



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 DO RECOBRIMENTO DE ESFERAS DE VIDRO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE AZO-CORANTES EM COLUNA DE LEITO FIXO

MARTINEZ, M.S.¹; SANTOS, G.B.¹; VIEIRA, V.A.¹; VIEIRA, M.L.G.²; PINTO, L.A.A.³

¹Aluno(a) do EQA/FURG ²Mestranda do PPGECA/FURG ³Professor da EQA/FURG
Escola de Química e Alimentos - Universidade Federal do Rio Grande
Endereço – Rua Eng. Alfredo Huch, 475, 96201-900, Rio Grande- RS
e-mail: dqmpinto@furg.br

RESUMO - A quitosana vem se destacando como adsorvente de corantes alimentícios, têxteis e íons metálicos em processos em batelada. Para sua utilização em processos contínuos há necessidade de modificação nas características das partículas, como o recobrimento sobre um suporte inerte. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o recobrimento de esferas de vidro por quitosana e sua aplicação como adsorvente de azo-corantes em coluna de leito fixo. Foram avaliados os efeitos da concentração de quitosana (0,3% e 0,5% m/v) e dos métodos de cura (físico, químico e físico/químico) no recobrimento das esferas de vidro. Na melhor condição do recobrimento foram realizados os ensaios de adsorção de azo-corantes em coluna de leito fixo. O estudo mostrou que o melhor resultado de recobrimento foi obtido pelo método físico/químico com concentração de quitosana de 0,5% m/v. Nesta condição o percentual de recobrimento foi de 46%. Através da microscopia eletrônica de varredura foi observado que a superfície das esferas de vidro foi recoberta de forma homogênea. Através das curvas de ruptura foram verificados tempos de ruptura de 70 e 20 min para os corantes amarelo tartrazina e vermelho 40, respectivamente, e capacidades máximas da coluna de 92,9 e 32,7 mg g⁻¹.

Palavras chave: cura, suporte, processo contínuo.

INTRODUÇÃO

Na indústria alimentícia, os corantes são utilizados para a obtenção de produtos de aparência atraente ao consumidor (Gupta e Suhas, 2009). Este fato se justifica apenas do ponto de vista tecnológico e comercial, pois a exposição aos corantes ocasiona riscos à saúde humana e ao meio ambiente (Gupta e Suhas, 2009; Amin *et al.*, 2010). O descarte de efluentes contendo corantes se torna um sério

problema para estas indústrias, necessitando de tratamento adequado (Chen *et al.*, 2012). Para este caso, o processo de adsorção em colunas leito fixo tem se destacado devido aos inúmeros materiais adsorventes que podem ser utilizados, tais como, carvão ativado, resíduos industriais e agrícolas, fungos, polímeros e biopolímeros (Ahmad e Hameed, 2010; Wan *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2012). Dentre estes, a quitosana tem sido reconhecida como adsorvente de corantes

alimentícios, têxteis e íons metálicos, além disso, a quitosana possui versatilidade para o desenvolvimento de novos materiais complexantes (Chatterjee *et al.*, 2007).

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico e biocompatível obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina (Guibal, 2004; Crini e Badot, 2008). A alta hidrofiliabilidade da quitosana, devida ao grande número de grupos hidroxila e grupos amino presentes na cadeia polimérica, permite sua modificação física e utilização como biomaterial na forma de pós, flocos, filmes, membranas, esponjas, nanopartículas e recobrimento de partículas (Crini e Badot, 2008). Dentre as técnicas aplicadas para o recobrimento de partículas, a técnica *dip-coating* é utilizada por ser de simples aplicação e curto tempo de processamento (Wan *et al.*, 2010). Esferas de vidro, por sua vez, podem servir como suporte para imobilização da quitosana, basta uma limpeza com solução ácida para neutralizar os compostos alcalinos e óxidos básicos dissolvidos no vidro formando uma camada superficial rica em sílica, a qual irá interagir com os grupos funcionais da quitosana (Vijaya *et al.*, 2008).

