

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS CORANTES AZUL BRILHANTE E VERMELHO N° 40 POR HIDROGÉIS DE QUITOSANA EM SISTEMA BINÁRIO

K. A. SILVA¹, E. C. RIOS¹, M. C. MARTINS¹; J. O. GONÇALVES¹, G. L. DOTTO² e L. A. A. PINTO¹

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

² Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: kelias_silva@hotmail.com

RESUMO – Os hidrogéis de quitosana são estruturas tridimensionais poliméricas que podem apresentar em sua estrutura um agente reticulante. Com o intuito de melhorar a estabilidade em soluções ácidas e facilitar o reuso do adsorvente a modificação de hidrogéis se torna viável na remoção de corantes em efluentes. O objetivo deste trabalho foi obter hidrogéis a base de quitosana, realizar a modificação com carvão ativado e verificar seu comportamento cinético na adsorção de corantes em sistema binário. Os hidrogéis, com e sem adição de carvão ativado foram liofilizados e após, caracterizados quanto a seu grau de intumescimento e força de gel. O estudo cinético foi realizado utilizando os corantes alimentícios azul brilhante e vermelho n° 40, agitados a 100 rpm à temperatura ambiente. Os dados experimentais foram ajustados ao comportamento cinético através dos modelos pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Avrami. As capacidades de adsorção foram de 204 mg g⁻¹ e 175 mg g⁻¹ para o hidrogel sem e com carvão, respectivamente. O modelo de Avrami foi o que melhor se ajustou aos dados ($R^2 > 0,95$ e $EMR > 7\%$).

1. INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias utilizam diversos corantes artificiais para melhorar os aspectos sensoriais de seus produtos, onde a aparência é de grande relevância para sua aceitabilidade (Koprivanac e Kusic, 2009). Porém, o descarte dessas substâncias coloridas no meio ambiente podem não ser prejudicial esteticamente, porém são nocivos para organismos biológicos, devido a dificultarem a passagem da luz solar e assim, causar uma diminuição nos processos fotossintéticos (Gupta e Suhas, 2009; Prasad e Santhi, 2012). Portanto, sua remoção por métodos convencionais apresentam baixa eficiência e custos elevados (Gupta e Suhas, 2009). Já a adsorção se destaca por ser um método relevante, devido ao seu baixo custo, fácil operação e alta eficiência (Gupta e Suhas, 2009; Srinivasan e Viraraghavan, 2010). Além disso, dependendo do material adsorvente que é utilizado, pode se tornar um método com maior custo benefício para o tratamento de efluentes coloridos, principalmente no emprego de bioadsorventes.

A utilização da quitosana na adsorção de corantes em soluções aquosas vem ganhando ênfase na literatura devido a esta ser obtida de recursos naturais renováveis, ser biodegradável, biocompatível e não tóxica (Klaypradit e Huang, 2008). No entanto, a quitosana na forma pó, apresenta algumas desvantagens, como: solubilidade em ácido, baixa força mecânica e pequena área de superficial, assim limitando seu desempenho. As modificações físico-químicas surgem como uma alternativa para minimizar estes problemas, e assim incrementando o desempenho da quitosana como material adsorvente (Rinauldo *et al.*, 2006). De tal modo, o hidrogel de quitosana possibilita melhor estabilidade em soluções ácidas, capacidade de reuso, facilidade de separação, além de diminuir o custo do adsorvente, sendo que o glutaraldeído é um dos agentes reticulantes mais utilizados para modificação da quitosana (Mirzaei *et al.*, 2013).

O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar hidrogéis de quitosana liofilizados, com e sem a adição de carvão ativado, e realizar o estudo cinético de adsorção dos corantes azul brilhante e vermelho n° 40 em sistema aquoso binário.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e caracterização do hidrogel

A quitosana foi obtida a partir de rejeitos de camarão (*Penaeus brasiliensis*). Os rejeitos foram fornecidos por indústrias de pescado da cidade de Rio Grande/RS. Primeiramente, os resíduos passaram por uma pré-limpeza, em seguida, foram realizadas as etapas de desmineralização, desproteínização e desodorização, para a obtenção da quitina. A quitina foi desacetilada e então foi obtida a quitosana (massa molar de 150 kDa e grau de desacetilação de $85 \pm 2,2\%$) que passou pelo processo purificação conforme Weska *et al.*, (2007). Após, a quitosana foi seca em leito de jorro de acordo com Dotto *et al.*, (2011) apresentando diâmetro final de 70 μm .

O hidrogel foi obtido a partir da dissolução completa de 4% (m/v) de quitosana em 100 mL de ácido clorídrico 1% (v/v). A modificação do hidrogel de quitosana foi realizada com adição 10% (m/m) de carvão ativado. Posteriormente, após a dissolução foi adicionado 1,5% (v/v) de glutaraldeído em cada solução para a obtenção dos hidrogéis com sem a adição de carvão. Após, os adsorventes foram submetidos à secagem a frio em um liofilizador (Liobras, L108, Brasil) por 48 h, utilizando-se 44 mmHg de vácuo com temperatura de -54°C .

