

ADSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL REATIVO PRETO 5 DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO QUITOSANA COM DIFERENTES GRAUS DE DESACETILAÇÃO NAS FORMAS DE PÓ E FILME

J. M. MOURA¹, D. A. S. RODRIGUES¹, D. D. R. GRÜNDMANN¹, C. M. MOURA² e L. A. A. PINTO¹.

¹ Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos

² Universidade Federal do Pampa, Departamento de Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: catarinamoura@unipampa.edu.br

RESUMO – Nesta pesquisa, quitosana em pó (PQ) e filmes de quitosana (FQ) foram comparados como adsorventes para a remoção do corante têxtil reativo preto 5 (RP5) de soluções aquosas. PQ e FQ foram obtidas com diferentes graus de desacetilação (GD) (65, 75, 85 e 95 %). O estudo de adsorção foi realizado, sob diversas condições experimentais, pelas isotermas de equilíbrio e termodinâmica. Verificou-se que PQ e FQ com GD de 95% foram os adsorventes mais adequados, com taxas de remoção de RP5 > 99% em pH 4,0. Para ambos, PQ e FQ, o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados de equilíbrio. As capacidades máximas de adsorção foram 655 e 590 mgg⁻¹ para PQ e FQ, respectivamente, obtidos a 298 K. O processo de adsorção foi espontâneo, favorável e exotérmico.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis geram grandes quantidades de efluentes contendo corantes (Mezohegyiet *al.*, 2012). O lançamento inadequado desses efluentes coloridos nos corpos de água pode causar danos graves do ponto de vista ecológico (Verma *et al.*, 2012), sendo ambientalmente importante o seu tratamento (Salleh *et al.*, 2011). Dentre os métodos utilizados para a remoção de corantes de águas residuais pode-se citar a adsorção (Demirbas, 2009). A quitosana tem sido considerada um adsorvente interessante, por pode ser obtida de fontes renováveis e proporcionar alta eficiência na remoção de corantes (Sreelatha *et al.*, 2011).

Quanto ao uso de quitosana para remoção de corantes por adsorção, diferentes formas físicas têm sido empregadas, tais como, filmes, pó, fibras, hidrogéis entre outros (WanNgah *et al.*, 2011). Estudos demonstraram que quitosana na forma de pó e de filmes são alternativas atrativas para remover corantes a partir de soluções aquosas (Rego *et al.*, 2013; Dotto *et al.*, 2013).

O objetivo deste trabalho foi a comparação entre a quitosana em pó (PQ) e filmes de quitosana

(FQ) como adsorventes para a remoção do corante têxtil reativo preto 5 (RP5) de soluções aquosas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Características do corante

O corante têxtil reativo preto 5 (RP5) (pureza de 95%; peso molecular de 991,8 g mol⁻¹; λ_{max} =596 nm, índice de cor de 20505) foi escolhido como por ser um representante dos azocorantes, aniônico e por ser extensivamente usado na indústria têxtil. Foi fornecido por Sigma-Aldrich (Brasil) e utilizado sem purificação adicional. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

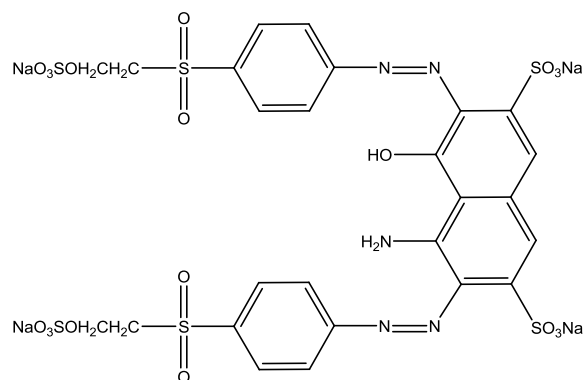


Figura 1 –Estrutura molecular do corante Reativo Preto 5 (RP5).