As esferas de vidro recobertas com quitosana imprimem ao sistema de adsorção em leito fixo características desejáveis, pois à medida que se pode variar o tamanho do suporte para o empacotamento do leito, aumenta a possibilidade de eliminar as limitações hidrodinâmicas que seriam proporcionadas pela utilização de quitosana em flocos ou em pó (Guibal, 2004). Ao mesmo tempo, pode-se aumentar a resistência mecânica e melhorar os aspectos de transferência de massa pela expansão da matriz polimérica (Crini e Badot, 2008).

O objetivo deste trabalho foi estudar o recobrimento de esferas de vidro por quitosana e sua aplicação como adsorvente de azo-corantes em coluna de leito fixo. Foram avaliados os efeitos da concentração de quitosana (0,3% e 0,5% m/v) e dos métodos de cura (físico, químico e físico/químico) no recobrimento das esferas de vidro. Na melhor condição do recobrimento foram realizados os ensaios de adsorção de azo-corantes em coluna de leito fixo.

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria prima

Os corantes de grau alimentício amarelo tartrazina (IC = 19140, MM = 534,4 g mol⁻¹, $\lambda_{\text{máx}}$ = 425 nm) e vermelho 40 (IC = 16035, MM = 496,4 g mol⁻¹, $\lambda_{\text{máx}}$ = 500 nm), ambos com pureza de 85% fornecidos pela indústria Duas Rodas Ltda., Brasil.

A quitosana (MM = 146 ± 5 kDa, GD = 85 ± 1%) foi obtida de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) conforme descrito por Weska *et al.* (2007).

As esferas de vidro (d_p = 1 mm, ρ = 2300 kg m⁻³ e ϕ = 0,99) foram fornecidas pela Nacional Esferas Ltda., Brasil.

Ensaio de recobrimento

O recobrimento das esferas foi realizado pelas etapas de limpeza, recobrimento e cura.

Primeiramente, a superfície das esferas foi limpa pela imersão em solução de ácido acético (3% v/v) por 6h a temperatura ambiente (Vijaya *et al.*, 2008). Em seguida, as esferas foram recobertas através da técnica *dip-coating*, na qual, 100 g de esferas foram imersas em 100 mL de soluções de quitosana (0,3% e 0,5% m/v) por 12 h a temperatura ambiente (Vijaya *et al.*, 2008). Ao final, a cura foi realizada pelos métodos: físico, químico e físico/químico. No método físico foi realizada a cura térmica para a secagem da solução de quitosana superficial. As esferas recobertas foram secas em estufa com circulação de ar a 50°C por 12h (Wan *et al.*, 2010). No método químico foi realizada a coagulação da quitosana superficial. As esferas recobertas foram transferidas para a solução de NaOH 1M por 4h à temperatura ambiente. Após a coagulação, as esferas foram lavadas com água destilada até pH neutro (Vijaya *et al.*, 2008). No método físico/químico foi realizada a cura física seguida da cura química como descrito anteriormente.

O percentual de recobrimento de quitosana nas esferas foi determinado por diferença de massa em balança analítica (Marte, AY220, Brasil) conforme Equação 1.

$$\%R_{qts} = \frac{m_{fe} - m_{ie}}{m_{iq}} 100 \quad (1)$$

Ensaio de adsorção em coluna

O leito fixo foi composto por uma coluna acrílica de 28 cm de altura e 3,4 cm de diâmetro interno. Para o preenchimento da coluna foram utilizadas as esferas de vidro recobertas por quitosana da melhor condição do recobrimento. As soluções de corantes (85 mg L^{-1}) foram bombeadas em fluxo ascendente em um vazão de 5 mL min^{-1} , pH 3 e temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Foram retiradas amostras em tempos pré-estabelecidos até a completa saturação do sistema (concentração na saída da coluna é igual à concentração inicial), sendo a concentração remanescente dos corantes determinada por espectrofotometria no comprimento de onda referente a cada corante.

