



CINÉTICA DE REMOÇÃO DE FENOL UTILIZANDO HIDROGEL *SCAFFOLD* DE QUITOSANA MODIFICADO COM NANOTUBO DE CARBONO COMO ADSORVENTE

B. B. COSEGLIO¹, D. C. SILVA¹, J. O. GONÇALVES¹, L. A. A. PINTO¹ e
T. R. S. CADAVAL JR¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos
E-mail: cosegliobruna@gmail.com

RESUMO – Neste trabalho foi realizado o estudo da cinética de adsorção de fenol, utilizando hidrogel *scaffold* de quitosana modificado com nanotubo de carbono como adsorvente, em diferentes taxas de agitação. O hidrogel apresentou um GR de $75,0 \pm 1,2\%$ e GI de $121,3 \pm 3,2\%$. A máxima capacidade de adsorção foi de $228,7 \text{ mg g}^{-1}$ e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem revelou-se o mais adequado para representar o fenômeno em todas as rotações.

1. INTRODUÇÃO

Promover o aumento da qualidade da água é um dos maiores desafios ambientais a serem resolvidos atualmente. Muitos contaminantes são introduzidos na água através da emissão de efluentes provenientes das indústrias petroquímica, farmacêutica e têxtil. Um desses contaminantes é o fenol, um composto que pode gerar graves riscos tanto para a saúde humana, como para o meio ambiente, mesmo em baixas concentrações (Banat et al., 2000). Considerando que os fenóis são largamente utilizados nas indústrias químicas, a contaminação dos recursos hídricos torna-se uma realidade que afeta a qualidade de vida das gerações atuais e futuras (Dolaksiz et al., 2018).

Os compostos fenólicos foram designados pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) como poluentes prioritários (Zhong et al., 2012). Além disso, o crescente interesse no que diz respeito a poluentes, que causam problemas de saúde pública, levou as autoridades governamentais a implantarem leis que limitam sua emissão. Além disso, a Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) define que os efluentes de qualquer fonte poluente devem ser descartados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores obedecendo à concentração de no máximo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais.

Dentre as técnicas de tratamento utilizadas, a adsorção se destaca por sua simplicidade e eficiência (Crini et al., 2008). Somado a isso, a nanotecnologia surge como uma ferramenta para a remediação de compostos orgânicos (Stafiej et al., 2007).

Dentre tais compostos, os nanotubos de carbono (NTCs) provaram ser uma solução promissora para remover compostos orgânicos através da adsorção, pois apresentam excelente afinidade com diversos contaminantes, devido à sua hidrofobicidade, estabilidade química, diversidade estrutural, baixa densidade e adequação à ampla escala de produção. Tais características tornam os NTCs adsorventes promissores para purificação da água (Lu et al., 2018).

Entretanto, os NTCs apresentam dificuldade em sua separação da água após a operação, além da redução da capacidade de adsorção ao longo desta, devido à alteração de suas propriedades físicas e químicas causadas pelos complexos formados com os contaminantes. Visando superar esses obstáculos, uma alternativa interessante é o desenvolvimento de adsorventes híbridos de NTCs. Por esse motivo, o bioadsorvente quitosana pode ser utilizado como matriz imobilizadora desse material, uma vez que esse biopolímero apresenta boa receptibilidade a modificações em sua estrutura, além da ampla presença de grupos hidroxila (-OH) e amina primária (-NH₂) que atuam como sítios ativos de adsorção, tornando-o um eficiente adsorvente (Dotto et al., 2013).

Devido à dificuldade de estabilidade e limitações na utilização da quitosana em pó para a operação de adsorção em meio aquoso, uma alternativa é a modificação química desse biopolímero, a fim de intensificar seu potencial e aumentar sua aplicabilidade (Silva et al., 2017; Dotto et al., 2013). Na modificação química da quitosana, pode ocorrer a inserção de grupamentos oriundos do agente reticulante que proporcionam a formação de um hidrogel com melhor estabilidade em soluções ácidas e maior resistência mecânica (Gonçalves et al., 2016; Lu et al., 2018). Além disso, a adição de NTCs e a liofilização desse hidrogel (hidrogel *scaffold*) provocam modificações físicas, as quais podem elevar sua área superficial (Huang, 2017). À vista disso, a elaboração do hidrogel *scaffold* de quitosana modificado com NTCs para a aplicação como adsorvente de fenol se torna pertinente.

