

# **AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL PRETO REATIVO N° 5 UTILIZANDO FILMES DE QUITOSANA MODIFICADOS COM TERRA ATIVADA EM DIFERENTES PROPORÇÕES**

T. R. S CADAVAL Jr<sup>1</sup>, T. S. ESPÍNDOLA<sup>1</sup>, M. SARTORI<sup>1</sup>, C. E. G. COMIOTTO<sup>1</sup>, A. S. CAMARA<sup>1</sup> e L. A. A. PINTO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos  
E-mail para contato: [titoeq@gmail.com](mailto:titoeq@gmail.com)

**RESUMO** – Nesse trabalho, filmes de quitosana modificados com terra ativada foram utilizados como adsorvente na remoção do corante têxtil preto reativo n° 5 de solução aquosa. As relações em massa de quitosana:terra ativada foram de 2,5:1 e 5:1, e foi avaliado o efeito do pH (2 – 8) na operação. Os filmes de quitosana foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, e através das técnicas de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. A capacidade de adsorção dos filmes apresentaram um comportamento inversamente proporcional aos valores de pH, para os dois tipos de filmes estudados, com maiores valores em pH 2. Nessa condição, as capacidades de adsorção dos filmes de quitosana modificada com terra ativada na maior e menor relações foram de 188 mg/g e 175 mg/g respectivamente. Estes resultados indicam que os filmes modificados são capazes de remover contaminantes como o corante preto reativo n° 5 de soluções aquosas, e que a capacidade do adsorvente é influenciada pelo pH, mostrando que os filmes mantiveram as propriedades da quitosana de possuir sítios capazes de protonar, potencializando a adsorção de anions como o corante estudado.

## **1. INTRODUÇÃO**

Devido as baixas taxas de fixação nos processos de tingimento, os efluentes deste tipo de indústria são altamente coloridos. (Allen *et al.*, 2003). Dentre os corantes reativos, o reativo preto n° 5, é um dos mais utilizados em indústrias têxteis além de ser um dos mais tóxicos. Os efluentes contendo corantes são caracterizados por altos índices de alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais e possuem concentrações de corante menores que 1 g/L (Srinivasan e Viraraghavan, 2010).

Tratamentos como resinas de troca iônica, eletrodeposição e extração com solvente são tecnicamente complexos e muitas vezes economicamente desfavoráveis. Neste contexto, a operação de adsorção torna-se uma alternativa devido a sua simplicidade e relação custo

benefício, principalmente quando utilizados adsorventes de fontes renováveis (Crini e Badot, 2008; Guibal, 2004).

Dentre os adsorventes renováveis, a quitosana tem sido uma das mais estudadas. Entretanto, devido a dificuldades de separação após a adsorção, torna-se interessante a produção de novos materiais a base de quitosana que possam ser facilmente separados, após o processo de adsorção (Dotto *et al.*, 2013). Um dos parâmetros que mais influencia a operações de adsorção em processos com quitosana é o pH (Guibal, 2004).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi o estudo da influência do pH na adsorção do corante reativo preto n° 5 por filmes de quitosana modificados com terra ativada. Também foram caracterizados os filmes utilizando as técnicas de análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), bem como às propriedades mecânicas do mesmo.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Produção dos Filmes de Quitosana Modificados com Terra Ativada

A quitosana foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) fornecidos por uma indústria pesqueira da cidade do Rio Grande/RS. Os resíduos foram desmineralizados, desproteinizados e desodorizados para a obtenção da quitina. A quitina foi desacetilada utilizando solução alcalina concentrada (Weska *et al.*, 2007), e a quitosana obtida foi purificada e seca em leito de jorro (Dotto *et al.*, 2011). A mesma apresentou massa molar de  $150 \pm 4$  kDa, grau de desacetilação de  $85 \pm 1,2\%$  e diâmetro de partícula de  $100 \pm 20$   $\mu\text{m}$ . Os filmes foram produzidos através da técnica *casting*, como se segue.

Uma massa total de 1,5 g de quitosana com foi dissolvida em solução de ácido acético 0,1 mol/L, sob agitação constante (300 rpm) à temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) durante 24 h. Em seguida, a solução foi filtrada sob vácuo (400 mmHg). Foram adicionadas a solução de quitosana porções de terra ativada, com relações em massa de quitosana:terra de 2,5:1 e 5:1. Um volume adequado (50 mL) da solução formadora de filme com terra ativada foi vertida em uma placa em plexiglas. Os filmes foram então obtidos por evaporação do solvente em uma estufa com circulação de ar a  $40^\circ\text{C}$  durante 24 h. Após, os filmes foram removidos das placas e colocados em um dessecador à temperatura ambiente por 48 h, antes da caracterização.