2.2. Preparação e caracterização do pó e dos filmes de quitosana

Resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) foram submetidos às etapas de desmineralização, desproteinização e desodorização (Weska *et al.*, 2007) obtendo-se a quitina. A reação de desacetilação foi efetuada de acordo com Moura *et al.* (2011), a fim de obter quitosanas com graus de desacetilação (GD) de 65, 75, 85 e 95%. As amostras de PQ (diâmetro médio $72 \pm 3 \mu\text{m}$) foram caracterizadas quanto aos graus de desacetilação por titulação potenciométrica (Jiang *et al.*, 2003), quanto as suas massas molares pelo método viscosimétrico (Zhang e Neau, 2001) e a área superficial específica pelo método BET (Cheung *et al.*, 2009).

Os filmes de quitosana (FQ) foram obtidos utilizando cada uma das amostras de quitosana produzidas (GD de 65, 75, 85 e 95%). O pó de quitosana foi dissolvido em solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ com agitação moderada [Marte, MAG-01H, Brasil], à temperatura ambiente. A solução foi centrifugada [Fanem, 206 BL, Brasil] e vertida sobre uma placa de plexiglas. Em seguida, o FQ foi obtido por evaporação do solvente e acondicionado em dessecador, até sua utilização (Dotto *et al.*, 2013). Os FQ foram caracterizados quanto à resistência à tração e alongamento utilizando um analisador de textura [Stable Micro Systems, TA-XT-2i, Reino Unido] de acordo com os procedimentos da ASTM (ASTM, 2001). A espessura foi obtida por um micrômetro digital [Insize, IP54, Brasil], com 0,0010 mm de resolução. Para os ensaios de adsorção os FQ foram divididos em porções de tamanho de 1 cm x 1 cm.

2.3. Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada em um agitador tipo Wagner [Nova Ética,

218 MBD, Brasil]. Soluções de RP5 ($2,00 \text{ gL}^{-1}$) foram preparadas e o seu pH foi ajustado (4,0 ; 6,0 e 8,0) com uma solução tampão de fosfato dissódico/ácido cítrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados em três etapas, com a dosagem de adsorvente de 500 mgL^{-1} : na primeira etapa, foram avaliados o efeito do pH (4,0, 6,0 e 8,0), o grau de desacetilação (65, 75, 85 e 95%) e tipo de adsorvente (PQ e FQ), com concentração inicial de corante 100 mgL^{-1} , a temperatura a 298 K e velocidade de agitação de 100 rpm, sendo as soluções agitadas até que o equilíbrio; na segunda etapa, foram obtidas as isotermas de equilíbrio para PQ e FQ nas condições mais adequadas de pH e grau de desacetilação. As soluções foram agitadas (100 rpm) até atingir o equilíbrio, a 298, 308, 318 e 328 K. Para os testes acima, a concentração de RP5 foi determinada por espectrofotometria [Biospectro, SP-22, Brasil]. A quantidade de RP5 adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (q_e , mgg^{-1}), foram calculadas (q_t , mgg^{-1}) e o percentual de remoção (%R), conforme Equações 1, 2 e 3 respectivamente:

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

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (2)$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

em que C_0 é a concentração inicial de corante (mgL^{-1}), C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mgL^{-1}), C_t é a concentração de corante no tempo (mgL^{-1}), V é o volume da solução de corante utilizado (L), e m é a massa do adsorvente utilizado (mg).

2.4. Isotermas de Equilíbrio e Termodinâmica

As curvas de equilíbrio foram obtidas a 298, 308, 318 e 328 K. Para obter informações sobre a adsorção do RP5 para PQ e FQ, os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich, conforme Equações 4 e 5, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

sendo C_e a concentração de equilíbrio do corante em solução (mgL^{-1}), q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mgg^{-1}), q_m a capacidade máxima de adsorção do adsorvente para completar a cobertura da monocamada (mgg^{-1}), e k_L a constante de adsorção de Langmuir (mgL^{-1}), k_F e $1/n_F$ constantes características que representam a capacidade e a intensidade de adsorção do sistema, respectivamente.

O comportamento termodinâmico de adsorção foi avaliado pela estimativa da mudança da energia livre de Gibbs (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), variação de entalpia (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) e variação de entropia (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹). Estes parâmetros foram estimados pelas Equações 6 e 7 (Liu, 2009):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho_w K_D) \quad (6)$$

$$\ln(\rho_w K_D) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

em que K_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (Lmol⁻¹).