As caracterizações do hidrogéis foram feitas em relação ao grau de intumescimento (GI) e força de gel, antes da liofilização. A força do gel foi determinada de acordo com a metodologia descrita por Zhou e Regenstein (2007), usando um textuômetro (Stable Micro Systems, RT-XT plus, Reino Unido). Na análise do grau de intumescimento, foram pesadas 100 mg de hidrogel liofilizado e estes foram submergidos em água destilada a 25°C durante 4 h. O excesso de água superficial foi removido das amostras inchadas e o grau de intumescimento (GI) foi determinado de acordo com a Equação 1.

$$GI = \frac{(M_t - M_0) \times 100}{M_0} \quad (1)$$

2.2. Cinética de adsorção

Nos experimentos cinéticos foram utilizadas 250 mg L⁻¹ dos adsorventes onde, foram preparadas as soluções com concentração de 100 mg L⁻¹ dos corantes, o pH da solução foi ajustado a pH=3 com auxílio do tampão fosfato dissódico-ácido cítrico 0,1 M L⁻¹ (pHmetro Marte, modelo MB10, Brasil). O hidrogel liofilizado foi adicionado à solução dos corantes, os frascos foram agitados a 100 rpm (*Jar Test*, Innova 44, New Brunswick Scientific, EUA) e alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. As concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria e a capacidade de adsorção no tempo “*t*” (*q_t*) (mg g⁻¹) para cada corante foi determinada de acordo com a Equação 2.

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

Os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Avrami para verificar o comportamento da adsorção nas diferentes condições ao longo do tempo e o modelo mais adequado para representar a operação. As capacidades de adsorção dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Avrami foram determinadas a partir das seguintes Equações 3, 4 e 5 (Skodras *et al.*, 2008).

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (4)$$

$$q_t = q_{AV} (1 - \exp(-k_{AV} t)^n) \quad (5)$$

Os parâmetros foram determinados por regressão não-linear utilizando o método de estimação *Quasi-Newton* (*Statistica 7.0*, *Statsoft*, EUA). A qualidade do ajuste foi verificada de acordo com o coeficiente de determinação (*R*²) e o erro médio relativo (*EMR*).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos hidrogéis

Os hidrogéis foram caracterizados quanto ao grau de intumescimento (GI), onde apresentaram peso constante em 120 s, apresentando valores de GI em torno de 110±4% e 137±6% para os hidrogéis sem e com carvão, respectivamente. Os adsorventes apresentaram uma força do gel ao redor de 723±5 g para ambos os tipos de hidrogéis.

3.2 Ensaios cinéticos

A Figura 1 apresenta as cinéticas de adsorção dos corantes pelos hidrogéis com e sem modificação.

A partir da Figura 1 pode-se observar que o hidrogel liofilizado com carvão apresentou uma maior capacidade de adsorção (204 mg g^{-1}), isto ocorre devido a maior disponibilidade de sítios ativos. Em relação aos corantes. A capacidade de adsorção foi maior para o corante azul brilhante por causa da sua estrutura química (grupos sulfonados), onde o equilíbrio foi obtido em aproximadamente 60 min para ambos os corantes.

Os dados foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda-ordem e Avrami. Os parâmetros cinéticos, os coeficientes de determinação (R^2) e os erros médios relativos (EMR) estão apresentados na Tabela 1. Nesta Tabela pode ser verificado que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais cinéticos foi o modelo de Avrami, devido aos altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,95$) e baixos valores do erro relativo médio ($EMR < 6\%$). Os maiores valores de q_{av} e k_{av} foram obtidos para o hidrogel com carvão.

Figura 1 – Cinética de adsorção dos corantes azul brilhante e vermelho nº40 por hidrogéis liofilizados: (a) sem modificação e (b) com modificação.

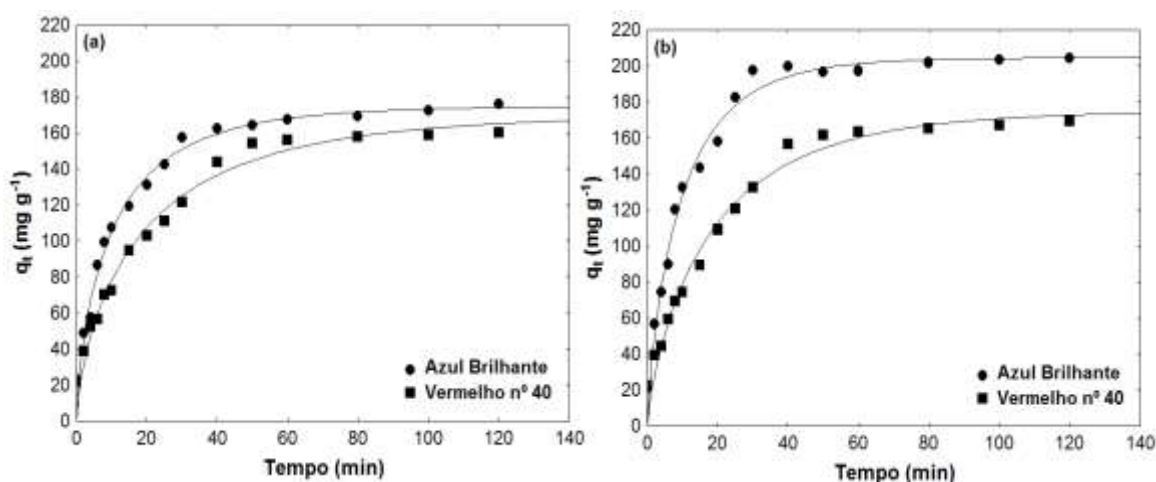


Tabela 1 - Parâmetros cinéticos para a adsorção dos corantes azul brilhante e vermelho nº 40 em sistema binário com quitosana modificada (GD 85%, pH 3).