### 2.2. Caracterização dos Filmes de Quitosana Modificados com Terra Ativada

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas utilizando um texturômetro (Stable Microsystems SMD, TA.XP2i, Reino Unido) de acordo com o método padrão D00882-00 (ASTM, 2000), com célula de carga de 50 N. Amostras retangulares dos filmes biopoliméricos foram cortadas, com 100 mm de comprimento e 25 mm de largura. Para execução dos ensaios, adotou-se uma distância inicial entre as garras de 50 mm e uma velocidade de 50 mm/min. Os filmes foram caracterizados em relação à sua espessura, com a utilização de um paquímetro

digital (MitutoyaCorp, MDC-25S, Japão). A espessura média dos filmes foi calculada a partir de dez medidas aleatórias na amostra, de acordo com Ferreira *et al.* (2009).

Para identificar os grupamentos funcionais presentes nos filmes, foi utilizada análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho ( $450-4500\text{ cm}^{-1}$ ) (Prestige 21, 210045, Japão), usando a técnica de refletância atenuada total (ATR-FTIR). As análises texturais dos filmes foram verificadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (Jeol, JSM 6060, Japão). As amostras foram metalizadas com ouro e foram utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 15 kV e faixas de magnificação variando de 30 a 10000 vezes.

### 2.3. Ensaios de Adsorção

Nos experimentos de adsorção do corante reativo preto n° 5 por filmes de quitosana modificados com terra ativada, foi avaliado o efeito do pH (2 – 8) na operação para as diferentes proporções de quitosana:terra. Os experimentos foram realizados em batelada em um Jar Teste (Nova Ética, 218 MBD, Brasil), sob taxas de agitação 100 rpm e temperatura de 298 K, com uma concentração de filme de 500 mg/L e concentração inicial dos corantes de 100 mg/L. As concentrações remanescentes foram determinadas utilizando um espectrômetro na região do visível (Quimis, Q108 DRM, Brasil). Todos os experimentos foram realizados em réplica (n=3) e as capacidades de adsorção ( $q_e$ ) foram determinados pela Equação 1.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} V \quad (1)$$

sendo  $C_0$  e  $C_e$ , respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio na fase líquida (mg/L),  $m$  a massa de filme de quitosana (g) e  $V$  o volume da solução (L).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Ensaios de Adsorção

Os filmes de quitosana modificados com terra ativada foram caracterizados de acordo com as propriedades mecânicas (alongamento e tensão de ruptura) e a espessura. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Pode-se observar na Tabela 1, que os valores das espessuras e propriedades mecânicas (tensões de ruptura e alongamentos) dos filmes modificados não apresentaram diferenças significativas ao nível de 95% ( $p > 0,05$ ).

Tabela 1 – Características dos filmes de quitosana modificados com terra ativada

Características		Valor*	
		Filme modificado com terra ativada (proporção 5:1)	Filme modificado com terra ativada (proporção 2,5:1)
Propriedades mecânicas	Tensão de ruptura (MPa)	29,1±3,1 <sup>a</sup>	28,8±2,1 <sup>a</sup>
	Alongamento (%)	7,5±0,5 <sup>a</sup>	7,1±0,2 <sup>a</sup>
Espessura (µm)		61±3 <sup>a</sup>	61 ± 5 <sup>a</sup>

\*média ± desvio padrão (n=3). Letras iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa (p>0,05).

### 3.2. Análise de Infravermelho dos Filmes de Quitosana Modificado com Terra Ativada

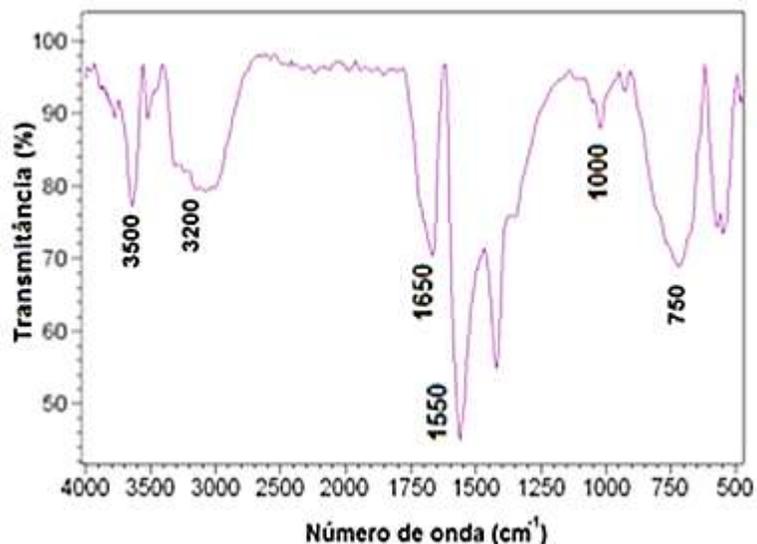


Figura 1 – Espectros de FT-IR do filme de quitosana modificado com terra ativada.

