

# **EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE CORANTE CATIÔNICO UTILIZANDO QUITINA TRATADA VIA ULTRASSOM**

J. M. N. dos SANTOS<sup>1</sup>, R. da ROSA<sup>1</sup>, I. L. RODRIGUES<sup>1</sup> e G. L. DOTTO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: juhmnsantos@hotmail.com; guilherme\_dotto@yahoo.com.br

**RESUMO** – Neste estudo foram avaliados os comportamentos de equilíbrio e termodinâmico da adsorção de Azul de Metileno em quitina tratada via ultrassom. Foram construídas curvas de equilíbrio experimentais em diferentes temperaturas e, os dados foram ajustados a modelos da literatura. Os resultados mostraram que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados de equilíbrio. A máxima capacidade de adsorção foi de 26,7 mg g<sup>-1</sup>, obtida a 298 K. A adsorção foi espontânea, favorável e exotérmica.

## **1. INTRODUÇÃO**

A utilização de corantes, como o Azul de Metileno, em indústrias têxteis pode gerar uma grande quantidade de efluentes coloridos, resultando em um problema ambiental. Os corantes são moléculas recalcitrantes e podem ser altamente tóxicos, mesmo em pequenas quantidades. Assim, o tratamento dos efluentes coloridos, antes do descarte nos corpos receptores, é fundamental (Mittal *et al.*, 2007). Entre as tecnologias mais comuns para o tratamento de efluentes coloridos, a operação de adsorção apresenta vantagens tanto do ponto de vista ambiental, quanto do econômico, uma vez que podem ser utilizados resíduos como adsorventes. A quitina, por exemplo, um biopolímero natural, pode ser utilizada como adsorvente para remoção de corantes (Ravi Kumar *et al.*, 2000). Esta pode ser obtida de resíduos da indústria pesqueira (Moura *et al.*, 2006). No entanto, a quitina possui pequena área superficial, o que reduz sua capacidade de adsorção. Dessa forma, torna-se interessante a busca de técnicas alternativas que possam aumentar a capacidade da quitina para a remoção de corantes, assim como o tratamento via ultrassom. Este estudo teve como objetivo avaliar a operação de adsorção de Azul de Metileno utilizando quitina tratada via ultrassom como adsorvente. O estudo foi focado na obtenção e modelagem empírica de curvas de equilíbrio e também, da estimação dos parâmetros termodinâmicos.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Obtenção e tratamento da quitina**

A quitina foi obtida a partir de cascas de camarão (*Penaeus brasiliensis*) e tratada via ultrassom. A quitina, em estado bruto, foi isolada dos demais resíduos pelas etapas de desmineralização, desproteinização, desodorização e secagem (Dotto *et al.*, 2011). O

tratamento ultrassônico consistiu da aplicação de sonda de titânio (UP400S, Hielscher) imersa em suspensão com 5,00 g de quitina em 300 mL de água deionizada, durante 1 h, ciclo 1,00 e amplitude de 60% (Dotto *et al.*, 2015).

## 2.2. Experimentos de Adsorção

Os experimentos foram realizados em agitador termostatizado (Marconi, MA 093, Brasil), utilizando Erlenmeyers, em condições experimentais determinadas por testes preliminares. Para todos os experimentos, foram utilizados 50 mL de solução com concentração de Azul de Metileno (MB) variando entre 0 e 400 mg L<sup>-1</sup>, com 5,00 g L<sup>-1</sup> de quitina tratada via ultrassom, pH 10, 150 rpm, e ainda, variando a temperatura entre 298, 308, 318 e 328 K. Para todos os experimentos, a concentração remanescente de MB em solução foi determinada por espectrofotometria (664 nm). O percentual de remoção (%R) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q<sub>e</sub>) foram determinados pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

onde, C<sub>0</sub> é a concentração inicial de MB em solução (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> é a concentração de equilíbrio de MB em solução (mg L<sup>-1</sup>), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução (L).