2. MATERIAIS E MÉTODO

2.1. Materiais

A quitosana (massa molar de 150 ± 5 kDa e grau de desacetilação de $85 \pm 1\%$) foi obtida de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) e o glutaraldeído (massa molar de $100,11 \text{ g mol}^{-1}$) foi obtido da Sigma-Aldrich Canada Ltd (Oakville, ON). O nanotubo de carbono foi adquirido pela Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (EUA). O fenol ($94,11 \text{ g mol}^{-1}$, pureza de 99,0%) foi obtido pela Synth (Brasil). O produto químico de grau analítico CH₃COOH foi adquirido pela Vetec (Brasil), e as soluções foram preparadas por diluição das soluções estoques com água destilada.

2.2. Obtenção da quitosana/hidrogel *scaffold* com NTC

A quitosana (4 g) foi dissolvida em 100 mL de ácido acético 1% v/v, de acordo com o procedimento apresentado em trabalhos anteriores (Gonçalves et al., 2016). Depois da dissolução completa da quitosana, o nanotubo de carbono (NTC) (10% massa) foi adicionado à solução. Em seguida, o glutaraldeído (1,5% v/v) foi adicionado como agente reticulante. Posteriormente, o hidrogel permaneceu por 48 h à -54°C sob um vácuo de 44 µmHg para liofilização (Indrel, UULT 90-D, Brasil), obtendo o hidrogel *scaffold* denominado HNTC.

2.3. Caracterização do adsorvente

O grau de reticulação e o grau de intumescimento foram avaliados antes da liofilização do adsorvente. O grau de reticulação (*GR*) do adsorvente foi determinado por ensaios contendo 1 mL de solução de ninidrina aquecida a 80°C por 25 min, de acordo com trabalho anterior (Gonçalves et al., 2016). As amostras foram diluídas com água e os valores de absorbância foram obtidos utilizando o espectrofotômetro

(Biospectro, SP-22, Brasil) em 570 nm, em relação a um ensaio em branco. O *GR* foi determinado pela Equação 1.

$$GR = 1 - \left(\frac{Abs_{cross}}{Abs} \right) 100\% \quad (1)$$

Onde Abs_{cross} é a absorbância do adsorvente reticulado e Abs é a absorbância do branco.

O grau de intumescimento (*GI*) foi obtido pela imersão de 50 ± 3 mg (b.u.) do adsorvente em água destilada, com agitação a 50 rpm em 294 K por 24 h. O excesso de água superficial foi removido e as amostras túrgidas foram pesadas. O *GI* foi determinado pela Equação 2.

$$GI = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) 100\% \quad (2)$$

Onde m_i e m_f (mg) são as massas inicial e hidratada do adsorvente, respectivamente.

A determinação estrutural foi determinada para o HNTC. Os grupos funcionais presentes no HNTC foram investigados pela espectroscopia de infravermelho (Shimadzu 01722, IR Prestige, Japão) por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} além do alcance de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. A superfície do HNTC foi analisada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.4. Ensaio de adsorção

Todos os estudos cinéticos foram executados com 0,05 g de adsorvente (15x15 mm) em solução de fenol com concentração inicial de 200 mg L^{-1} , pH 6,5 e 25°C . As taxas de agitação utilizadas foram de 50, 100 e 150 rpm (Nova Ética, 109-1, Brasil) por um período de 120 min. Alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo definidos (0 – 120 min).

Os adsorventes foram removidos e a concentração do fenol foi determinada por espectrofotometria (Shimadzu, UV240, Japan) em 270 nm. A capacidade de adsorção no tempo t (q_t) foi calculada pela Equação 3.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (3)$$

Onde C_o é a concentração inicial de fenol na fase líquida (mg L^{-1}), C_t é a concentração de fenol na fase líquida no tempo t (mg L^{-1}), m é a quantidade de adsorvente (mg), e V é o volume da solução (L).