O equilíbrio foi determinado por ajuste dos modelos (Equações 4 e 5) aos dados experimentais, por meio de regressão não linear, utilizando o método de estimação Quasi-Newton. Os cálculos foram realizados pelo *software Statistica 7.0* (Statsoft, EUA). O ajuste da qualidade e da precisão dos parâmetros foi medido pelo coeficiente de determinação (R^2) e erro relativo médio (EMR).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características do PQ e do FQ

As amostras de pó de quitosana apresentaram graus de desacetilação de $65 \pm 1\%$, $75 \pm 2\%$, $85 \pm 1\%$ e $95 \pm 1\%$. Para todas as amostras de quitosana em pó, os valores de massa molar variaram de 140 a 160 kDa, e a área superficial específica foi de $4,4 \pm 0,2$ m². Em relação aos filmes de quitosana, houve diminuição da resistência à tração em função do aumento do grau de desacetilação e os valores variaram de $23,8 \pm 0,1$ a $39,2 \pm 0,1$ MPa. Tendência semelhante foi observada para o alongamento, sendo que os valores variaram de $9,5 \pm 0,1$ a $15,7 \pm 0,1\%$, e a espessura de todas as amostras de filmes foi de 62 ± 4 mm.

3.2. Efeito do pH e do grau de desacetilação

A Figura 2 apresenta os efeitos do pH (4,0; 6,0 e 8,0) e do grau de desacetilação (65%, 75%, 85% e 95%) sobre a adsorção do RP5 para PQ e FQ. Na Figura 2 (2a, 2b e 2c), verificou-se que a adsorção de RP5 foi favorecida pela diminuição do pH de 8,0 para 4,0, para PQ e FQ. Isto pode ter ocorrido, porque o aumento de íons H⁺ presentes na solução com a diminuição do pH facilita a protonação dos grupos amino da quitosana (NH₂), os quais foram convertidos em NH₃⁺. Em geral, para os filmes de quitosana (FQ) e pós de quitosana (PQ), o aumento do grau de desacetilação causou um aumento nos valores de Q e R (Figura 2). Isto aconteceu porque quando o grau de desacetilação aumenta de 65% a 95%, mais grupos NH₂ estavam disponíveis para interagir com RP5, melhorando o desempenho da adsorção.

Comparando o PQ e FQ na Figura 2, pode-se observar que os PQ apresentaram valores de q e R superiores aos FQ, na maioria das condições experimentais. Isto pode ser atribuído a maior área

disponível (por unidade de massa) do PQ. No entanto, em pH 4,0 e grau de desacetilação de 95% (Figura 2a), os valores de q e R do PQ e do FQ foram semelhantes. Isto pode ser explicado por que em baixos valores de pH e alto grau de desacetilação, a quitosana apresenta uma quantidade maior de amino grupos protonados que causam uma repulsão entre as cadeias poliméricas no FQ, melhorando os aspectos de transferência de massa (Rego *et al.*, 2013; Dotto *et al.*, 2013).