## 2.3. Equilíbrio e termodinâmica

As isotermas de equilíbrio foram ajustadas aos modelos de Freundlich e Langmuir. A isoterma de Freundlich, calculada a partir da Equação 3, considera que a adsorção ocorre em superfície heterogênea e que a quantidade de adsorbato adsorvido aumenta infinitesimalmente com um aumento da concentração (Freundlich, 1906). O modelo de isoterma de Langmuir, que corresponde à Equação 4, considera uma adsorção em monocamada sobre superfície homogênea (Langmuir, 1918).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

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

onde, k<sub>F</sub> é a constante de Freundlich (mg g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n<sub>F</sub></sup>, 1/n<sub>F</sub> é o fator de heterogeneidade, q<sub>m</sub> é a máxima capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>) e k<sub>L</sub> é a constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>).

A adsorção, do ponto de vista termodinâmico, foi avaliada através das variações da energia livre de Gibbs (ΔG<sup>0</sup>, kJ mol<sup>-1</sup>), entalpia (ΔH<sup>0</sup>, kJ mol<sup>-1</sup>) e entropia (ΔS<sup>0</sup>, kJ mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>). Os valores foram estimados através dos parâmetros obtidos no mais adequado modelo de isoterma, de acordo com as Equações 5, 6 e 7 (Liu, 2009).

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (6)$$

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

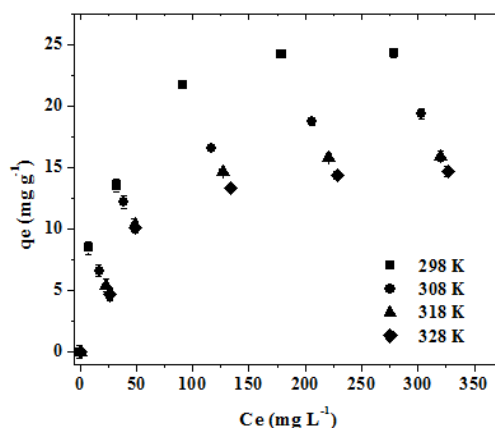
onde,  $K_e$  é a constante de equilíbrio ( $L \text{ g}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $R$  é  $8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $\rho$  é a densidade da solução ( $\text{g L}^{-1}$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram obtidas em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K), com concentração de MB variando entre 0 e  $400 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $5.0 \text{ g L}^{-1}$  de quitina tratada, 150 rpm e pH 10. As curvas de equilíbrio podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 – Isotermas de adsorção de MB em quitina tratada.



As curvas isotermas obtidas podem ser classificadas como do tipo “L2” (Giles *et al.*, 1960). A curvatura inicial mostra que quanto mais sítios preenchidos da quitina, mais difícil é para as moléculas de MB encontrarem um sítio disponível. O patamar indica a formação de uma camada monomolecular de MB sobre a superfície da quitina. Além disso, ainda na Figura 1, pode ser observado o aumento da capacidade de adsorção de MB com a diminuição de temperatura, atingindo valores máximos a 298 K. Isto pode estar relacionado ao fato de que um aumento da temperatura causa um aumento na solubilidade do corante. Assim, as forças de interação entre o MB e a água se tornam mais fortes do que entre MB e a quitina tratada.

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados dos ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 1- Parâmetros de Equilíbrio para adsorção de MB em quitina tratada via ultrassom.

Modelos de Isoterma	Temperatura (K)			
	298	308	318	328
<b>Modelo de Freundlich</b>				
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> ) (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n<sub>F</sub></sup>	5,41	3,63	2,73	2,45
1/n <sub>F</sub>	0,280	0,303	0,320	0,322
R <sup>2</sup>	0,9735	0,9714	0,9507	0,9345
ARE (%)	7,18	9,26	11,78	14,59
<b>Modelo de Langmuir</b>				
q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	26,7	21,7	18,9	17,4
k <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0,0424	0,0294	0,0222	0,0210
R <sup>2</sup>	0,9841	0,9969	0,9892	0,9732
ARE (%)	6,99	2,91	5,61	9,11

Os maiores valores do coeficiente de determinação ( $R^2 > 0.97$ ) e os menores valores de erro médio relativo ( $ARE < 10\%$ ) demonstram que o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar a adsorção de MB em quitina tratada via ultrassom. O parâmetro  $k_L$  aumentou com a redução de temperatura, indicando que a afinidade entre MB e a quitina é maior a 298 K. A mesma dependência foi encontrada para o parâmetro  $q_m$ , confirmando que a capacidade de adsorção foi favorecida pela redução de temperatura.

