
email: dqmpinto@furg.br

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Maria
Endereço – UFSM, Av. Roraima, 1000, Santa Maria, RS, 97105-900.

RESUMO - O objetivo deste trabalho foi estudar as isotermas de adsorção dos corantes, amaranto e tartrazina por filmes de quitosana. Os filmes foram preparados pela técnica casting e caracterizados. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: concentração inicial de corante na faixa de 50-300 mg L⁻¹, concentração inicial de filme de 100 mg L⁻¹, pH 2, sendo verificado o efeito da temperatura (298-328 K). Para avaliar as curvas de equilíbrio foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Os filmes de quitosana apresentaram espessura inicial de 62±3 µm, tensão de ruptura de 29,7±0,7 MPa e alongamento de 14,1±2,3%. Para ambos os corantes o aumento da temperatura afetou negativamente a capacidade de adsorção. O modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados experimentais. Os valores de k_L e q_m aumentaram com a diminuição da temperatura, mostrando que a adsorção foi favorecida à 298 K. Foi verificado que as capacidades máximas de adsorção aumentaram com a diminuição da temperatura, alcançando valores máximos de 494,1 e 480,0 mg g⁻¹ para os corantes amaranto e tartrazina, respectivamente.

Palavras chave: amaranto, Langmuir, tartrazina.

INTRODUÇÃO

Estima-se que existam no mundo entre corantes sintéticos e pigmentos, aproximadamente 10000 tipos (Mahmoodi *et al.*, 2008). No Brasil segundo ANVISA (1978), onze são os corantes permitidos para alimentos entre estes, temos o amaranto e o amarelo tartrazina pertencentes à classe dos azo compostos. Os corantes dessa classe são

considerados tóxicos e, estudos afirmam que estes podem tornar-se cancerígenos ao se reduzir em amins aromáticas pela microflora intestinal humana, além de causar outros problemas como asma, eczema e hiperatividade em crianças (Moutinho *et al.*, 2007). Outro inconveniente está no excesso de efluentes gerado durante o processamento de alimentos pelas indústrias. Estes são prejudiciais ao ambiente principalmente

*Bolsista Permanência FURG; ** Bolsista Voluntária FURG.

devido a sua toxicidade e a possível alteração do sistema aquático, logo, torna-se extremamente importante o adequado tratamento destes efluentes (Crini e Badot, 2008).

A adsorção tem se mostrado como um método alternativo para o tratamento de efluentes coloridos, principalmente quando se utilizam adsorventes de baixo custo (Gupta e Suhas, 2009). Entre os biopolímeros estudados, a quitosana apresenta-se como um material promissor para fins de adsorção (Wibowo *et al.*, 2007). A quitosana é versátil além de possuir um bom custo benefício em relação a outros biopolímeros (Crini e Badot, 2008). Entre os vários materiais a base de quitosana utilizados, os filmes apresentam destaque na adsorção de corantes principalmente devido a suas capacidades mecânicas além da sua possibilidade de separação pós-processo de adsorção (Fajardo *et al.*, 2012).

No que tange a adsorção de corantes por filmes de quitosana, ainda são necessários muitos estudos para uma melhor compreensão e entendimento do processo. O estudo das isotermas de equilíbrio é fundamental, uma vez que, sua forma auxilia no esclarecimento do tipo de mecanismo envolvido na adsorção. Além disso, os parâmetros de equilíbrio fornecem informações sobre a qualidade do adsorvente e a afinidade adsorvente-adsorbato (Blázquez *et al.*, 2010).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar as isotermas de adsorção dos corantes, amaranato e tartrazina por filmes de quitosana. Foi verificado o efeito da temperatura e os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais.

MATERIAL E MÉTODOS

Adsorbato

Os corantes foram fornecidos pela Plury Química Ltda., (Brasil) com grau de pureza de 85%. O corante amarelo tartrazina possui índice de cor de 19140, massa molar de 534,4 g mol⁻¹ e comprimento de onda de máxima absorção de 425 nm. O corante amaranato possui índice de cor de 16185, massa molar de 604,5 g mol⁻¹ e comprimento de onda de máxima absorção de 521 nm. As estruturas

químicas dos corantes amarelo tartrazina e vermelho amaranato estão apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