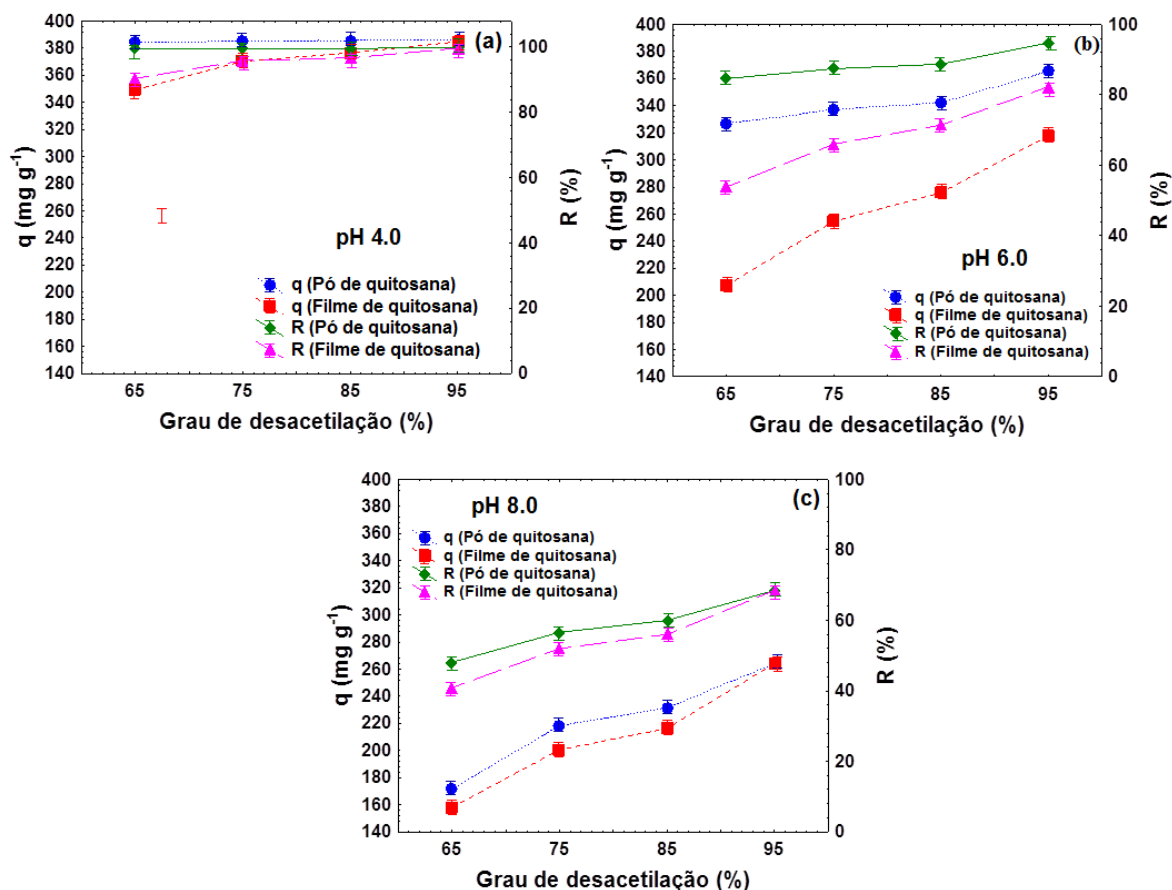


Figura 2–Efeito do grau de desacetilação na adsorção de RP5 para quitosana em pó e filmes de quitosana: (a) pH 4,0, (b) pH 6,0 e (c) o pH 8,0.

3.3. Isotermas de Equilíbrio e Termodinâmica

As curvas de equilíbrio de adsorção foram obtidas a 298, 308, 318 e 328 K, a fim de verificar o efeito da temperatura. Estas curvas são apresentadas na Figura 3, onde observa-se que para ambos, PQ (Figura 3a) e FQ (Figura 3b), as isotermas foram caracterizadas como tipo I (Blázquez *et al.*, 2010), demonstrando que haviam numerosos sítios de adsorção de fácil acesso, e, também, que ocorreu a saturação na monocamada. Além disso, na Figura 3, pode-se observar que a capacidade de adsorção foi aumentada com a diminuição da temperatura, sendo que os valores máximos foram obtidos a 298 K. Isto ocorreu porque o aumento da temperatura conduz a um aumento na solubilidade corantes, assim, as forças de interação entre corantes e solvente torna-se mais forte do que entre corantes e

adsorvente (Crini e Badot, 2008). Os parâmetros de equilíbrio para a adsorção de RP5 por PQ e FQ utilizando os modelos de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 5) estão na Tabela 1.