A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho do filme de quitosana modificados com terra ativada na proporção de 5:1. É possível verificar que o espectro apresentou os estiramentos característicos dos filmes de quitosana puro, mostrando que após as modificações, os grupamentos funcionais responsáveis pela adsorção se mantiveram inalterados. Os espectros

mostraram os grupos funcionais característicos da molécula de quitosana, onde entre  $3500$  e  $3200\text{ cm}^{-1}$  estão às bandas relativas aos estiramentos das ligações N-H e O-H. Na região de  $1550\text{ cm}^{-1}$  foram identificados os estiramentos C-N relativos as ligações existentes na amida. Já em  $1000\text{ cm}^{-1}$  os estiramentos C-N estão relacionados com os grupamentos pertencentes à amina. Isto pode justificar uma maior capacidade de adsorção em baixos pHs devido a protonação dos grupos amina e hidroxila mesmo após a modificação com terra ativada.

### 3.3. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de quitosana após a modificação com terra ativada na proporção de 5:1 podem ser visualizadas nas Figuras 2 (a) e (b) respectivamente.

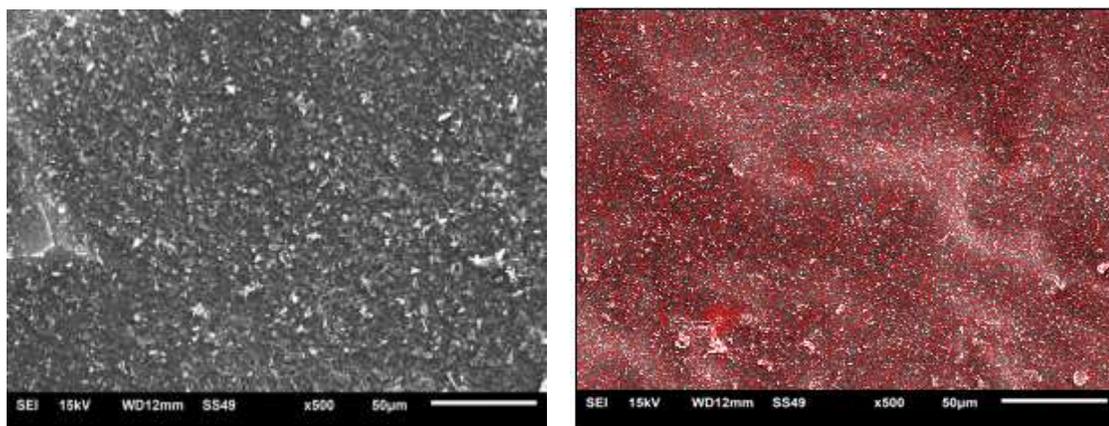


Figura 2 – Imagens de MEV: (a) filme de quitosana modificado com terra ativada, (b) mapeamento do silício na superfície do filme.

Na Figura 2 (a) é possível verificar que a superfície do filme possui superfície com muitas rugosidades. Através de um mapeamento da superfície do filme, com o objetivo de identificar o elemento silício originário da terra ativada (Figura 2 (b)), foi possível visualizar que o mesmo encontra-se homogeneamente distribuído sobre o filme de quitosana. A superfície do filme se mostrou rugosa e estriada.

### 3.4. Comportamento da adsorção do corante reativo preto n° 5 por filme de quitosana modificado com terra ativada em função do pH

Os filmes modificados de quitosana com terra ativada, foram utilizados para tratar o corante têxtil reativo preto n° 5, e avaliar a capacidade de adsorção em diferentes condições de pH (2,0 – 8,0). As Figuras 3 (a) e 3 (b) apresentam os valores da capacidade de adsorção do corante reativo preto 5 por filme modificado de quitosana com terra ativada, nas proporções de 5,0: e 2,5:1 respectivamente, em diferentes pHs.