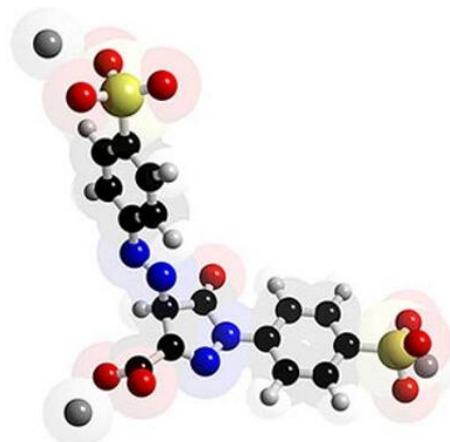


Figura 1 - Estrutura química do corante amarelo tartrazina (Fonte: www.3dchem.com).

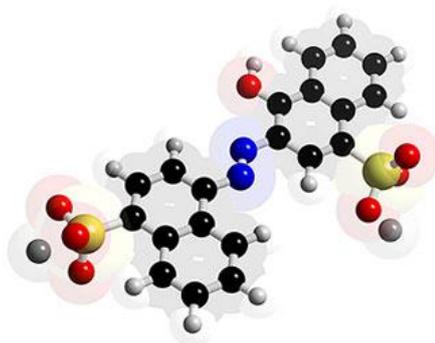


Figura 2- Estrutura química do corante amaranato (Fonte: www.3dchem.com).

Obtenção da quitosana

A quitosana foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*). Os resíduos passaram pelas etapas de lavagem, desmineralização, desproteínização, desodorização e secagem obtendo a quitina seca; após realizou-se a desacetilação com solução de hidróxido de sódio (42,1% p/v) a 130±2°C, por 90 min com agitação mecânica de 50 rpm. A quitosana obtida foi purificada de acordo com Weska *et al.*, (2007). A secagem da pasta de quitosana foi realizada de acordo com Dotto *et al.* (2011), obtendo-se um pó com 72±3 µm de diâmetro.

Preparação dos filmes

As amostras de quitosana em pó (1,5g, base seca) foram dissolvidas em 50 mL de

uma solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido acético. Após, procedeu-se agitação magnética por 24 h à temperatura ambiente. A solução filme formada foi filtrada, colocada em placas de Petri (14 cm de diâmetro) e seca a 40 °C, em estufa com circulação de ar por 48 h para a evaporação do solvente. Os filmes foram armazenados em dessecadores (Dotto *et al.*, 2013).

Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados em relação à tensão de ruptura e alongamento (ASTM, 2001), utilizando um analisador de textura (Stable Micro Systems, TA-XT-2i, Reino Unido). A espessura foi determinada utilizando-se um paquímetro digital (Stainless Hardened, 150 mm, China) com resolução de 0,001 mm.

Experimentos de equilíbrio de adsorção

Os experimentos foram realizados em batelada em um agitador termostatzado tipo Wagner (Fanem, 315 SE, Brasil) nas seguintes condições: concentração inicial de filme de 100 mg L⁻¹, pH 2 e taxa de agitação 100 rpm. As temperaturas variaram de 298, 308, 318 e 338 K e a concentração inicial variou de 50 a 300 mg L⁻¹. Alíquotas foram retiradas no equilíbrio, sendo determinada a concentração dos corantes por espectrofotometria (Quimis, 108 DRM, Brasil) à 426 e 521 nm para a tartrazina e amaranço respectivamente. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

Modelos de equilíbrio

Para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio foram aplicados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, que estão apresentados nas Equações 2 e 3, respectivamente (Crini e Badot, 2008):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Os parâmetros das isotermas foram estimados pelo ajuste das Equações 2 e 3 com os dados experimentais, utilizando regressão não linear. Foi utilizado o método de estimação Quasi-Newton. Os cálculos foram realizados com auxílio do software Statistic 7.0 (Statsoft, EUA), e qualidade dos ajustes foi mensurada de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (El-Khaiary e Malash, 2011).

RESULTADO E DISCUSSÃO

Características dos filmes

Os filmes elaborados de quitosana apresentaram tensão de ruptura de $29,7 \pm 0,7$ MPa, espessura inicial de 62 ± 3 µm e alongamento de $14,1 \pm 2,3\%$. Estes valores foram similares aos obtidos por Moura *et al.*, (2011) e Rêgo *et al.*, (2013). Os filmes de quitosana com essas propriedades são considerados adequados para aplicação na adsorção dos corantes.