Análise dos Dados

As curvas de ruptura foram expressas em termos de concentração normalizada. Esta é definida como a relação entre a concentração de corante na saída da coluna pela concentração inicial de corante (C_t/C_0) como uma função do tempo. Os tempos de ruptura (t_b) e de exaustão (t_e) foram definidos quando a concentração na saída da coluna atingiu valores de, respectivamente, 5 e 95 % da concentração inicial do corante. O volume de efluente (V_{ef}) foi calculado pela Equação 2 (Chen *et al.*, 2012).

$$V_{ef} = Q t_{total} \quad (2)$$

A quantidade total de corante (q_{total}) na coluna foi calculada a partir da área abaixo da curva de ruptura conforme a Equação 3 (Ahmad e Hameed, 2010).

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (3)$$

A capacidade de adsorção do corante no equilíbrio ou a capacidade máxima da coluna, q_{eq} (mg g^{-1}) foi obtida através da Equação 4 (Han *et al.*, 2009).

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (4)$$

A massa total de corante alimentada (m_{total}) foi calculada pela Equação 5 e o percentual de remoção ($\%R$) pela Equação 6 (Han *et al.*, 2009).

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (5)$$

$$\%R = \frac{q_{total}}{m_{total}} 100 \quad (6)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de recobrimento

A Tabela 1 apresenta os resultados para o percentual de recobrimento das esferas de vidro obtidas em diferentes concentrações de quitosana e métodos de cura.

Tabela 1 – Percentual de recobrimento das esferas de vidro.

Concentração de quitosana (% m/v)	Método de cura	Percentual de Recobrimento (% R_{qts})*
0.3	físico	47.7 ± 1.3^a
0.3	químico	9.0 ± 0.7^b
0.3	físico/químico	45.2 ± 1.5^a
0.5	físico	44.7 ± 1.5^a
0.5	químico	8.7 ± 0.5^b
0.5	físico/químico	46.0 ± 1.0^a

*média \pm erro padrão (n=3). Letras iguais indicam que não há diferença significativa ($p > 0.05$); letras diferentes indicam que há diferença significativa ($p < 0.05$).

Pode ser observado na Tabela 1 que a concentração de quitosana não teve influência sobre o percentual de recobrimento ao nível de significância de 95% ($p > 0.05$).

Em relação ao método de cura, os maiores percentuais de recobrimento foram obtidos para os métodos físico e físico/químico do que para o método químico ($p < 0.05$). Isto se deve ao fato da solução de recobrimento estar em pH ácido, com isso ocorre a interação entre os grupamentos amina (NH_3^+) da quitosana e as unidades tetraédricas de silicato (SiO_4^{4-}) presentes na superfície do vidro. Ao aplicar o método químico para realizar a cura ocorre uma desprotonação da NH_3^+ , e desta

forma, boa parte da quitosana aderida nas esferas é lixiviada para a solução de NaOH, diminuindo o percentual de recobrimento. Por outro lado, quando a cura é realizada pelos métodos físico e físico/químico, a etapa de secagem da quitosana superficial nas esferas minimiza o efeito acima mencionado, resultando em um maior percentual de recobrimento. Desta forma, os métodos mais adequados para a cura são o físico e o físico/químico. Em relação à aplicação na adsorção em leito fixo, testes preliminares mostraram que para as esferas providas da cura realizada pelo método físico houve desprendimento do recobrimento das esferas. Com isto, para a aplicação na adsorção em leito fixo, a condição mais adequada para recobrir as esferas foi com a concentração de quitosana de 0,5% e método de cura físico/químico.

Caracterização do recobrimento

As esferas de vidro recobertas por quitosana na melhor condição foram submetidas à observação no microscópico eletrônico de varredura (MEV) a fim analisar a sua superfície (Chatterjee *et al.*, 2007) como mostra Figura 1.