| Modelo cinético | Corante | | | |
|---|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | Vermelho nº 40 | | Azul Brilhante | |
| | Hidrogel | Hidrogel:carvão | Hidrogel | Hidrogel:carvão |
| Pseudoprimeira ordem | | | | |
| $q_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 156,9 | 167,1 | 166,3 | 199,6 |
| $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | 0,062 | 0,058 | 0,1019 | 0,10352 |
| R^2 | 96,2 | 97,7 | 96,2 | 97,2 |
| ERM (%) | 7,5 | 6,6 | 8,0 | 4,5 |
| Pseudossegunda ordem | | | | |
| $q_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 182,5 | 196,1 | 187,1 | 220,9 |
| $k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$ | 0,0042 | 0,0003 | 0,0007 | 0,0006 |

| | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| R ² | 97,5 | 97,5 | 98,8 | 97,4 |
| ERM (%) | 7,5 | 7,5 | 6,9 | 3,4 |
| Avrami | | | | |
| q _{av} (mg g ⁻¹) | 160,3 | 175,2 | 174,9 | 204,7 |
| k _{AV} (min ⁻¹) | 0,0390 | 0,0519 | 0,0880 | 0,0975 |
| n | 0,6000 | 0,7906 | 0,7048 | 0,7995 |
| R ² | 98,4 | 98,7 | 99,1 | 99,1 |
| ERM (%) | 5,7 | 4,7 | 5,1 | 5,0 |

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliado o comportamento cinético dos hidrogéis na adsorção dos corantes vermelho nº40 e azul brilhante em sistema aquoso binário. Os hidrogéis apresentaram uma força do gel em torno de 723±5g, grau de intumescimento em torno de 110±4% e 137±6% para os hidrogéis sem e com carvão, respectivamente. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Avrami. A maior capacidade de adsorção foi obtida para o hidrogel com carvão, aproximadamente 204 mg g⁻¹, já o hidrogel sem carvão foi em torno de 175 mg g⁻¹, ambos para o corante azul brilhante.

5. NOMENCLATURA

| Símbolo | Definição | Unidade |
|----------------|--|-----------------------|
| C ₀ | Concentrações inicial | (mg L ⁻¹) |
| C _f | Concentrações final na fase líquida | (mg L ⁻¹) |
| m | Massa de adsorvente | (g) |
| q _t | Capacidade de adsorção | (mg.g ⁻¹) |
| V | Volume da solução | (L) |
| M _t | Massa do hidrogel hidratado no determinado tempo | (g) |
| M ₀ | Massa do hidrogel inicial | (g) |

6. REFERÊNCIAS

MIRZAEI, E. B.; RAMAZANI, B. E.; SHAFIEE, S. A. A.; DANAEI, M. M. Studies on glutaraldehyde cross-linked chitosan hydrogel properties for drug delivery systems. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, v. 62, p. 605-611, 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.
- GONÇALVES J. O.; DUARTE, D. A.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Use of chitosan with different deacetylation degrees for the adsorption of food dyes in a binary system. *Clean-Soil, Air, Water*, v. 42, p. 1-8, 2013.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review. *J. Environ. Manage.*, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- KLAYPRADIT, W.; HUANG, Y. W. Fish oil encapsulation with chitosan using ultrasonic atomizer. *LWT - Food Sci. Technol.*, v. 41, p.1133–1139, 2008.
- KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. *Hazardous organic pollutants in colored wastewaters*. New York: New Science Publishers, 2009.
- MIRZAEI, B. E.; RAMAZANI, S. A. A.; SHAFIEE, M.; DANAEI, M. Studies on glutaraldehyde crosslinked chitosan hydrogel properties for drug delivery systems. *Int. J. Polym. Mater.*, v. 62, p. 605–611, 2013.
- PRASAD, A. L.; SANTHI, T. Adsorption of hazardous cationic dyes from aqueous solution onto *Acacia nilotica* leaves as an eco friendly adsorbent. *Sustain. Environ. Res.*, v.22, p. 113-122, 2012.
- RINAULDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, v. 31, p. 603-632, 2006.
- SKODRAS. G.; DIAMANTOPOULOU, I. R.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. *J. Hazard. Mater.*, v. 158, p. 1-13, 2008.
- 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.
- ZHOU, P.; REGENSTEIN, J. M. Comparison of water gel desserts from fish skin and pork gelatins using instrumental measurements. *J. Food Sci.*, v. 72, p. 196–201, 2007.