2.5. Modelos cinéticos

Os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e de pseudo-segunda ordem (PSO) foram empregados para verificar o comportamento da cinética de adsorção em diferentes taxas de agitação (50, 100 e 150 rpm). As Equações 4 e 5 apresentam os modelos cinéticos de PPO e PSO, respectivamente (Qiu et al., 2009):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

Onde q_t é a quantidade absorvida no tempo t (mg g^{-1}), k_1 e k_2 são as constantes de taxa de modelos de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente em (min^{-1}) e ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e q_1 e q_2 são os valores teóricos para a capacidade de adsorção (mg g^{-1}).

2.6. Análise de regressão

Os parâmetros foram estimados pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais através da regressão não linear utilizando o método de estimação Quase-Newton. Os cálculos foram realizados utilizando o software *Statistic 7.0* (Statsoft, USA). A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2) e erro relativo médio (ERM), de acordo com as Equações 6 e 7, respectivamente:

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp}^2 - \sum_i^n q_{i,exp} - \bar{q}_{i,model}^2}{\sum_i^n q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp}^2} \right) \quad (6)$$

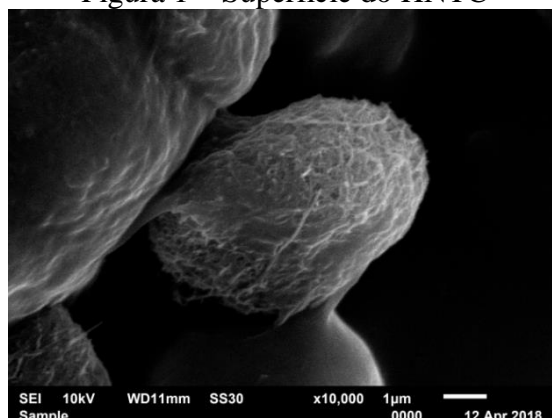
$$ERM = \frac{100}{n} \sum_i^n \left| \frac{q_{i,model} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (7)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características do HNTC

Para verificar as características e propriedades mecânicas do adsorvente, o grau de reticulação (GR) e o grau de intumescimento (GI) foram determinados. As amostras de HNTC apresentam um GR de $75,0 \pm 1,2\%$ e GI de $121,3 \pm 3,2\%$. Esses valores indicaram que um hidrogel rígido com alto grau de intumescimento e grau de reticulação foi obtido. Na Figura 1, pode-se observar que a morfologia da superfície do adsorvente é caracterizada por nanofios, devido às características estruturais do nanotubo de carbono (Zhang et al., 2019). Ademais, o HNTC apresentou grandes poros que possibilitam uma maior área de adsorção.

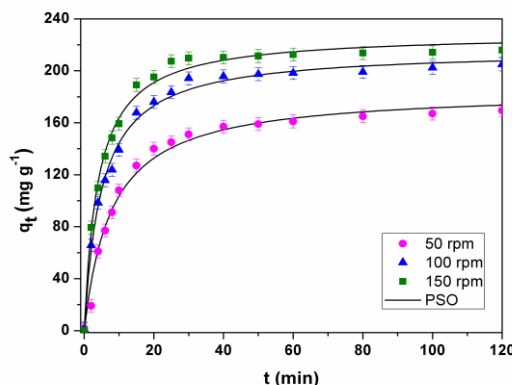
Figura 1 – Superfície do HNTC



3.2. Cinética de adsorção

O comportamento da operação nas diferentes taxas de agitação (50, 100 e 150 rpm) pode ser observado através das curvas de capacidade de adsorção em função do tempo, apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Curvas da capacidade de adsorção do fenol pelo HNTC em função do tempo.



Pode-se observar que a taxa de adsorção do fenol foi rápida até 20 min para todas as taxas de agitação estudadas. A taxa de adsorção do fenol foi maior no início devido à disponibilidade de maior área de superfície do HNTC. Além disso, a taxa de adsorção do fenol aumentou com o aumento da taxa de agitação de 50 para 150 rpm. Isso se deve à migração das moléculas de fenol para a superfície do HNTC ocorrer com maior facilidade.