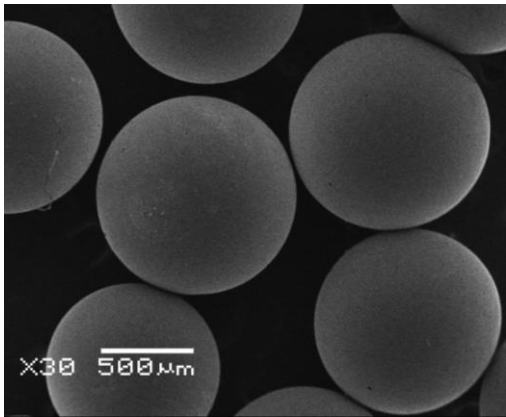


Figura 1 – MEV das esferas de vidro recobertas por quitosana.

Pode ser observado na Figura 1 que as esferas recobertas por quitosana apresentaram uma superfície homogênea. Goy *et al.* (2004) ao produzir diferentes tipos de esferas de quitosana, observou que nas esferas coaguladas em banho alcalino e secas a temperatura ambiente não houve ocorrência de poros em sua superfície.

Ensaio de adsorção em coluna

A Figura 2 a Tabela 2 mostram, respectivamente, as curvas de ruptura e os parâmetros obtidos a partir das mesmas para a adsorção dos azo-corantes amarelo tartrazina e vermelho 40 em coluna de leito fixo.

Podemos observar na Figura 2 que o comportamento dos corantes foi bem diferenciado na adsorção em leito fixo. O corante amarelo tartrazina teve um maior volume de efluente tratado, e chegou a 70 min para o tempo de ruptura e a 360 min para tempo de exaustão. Além disso, a adsorção para o corante amarelo tartrazina resulta numa maior zona de transferência de massa devido a menor inclinação da curva de avanço (Ahmad e Hameed, 2010).

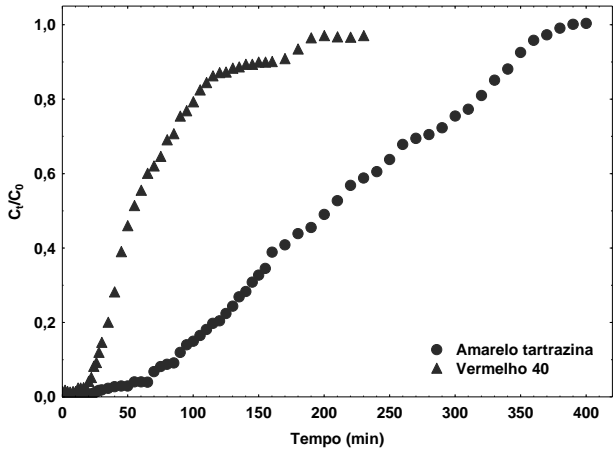


Figura 2 – Curvas de ruptura para adsorção de azo-corantes amarelo tartrazina e vermelho 40.

Tabela 2 – Parâmetros para a adsorção de azo-corantes em coluna empacotada com esferas de vidro recobertas por quitosana.

Parâmetros*	Azo-corantes	
	Amarelo tartrazina	Vermelho 40
t_b (min)	70 ± 5	20 ± 2
t_e (min)	360 ± 5	175 ± 5
t_{total} (min)	400 ± 5	225 ± 5
V_{ef} (mL)	2000 ± 25	1125 ± 25
q_{total} (mg)	$80,8 \pm 0,5$	$28,5 \pm 1,0$
q_{eq} (mg g ⁻¹)	$92,9 \pm 0,6$	$32,7 \pm 1,2$
R (%)	$47,5 \pm 0,3$	$41,9 \pm 1,1$

*valores médios (n=3).

Como pode ser observado na Tabela 2, tanto para a quantidade de corante adsorvida (q_{total}), quanto para a capacidade máxima da coluna (q_{eq}) foram obtidos resultados superiores para o corante amarelo tartrazina em comparação com o corante vermelho 40. Isto pode ser explicado devido a estrutura molecular dos corantes, o corante vermelho 40 possui dois sítios ativos, enquanto o corante amarelo tartrazina possui três, desta forma, este possui vantagem na adsorção, visto que a interação entre corante e quitosana prevalece a interação eletrostática entre os grupamentos sulfonados do corante e o amina da quitosana. De acordo com Gupta e Suhas (2009) o desempenho do adsorvente depende das interações entre adsorvente-corante.