Isotermas de equilíbrio

As curvas de equilíbrio de adsorção dos corantes estão apresentadas nas Figuras 3 e 4.

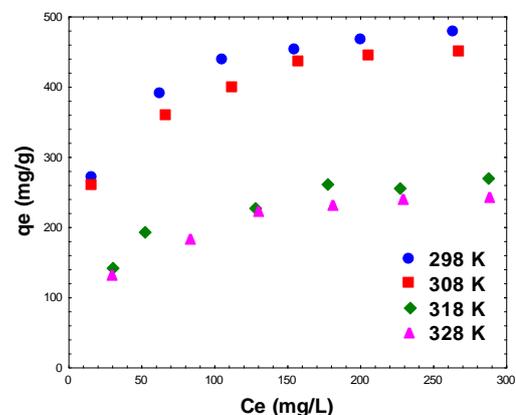


Figura 3 – Curvas de equilíbrio na adsorção do corante amaranço por filmes de quitosana.

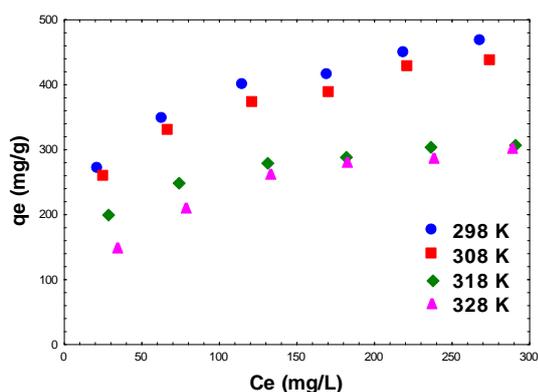


Figura 4 – Curvas de equilíbrio na adsorção do corante amarelo tartrazina por filmes de quitosana.

Nas Figuras 3 e 4 verifica-se que as isotermas são caracterizadas como sendo do tipo “L” (Giles *et al.*, 1960). Verificou-se uma etapa inicial de aumento na capacidade de adsorção, a qual indica uma boa afinidade entre o filme de quitosana e os azo corantes, seguida de um platô, que representa a máxima capacidade de saturação. Observa-se também, que com o aumento da temperatura ocorreu uma diminuição na capacidade de adsorção.

Isto é devido ao fato de que o aumento da temperatura leva a um aumento da solubilidade dos corantes aniônicos (Crini e Badot, 2008), fazendo com que estes aumentem sua preferência pela água em relação ao adsorvente.

A fim de obter mais informações em relação às isotermas, os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, e os resultados dos ajustes estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e os baixos valores do erro médio relativo ($E < 2,5\%$) apresentados na Tabela 1, demonstram que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio. Os valores do parâmetro q_m (Tabela 1) aumentaram em função da diminuição da temperatura, mostrando que a capacidade de adsorção foi favorecida a 298 K. Os valores de k_L apresentaram a mesma tendência, indicando que a afinidade dos filmes com os azo corantes foi favorecida pela diminuição da temperatura.

Tabela 1 – Parâmetros do modelo de Langmuir para a adsorção dos corantes.

T (K)	Amaranto				Tartrazina			
	k_L	q_m	R^2	EMR	k_L	q_m	R^2	EMR
298	0,072	494,1	0,9979	1,39	0,049	480,0	0,9915	1,03
308	0,066	465,7	0,9959	1,97	0,045	453,4	0,9918	1,09
318	0,031	297,2	0,9947	2,48	0,050	324,4	0,9983	1,37
328	0,028	273,5	0,9952	2,32	0,019	351,5	0,9983	1,42

Tabela 2 – Valores obtidos pelo modelo de Freundlich.