### 3.2. Termodinâmica

Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção foi avaliada pelas variações da constante de equilíbrio ( $K_e$ , L g<sup>-1</sup>), energia livre de Gibbs ( $\Delta G^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>), entalpia ( $\Delta H^0$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e entropia ( $\Delta S^0$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de MB em quitina tratada via ultrassom

Temperatura (K)	$K_e$ (L g <sup>-1</sup> )*	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )*	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )*	$\Delta S^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )*
298	1,13±0,02	-17,40±0,05		
308	0,64±0,01	-16,50±0,12		
318	0,42±0,02	-15,93±0,03	-11,94±0,10	-0,05±0,01
328	0,36±0,02	-16,03±0,01		

\*média ± desvio-padrão.

Na Tabela 2, pode ser observada a redução da constante de equilíbrio com o aumento de temperatura, indicando que a adsorção de MB em quitina tratada foi favorecida a 298 K. Os valores negativos de  $\Delta G^0$  indicam que a adsorção foi um processo espontâneo e favorável. O processo de adsorção é considerado exotérmico devido aos valores negativos de  $\Delta H^0$ , e a partir da magnitude dos valores obtidos, pode-se inferir que ocorreram interações físicas entre MB e quitina tratada (Machado *et al.*, 2012). Os valores negativos de  $\Delta S^0$  mostram a redução da desordem na interface sólido-líquido durante a adsorção. Comparando os valores de  $\Delta H^0$  e

$T\Delta S^0$ , foi verificado que a adsorção de MB em quitina tratada via ultrassom foi um processo controlado pela entalpia.

#### 4. CONCLUSÃO

Considerando a adsorção de MB em quitina tratada via ultrassom, o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar os dados de equilíbrio, sendo que a máxima capacidade de adsorção foi de 26,7 mg g<sup>-1</sup>, obtida a 298 K. Valores negativos de  $\Delta G^0$  mostraram que a adsorção foi espontânea e favorável. Os valores de  $\Delta H^0$  e  $T\Delta S^0$  mostraram que a adsorção foi exotérmica e controlada pela entalpia.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DOTTO, G.L.; SANTOS, J.M.N.; RODRIGUES, I.L.; ROSA, R.; PAVAN, F.A.; LIMA, E.C. Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. *J. Colloid. Interface Sci.* v. 446, p. 133–140, 2015.
- DOTTO, G.L.; SOUZA, V.C.; MOURA J.M.; MOURA, C.M.; PINTO, L. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. *Drying Technol.* v. 29, p. 1784–1791, 2011.
- FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. *Z. Physic. Chem.* A57, p. 358–471, 1906.
- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. 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. *J. Chem. Soc.* v. 1, p. 3973–3993, 1960.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* v. 40, p. 1361–1403, 1918.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. *J. Chem. Eng.* v. 54, p. 1981–1985, 2009.
- MACHADO, F.M.; BERGMANN, C.P.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; SOUZA, F.E.; JAURIS, I.M.; CALVETE, T.; FAGAN, S.B. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. *Physic. Chem.* v. 14, p. 11139–11153, 2012.
- MITTAL, A.; KURUP, L.; MITTAL, J. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers. *J. Hazard. Mater.* v. 146, p. 243 - 248, 2007.
- MOURA, C.; MUSZINSKI, P.; SCHMIDT, C.; ALMEIDA, J.; PINTO, L. Quitina e Quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: Avaliação do processo em escala piloto. Rio Grande/RS, p. 37-38, 2006.
- RAVI KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, v. 46, p. 1-27, 2000.