CONCLUSÃO

As esferas de vidro foram recobertas por quitosana e utilizadas na adsorção em leito fixo. A condição mais adequada de recobrimento para a aplicação em leito fixo foi obtida na concentração de quitosana de 0,5% e pelo método de cura físico/químico, nesta condição o percentual de recobrimento foi de 46%.

Através das curvas de ruptura foram verificados tempos de ruptura de 70 e 20 min para os corantes amarelo tartrazina e vermelho 40, respectivamente, e capacidades máximas da coluna de 92,9 e 32,7 mg g⁻¹.

NOMENCLATURA

$\lambda_{máx}$	comprimento de onda máximo	nm
ρ	massa específica	kg m ⁻³
ϕ	esfericidade	-
C_{ad}	concentração do corante adsorvido	mg L ⁻¹
C_0	concentração inicial do corante	mg L ⁻¹
dp	diâmetro de partícula	mm
GD	grau de desacetilação	%
IC	Índice de cor	-
MM	massa molar	g mol ⁻¹
m	massa do adsorvente na coluna	g
m_{ie}	massa inicial de esferas	g
m_{iq}	massa inicial de quitosana	g
m_{fe}	massa final de esferas	g
Q	vazão de alimentação	mL min ⁻¹
q_{eq}	capacidade máxima da coluna	mg g ⁻¹

q_{total}	quantidade total de corante	mg
R	remoção do corante	%
R_{qts}	recobrimento de quitosana	%
t_b	tempo de ruptura	min
t_e	tempo de exaustão	min
t_{total}	tempo total de fluxo	min
V_{ef}	volume de efluente	mL

REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. (2010) "Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste" *Journal of Hazardous Materials*, 75, 298 - 303.
- AMIN, K.A.; ABDEL HAMEID II; H., ELSTTAR, A.H. (2010) "Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats" *Food and Chemical Toxicology*, 48, 2994 - 2999.
- CHATTERJEE, S., CHATTERJEE, B.P., GUHA, A.K. (2007) "Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 299, 146 - 15.
- CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. (2012) "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study" *Bioresource Technology*, 113, 114 - 120.
- CRINI, G.; BADOT, P. M. (2008). "Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using 44 batch studies: A review of recent literature". *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- GOY, C.R.; ASSIS, O.B.G.; CAMPANA-FILHO, S.P. (2004) Produção de esferas de quitosana. *Biotechnologia Ciência & Desenvolvimento*. 33.
- GUIBAL, E. (2004). "Interactions of metals ions with chitosan-based sorbents: a review". *Separation and Purification Technology*, 38, 43-74.
- GUPTA, V.K.; SUHAS. (2009) "Application of low-cost adsorbents for dye removal -

A review” Journal of Environmental Management, 90, 2313 - 2342.

HAN, R.; YU, W.; XIN, Z.; YUANFENG, W.; FULING, X.; JUNMEI, C.; NGSHEG, T. (2009) “Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves” Desalination, 245, 284 - 287.

LIU, Z.F.; ZENG, G.M.; ZHONG, H.; YUAN, X.Z.; JIANG, L.; FU, H.Y.; MA, X.L.; ZHANG, J.C. (2011) “Effect of saponins on cell surface properties of *Penicillium simplicissimum*: Performance on adsorption of cadmium(II)” Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 86, 364 - 369.

VIJAYA, Y.; POPURI, S.R.; BODDU, V.M.; KRISHNAIAH, A. (2008) “Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption” Carbohydrate Polymers, 72, 261 – 271.

WAN, M.W.; KAN, C.C.; ROGEL, B.D.; DALIDA, M.L.P. (2010) “Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand” Carbohydrate Polymers, 80, 891 – 899.

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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes e ao CNPq.