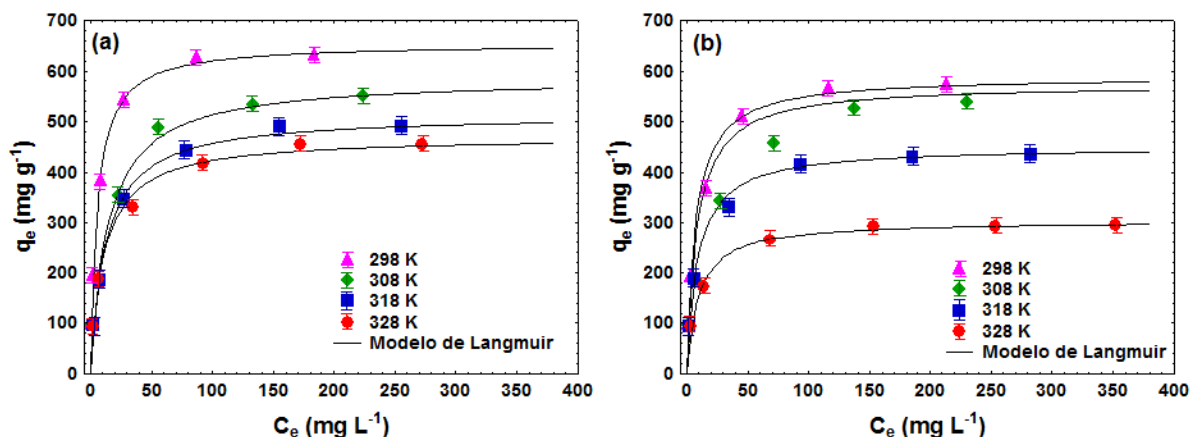


Figura 3 –Curvas de equilíbrio da adsorção do RP5: (a) pó de quitosana e (b) filme de quitosana (▲ 298 K; ◆ 308 K; ■ 318 K; ● 328 K).

Tabela 1. Parâmetros de equilíbrio para a adsorção de RP5 sobre o pó e o filme de quitosana

		T (K)			
		298	308	318	328
Quitosana em pó (PQ)	Langmuir				
	$k_L(\text{Lmg}^{-1})$	0,18	0,09	0,08	0,07
	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	655	587	514	471
	R^2	0,994	0,987	0,994	0,992
	EMR (%)	1,3	1,7	0,8	0,4
Filme de quitosana (FQ)	$k_L(\text{Lmg}^{-1})$	0,14	0,12	0,11	0,1
	$q_m(\text{mgg}^{-1})$	590	574	451	305
	R^2	0,986	0,985	0,996	0,995
	EMR (%)	1,6	1,9	0,3	0,4
Quitosana em pó (PQ)	Freundlich				
	$k_F(\text{mgg}^{-1})(\text{mgL}^{-1})^{-1/n_F}$	204	135	125	117
	n_F	4,2	3,6	3,8	3,9
	R^2	0,894	0,923	0,922	0,926
	EMR (%)	2,4	1,8	1,8	1,5
Filme de quitosana(FQ)	$k_F(\text{mgg}^{-1})(\text{mgL}^{-1})^{-1/n_F}$	171	122	116	98
	n_F	4,1	3,4	4,1	4,9
	R^2	0,916	0,952	0,903	0,901
	EMR (%)	3,9	3,5	7,6	8,3

Os altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e os baixos valores do erro médio relativo ($EMR < 2,0\%$) (Tabela 1) mostram que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar a adsorção do RP5 para PQ e FQ. Os valores de k_L (Tabela 1) aumentou com a diminuição da temperatura, que mostra que a afinidade adsorventes-RP5 foi máxima a 298 K. A mesma tendência foi encontrada para q_m , mostrando que a capacidade de adsorção foi favorecida a 298 K. A constante de equilíbrio termodinâmico (K_D), a energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) foram estimados, e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Os valores de K_D (Tabela 2) aumentaram com a diminuição da temperatura, confirmando que a adsorção de RP5 para PQ e FQ foi favorecida a 298 K. Os valores negativos e elevados de ΔG indicam que a adsorção de um RP5 foi um processo espontâneo e energeticamente favorável. Os valores negativos de ΔH indicam um processo exotérmico. Além disso, a magnitude do ΔH é consistente com fisissorção devido às interações eletrostáticas. Os valores de ΔS foram negativos para o PQ e positiva para o FQ (Tabela 2). No entanto, observou-se que a variação de entalpia (ΔH) contribuiu mais do que a variação de entropia (ΔS) para obter os valores negativos de ΔG (de acordo com os valores de (ΔH) e ($T\Delta S$) na Tabela 2. Isto mostra que a adsorção RP5 para PQ e FQ foi um processo controlado pela entalpia.