Os dados experimentais da cinética foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Os resultados estão expressos na Tabela 1. De acordo com os maiores valores de coeficiente de determinação e os menores valores de erro médio relativo, pode-se verificar que o modelo PSO foi o mais adequado para representar a cinética de adsorção de fenol pelo HNTC.

Tabela 1 – Dados experimentais da cinética de adsorção nos modelos PPO e PSO

Taxa de rotação (rpm)	50	100	150
PPO			
q_1 (mg g ⁻¹)	162,8	196,6	210,6
k_1 (min ⁻¹)	0,102	0,140	0,167
R^2	0,987	0,982	0,987
EMR (%)	5,5	5,7	4,1
PSO			
q_2 (mg g ⁻¹)	184,5	216,1	228,7
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0007	0,0009	0,0010
R^2	0,993	0,994	0,993
EMR (%)	4,7	2,5	2,6



4. CONCLUSÃO

Neste estudo foi produzido e caracterizado um hidrogel *scaffold* de quitosana modificado com nanotubo de carbono (HNTC), o qual apresentou alto grau de reticulação e alto grau de intumescimento.

A cinética de adsorção de fenol pelo HNTC foi avaliada em diferentes taxas de agitação (50, 100 e 150 rpm). Verificou-se que a cinética de adsorção de fenol seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), atingindo máxima capacidade de adsorção de 228,7 mg g⁻¹.

5. REFERÊNCIAS

- BANAT, F.A.; AL-BASHIR, B.; AL-ASHEH, S.; HAYAJNEH, O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ. Pollut.*, v. 107, p. 391-398, 2000.
- CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*, v. 33, p. 399-447, 2008.
- DOLAKSIZ, Y. E.; TEMEL, F.; TABAKCI, M. Adsorption of phenolic compounds onto calix[4]arene-bonded silica gels from aqueous solutions. *Reac. & Func. Polym.*; v. 126, p. 27-35, 2018.
- DOTTO, G. L.; GONÇALVES, J.O.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Biosorption of phenol onto bionanoparticles from *Spirulina* sp. LEB 18. *J. of Coll. and Interf. Sci.*, v. 407, p. 450-456, 2013.
- GONÇALVES, J.O.; SANTOS, J.P.; RIOS, E. C.; CRISPIM, M. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan based hybrid hydrogels for dyes removal from aqueous binary system. *J. Mol. Liq.*; v. 225, p. 265-270, 2017.
- HUANG, Y.; SU, Y.; CONWAY, J.R.; KELLER, A. A.; ADELEYE, A. S.; GARNER, K. Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chem. Eng. J.*, v. 286, p. 640-662, 2015.
- LU, F.; ASTRUC, D. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coord. Chem. Rev.*, v. 356, p. 147-164, 2018.
- QIU, H.; PAN, L. L.; ZHANG Q. J.; ZHANG W.; ZHANG Q. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci.*, v. 10, p. 716-724, 2009.
- SILVA, J. M.; FARIAS, B. S.; GRÜNDMANN, D. R.; CADAVAL JR, T. R. S.; MOURA, J. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan/*Spirulina* bio-blend films and its biosorption potential for dyes. *J. of App. Polym. Sci.*, v. 134, p. 11, 2013.
- STAFIEJ, A.; PYRZYNSKA, K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Sep. and Purif. Technol.*, v. 58, p. 49-52, 2007.
- ZHANG, Y. J.; XUE, J. Q.; LI, F.; DAI, J. Z. Preparation of Polypyrrole/Chitosan/Carbon Nanotube Composite Nano-electrode and Application to Capacitive Deionization Process for removing Cu²⁺. *Chem. Eng. and Processing-Process Intensif.* 2019
- ZHONG, W.; WANG, D.; XU, X. Phenol removal efficiencies of sewage treatment processes and ecological risks associated with phenols in effluents. *J. Hazard. Mater.*, v. 217-218, p. 286-292, 2012.