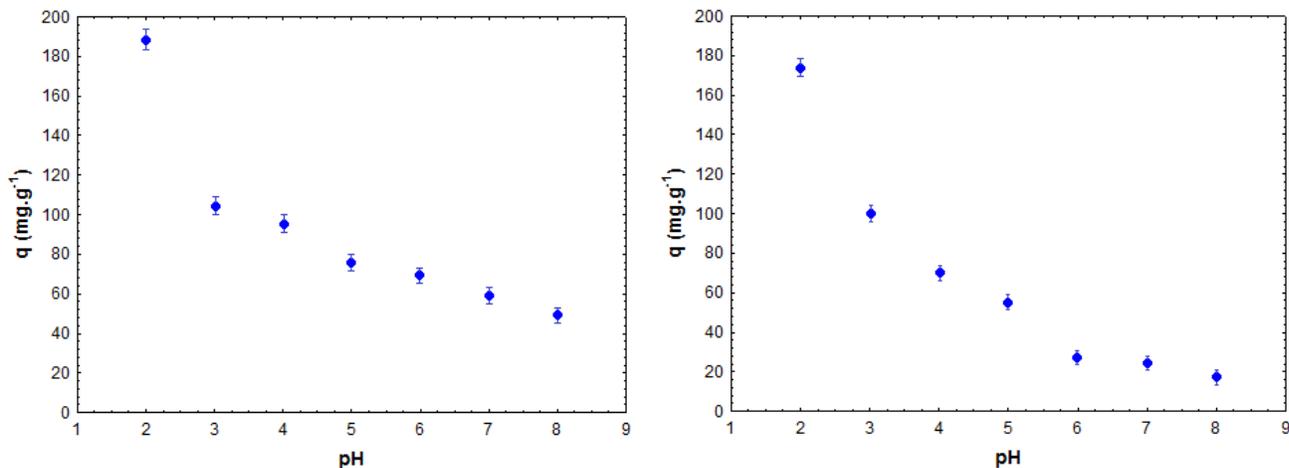


Figura 4 - Capacidade de adsorção do filme de quitosana modificado com terra ativada (relações em massa de quitosana: terra ativada foram de 5:1 (a) e 2,5:1 (b)) em função do pH.

Nas Figuras 3(a) e 3(b), pode-se observar que a adsorção do corante reativo preto n°5 foi favorecido pela redução do pH de 8,0 para 2,0. Isto ocorreu devido aos íons H<sup>+</sup> presentes na solução, os quais facilitam a protonação dos grupos amino da quitosana (NH<sub>2</sub>). Estes grupos amino protonados são os responsáveis pela interação com o corante aniônico.

Assim, as condições mais adequadas para a adsorção de reativo preto n° 5 foram em pH 2,0 para os filmes de quitosana modificados com terra ativada. Nessa condição, as capacidades de adsorção dos filmes de quitosana modificada com terra ativada na maior e menor relações foram de 188 mg/g e 175 mg/g, respectivamente. Isso indica que os filmes modificados são capazes de remover contaminantes como o corante reativo preto n° 5 de soluções aquosas, e que a capacidade do adsorvente é influenciada pelo pH, mostrando que os filmes mantiveram as propriedades da quitosana de possuir sítios capazes de protonar, potencializando a adsorção de ânions como o corante estudado.

## 4. CONCLUSÃO

Os valores de espessura, tensão de ruptura e alongamento dos filmes não apresentaram diferença significativa ao nível de 95% ( $p > 0,05$ ) nas diferentes proporções (5:1 e 2,5:1). O espectro de infravermelho do filme de quitosana modificado com terra ativada apresentou os estiramentos característicos dos filmes de quitosana puro, mostrando que após as modificações, os grupamentos funcionais responsáveis pela adsorção se mantiveram inalterados. Através de um mapeamento da superfície do filme, foi possível visualizar que o silício, originário da terra ativada, encontra-se homoganeamente distribuído sobre o filme de quitosana.

A adsorção do corante reativo preto n° 5 foi favorecido pela redução do pH de 8,0 para 2,0.

Na condição de pH 2, as capacidades de adsorção dos filmes de quitosana modificada com terra ativada na maior e menor relações foram de 188 mg/g e 175 mg/g, respectivamente.

## 5. REFERÊNCIAS

- ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of Optimized Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresour. Technol.*, v.88, p. 143–152, 2003.
- ASTM, Standard test methods for tensile properties on thin plastic sheeting. Método: D00882-00. In: ASTM annual book of ASTM standards, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, p.160-168, 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.
- DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, 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.
- DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. *LWT- Food Sci. Technol.*, v. 44, p. 1786–1792, 2011.
- GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep. Purif. Technol.*, v. 38, p. 43–74, 2004.
- SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.*, v. 91, p. 1915–1929, 2010.
- 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.