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do RP5 sobre o pó e o filme de quitosana

	T (K)	K_D (Lg ⁻¹)*	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)*	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)*	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)*	$T\Delta S^0$ (kJ mol ⁻¹)*
Pó de quitosana (PQ)*	298	118,1 ± 1,2	-28,6 ± 0,8			-5,1 ± 0,2
	308	53,1 ± 0,8	-28,4 ± 0,8			-5,3 ± 0,3
	318	40,8 ± 1,2	-28,3 ± 0,7	-33,7 ± 1,3	-0,017 ± 0,002	-5,4 ± 0,1
	328	33,2 ± 1,1	-28,1 ± 0,7			-5,6 ± 0,1
Filme de quitosana (FQ)*	298	82,7 ± 0,3	-28,2 ± 0,5			1,2 ± 0,1
	308	69,1 ± 0,6	-28,3 ± 0,5			1,3 ± 0,1
	318	49,1 ± 1,2	-28,4 ± 0,5	-27,0 ± 0,9	0,004 ± 0,002	1,4 ± 0,1
	328	30,2 ± 0,5	-28,3 ± 0,5			1,3 ± 0,1

4. CONCLUSÃO

A quitosana em pó (PQ) e os filmes de quitosana (FQ) foram comparados como adsorventes para a remoção de reativo preto 5 (RP5) de soluções aquosas. Os resultados mostraram que o PQ e FQ, com grau de desacetilação de 95%, a pH 4, removeram 99% de RP5 da solução. O modelo de Langmuir foi adequado para representar os dados de equilíbrio, e as capacidades máximas de adsorção foram 655 e 590 mgg⁻¹ para PQ e FQ, respectivamente, a 298 K. O processo de adsorção foi espontânea, favorável e exotérmica. PQ e FQ foram bons adsorventes para o RP5, onde PQ apresentou capacidade de adsorção ligeiramente maior.

5. REFERÊNCIAS

- BLÁZQUEZ, G., CALERO, M., HERNÁINZ, F., TENORIO, G., MARTÍN-LARA, M. A. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. *Chem. Eng. J.*, v. 160, p. 615–622, 2010.
- 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.
- CHEUNG, W.H., SZETO, Y.S., MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresource Technol.*, v. 100, p. 1143–1148, 2009.
- DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.*, v. 187, p. 164–170, 2011.
- DOTTO, G.L., MOURA, J.M., CADAVAL JR., T.R.S., PINTO, L.A.A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chem. Eng. J.*, v. 214, p. 8–16, 2013.
- JIANG, X., CHEN, L., ZHONG, W.I. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydr. Polym.*, v. 54, p. 457–463, 2003.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated. *J. Chem. Eng. Data.*, v. 54, p. 1981–1985, 2009.
- MEZOHEGYI, G., VAN DER ZEE, F.P., FONT, J., FORTUNY, J., FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *J. Environ. Manage.*, v. 102, p. 148–164, 2012.
- MOURA, C.M., MOURA, J.M., SOARES, N.M., PINTO, L.A.A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: used to produce biofilm. *Chem. Eng. Process.*, v. 50, p. 351–355, 2011.
- RÊGO, T.V., CADAVAL JR., 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. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 411, p. 27–33, 2013.
- SALLEH, M.A.M., MAHMOUD, D.K., KARIM, W.A.W.A. IDRIS,. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, p. 1–13, 2011.
- SREELATHA, G., AGEETHA, V., PARMAR, J., PADMAJA, P. Equilibrium and Kinetic Studies on Reactive Dye Adsorption Using Palm Shell Powder (An Agrowaste) and Chitosan. *J. Chem. Eng. Data.*, v. 56, p. 35–42, 2011.
- VERMA, A.K., DASH, R.R., BHUNIA, P.A. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manage.*, v. 93, p. 154–168, 2012.
- WAN NGAH, W.S., TEONG, L.C., HANAFIAH, M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.*, v. 83, p. 1446–1456, 2011.
- WESKA, R.F., MOURA, J.M., BATISTA, L.M., RIZZI, J., PINTO, L.A.A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: use of response surface methodology. *J. Food Eng.*, v. 80, p. 749–753, 2007.
- ZHANG, H., NEAU, S.H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. *Biomaterials*, v. 22, p. 1653–1658, 2001.