T (K)	Amaranto				Tartrazina			
	k_F	$1/n$	R^2	EMR	k_F	$1/n$	R^2	EMR
298	171,9	5,3	0,9930	2,93	140,8	4,7	0,9906	1,18
308	152,3	5,0	0,9957	1,97	129,6	4,6	0,9908	1,20
318	65,2	3,9	0,9871	4,15	110,5	5,4	0,9973	1,58
328	56,8	3,8	0,9874	3,51	52,4	3,2	0,9895	3,61

As máximas capacidades de adsorção (q_m) foram de 494,1 e 480,0 mg g^{-1} para os corantes amarantho e tartrazina, respectivamente, obtidos

a 298K (Tabela 1). A literatura mostra que o valor de q_m em sistemas de adsorção de corantes por quitosana pode variar entre 50 mg g^{-1} e 2500 mg g^{-1} (Crini e Badot, 2008). Em

vista disso pode-se afirmar que a quitosana na forma de filmes utilizada neste trabalho possui uma boa capacidade de adsorção.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram estudadas as isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes amarantho e tartrazina, utilizando filmes de quitosana como adsorvente. Os resultados mostraram que a diminuição da temperatura da temperatura favoreceu a adsorção, e as isotermas foram caracterizadas como do tipo “L”. O modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados experimentais. Os valores de q_m aumentaram com a diminuição da temperatura, alcançando valores máximos de 494,1 e 480,0 mg g⁻¹ para os corantes amarantho e tartrazina, respectivamente, a 298 K.

NOMENCLATURA

[C ₀]	Concentração inicial de corante	[mg L ⁻¹]
[EMR]	Erro médio relativo	[%]
[m]	Massa de adsorvente	[g]
[V]	Volume de solução	[L]
[q _e]	Capacidade de adsorção no equilíbrio	[mg L ⁻¹]
[q _m]	Capacidade de adsorção máxima	[mg L ⁻¹]
[C _e]	Concentração no equilíbrio	[mg L ⁻¹]
[k _L]	Constante de Langmuir	[L mg ⁻¹]
[k _F]	Constante de Freundlich	[(mg g ⁻¹)/(m L ⁻¹)]
R ²	Coef. de determinação	
[1/n]	Fator de heterogeneidade	[mg L ⁻¹]

REFERÊNCIAS

- ASTM (2001) Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Designation D882. In Annual Book of American Standard Testing Methods (pp. 162-170). Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- BLÁZQUEZ, G., CALERO, M., HERNÁNZ, F., TENORIO, G., MARTÍN-LARA, M. A. (2010), Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chemical Engineering Journal*, 160, 615-622.
- BRASIL. ANVISA. (1978), Resolução CNNPA n° 44 de 1978. DOU de 28/04/1978- Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>.
- CHEMISTRY, STRUCTURES & 3D MOLECULES @ 3Dchem.com – Home. Disponível em <http://www.3dchem.com>.
- CRINI, G., BADOT, P. M. (2008), Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- DOTTO, G. L., MOURA, J. M., CADAVAL, T. R. S., PINTO, L. A. A. (2013), Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 214, 8-16.
- DOTTO, G. L., SOUZA, V. C., MOURA, J. M., MOURA, C. M., PINTO, L. A. A. (2011), Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. *Drying Technology*, 29, 1784-1791.
- FAJARDO, A. R., LOPES, L. C., RUBIRA, A. F., MUNIZ, E. C. (2012), Development and application of chitosan/poly(vinyl alcohol) films for removal and recovery of Pb (II). *Chemical Engineering Journal*, 183, 253-260.
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D. (1960), Studies in adsorption part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of Chemical Society* 3973–3993.
- GUPTA, V. K., SUHAS. (2009), Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313.

- EL-KHAIARY, M. I., MALASH, G. F. (2011), Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy*, 105, 314-320.
- MAHMOODI, N.M. HAYATI, B. ARAMI, M. LAN, C. (2011), Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* 268, 117-125.
- MOURA, C. M., MOURA, J. M., SOARES, N. M., PINTO, L. A. A. (2011), Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: used to produce biofilm. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 351-355.
- MOUTINHO, I. L., BERTGES, L. C., ASSIS, R. V. (2007), Prolonged use of the dye Tartrazine (FD&C yellow n° 5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. *Brazilian Journal of Biology*: 67(1), 141-145.
- RÊGO, T. V., CADAVAL JR., T. R. S., DOTTO, G. L., PINTO, L. A. A. (2013), Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 411, 27-33.
- WESKA, R. F., MOURA, J. M., BATISTA, L. M., RIZZI, J., PINTO, L. A. A. (2007), Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 80, 749-753.
- WIBOWO, A., VELAZQUEZ, G., SAVANT, V., TORRES, J. A. (2007), Effect of chitosan type on proteins and water recovery efficiency from surimi wash water treated with chitosan-alginate complexes. *Bioresource Technology*, 98 (3), 539 - 545.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FURG, CAPES e CNPq.