

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS EM SISTEMA BINÁRIO POR QUITOSANA COM E SEM MODIFICAÇÃO

J. O. GONÇALVES^{1*}, K. A. SILVA¹, B. S. FARIAS, L. A. A. PINTO

¹Universidade Federal do Rio Grande, Escola Química e Alimentos

* e-mail: janaina_sde@hotmail.com

RESUMO

O estudo da modificação da quitosana vem ganhando destaque na literatura, devido à possibilidade de melhorar a sua estabilidade química, aumentar a área superficial, facilitar a separação, dentre outras. A utilização da cianoguanidina na modificação, além de ser pouco investigada, torna o processo de adsorção mais barato devido ao seu custo benefício. O presente trabalho teve como objetivo verificar o comportamento cinético da adsorção dos corantes alimentícios por quitosana sem e com modificação. A quitosana foi obtida, após modificada com cianoguanidina e caracterizada em relação a área superficial específica (MEV) e grupamentos funcionais (FT-IR). Estudos cinéticos de adsorção foram realizados utilizando os corantes azul indigotina e amarelo tartrazina em sistema binário por diferentes quitosanas. Os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami foram ajustados aos dados experimentais. A quitosana modificada apresentou uma superfície mais heterogênea e com protuberâncias quando comparada com a quitosana sem modificação. O modelo de Avrami foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais ($R^2 > 0,95$ e $EMR < 10,0\%$). As capacidades máximas de adsorção para o amarelo tartrazina e azul indigotina, foram respectivamente, de 225 mg g^{-1} e 205 mg g^{-1} , tanto para as quitosanas sem e com modificação.

1 INTRODUÇÃO

Os corantes são moléculas recalcitrantes e muito estáveis, apresentam estruturas aromáticas e complexas, assim os tornando difíceis de serem biodegradados (GUPTA; SUHAS, 2009). Ao serem descartados no meio ambiente, os efluentes coloridos são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, pois afetam os processos fotossintéticos e simbióticos, devido a estes interferirem na passagem da luz solar e assim reduzem a capacidade de reoxigenação da água (SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010). Portanto, é relevante o estudo de

técnicas que auxiliem na remoção destes corantes em efluentes.

A operação de adsorção, em baixas concentrações, se torna mais viável quando comparada aos métodos convencionais (oxidação, separação por membranas e foto catálise) devido ao baixo custo, alta eficiência e simples operação (SALLEH et al., 2011; DEMIRBAS, 2009). A escolha do material adsorvente é de grande importância para o custo do processo do tratamento de efluentes coloridos (KUNZ et al., 2002). Dentre os diferentes tipos de adsorventes, a quitosana se destaca por ser versátil, apresentar alta eficiência, cinética rápida, disponibilidade e

custo benefício (SRINIVASAN e VIRARAGHAVAN, 2010).

A quitosana é um biopolímero biodegradável que apresenta em sua estrutura grupos funcionais amino e hidroxila com alto potencial para interação com corantes (WANNGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Além de ser versátil, a quitosana pode ser modificada, tanto na sua forma física como em sua estrutura química. A modificação química proporciona uma maior estabilidade do biopolímero em meio ácido, possibilidade de incrementar o desempenho na adsorção e reduzir custos do adsorvente (RINAUDO, 2006; FU; WANG, 2011; ZHOU et al., 2014).

Um tipo de agente reticulante utilizado na modificação química da quitosana é a cianoguanidina. Um sólido cristalino incolor, de baixa massa molar, sendo um componente de baixo custo (DRONSKOWSKI; HUI-LIU, 2003; MA et al., 2011). A literatura apresenta poucos estudos voltados para a adsorção de corantes alimentícios por quitosana modificada com cianoguanidina, apesar desta, manter a estabilidade do biopolímero em meio ácido e também reduzir o custo do adsorvente (WANG et al., 2013).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento cinético da adsorção dos corantes alimentícios (azul indigotina e amarelo tartrazina) em sistema binário por quitosana com e sem modificação. A quitosana foi modificada com cianoguanidina, e os adsorventes foram caracterizados utilizando as técnicas de análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami para correlacionar os dados experimentais cinéticos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

1.1 Adsorbato

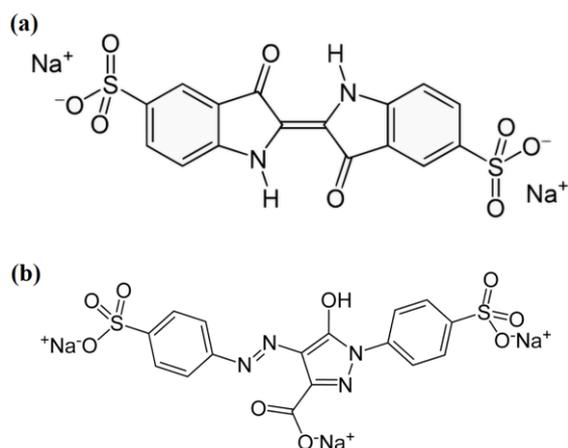
Neste trabalho, foram utilizados os dois corantes alimentícios, azul indigotina e amarelo tartrazina. Os corantes foram fornecidos pela indústria Duas Rodas Ind. (Brasil), com grau de pureza de 85%. A Tabela 1 apresenta as características dos corantes.

Tabela 1 – Características dos corantes alimentícios.

Corantes	Índice de cor (C.I.)	Classe química	Massa molar (g mol ⁻¹)
Azul indigotina	73015	Indigóide	466,35
Amarelo tartrazina	19140	Azo	534,4

As estruturas químicas dos corantes alimentícios estão ilustradas na Figura 1.

Figura 1 – Estruturas químicas dos corantes: (a) azul indigotina e (b) amarelo tartrazina



Fonte: Autores (2015)

O comprimento de onda máximo do corante azul indigotina é de 610 nm e do amarelo tartrazina é 425 nm.

A partir da Figura 1 pode-se verificar a presença dos grupamentos $(SO^3)^-$ presentes nas estruturas dos dois corantes, caracterizando-os como corantes aniônicos (GUPTA; SUHAS, 2009).

1.2 Adsorventes

Os adsorventes utilizados foram quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina. A quitosana foi obtida a partir de rejeitos de camarão (*Penaeus brasiliensis*), fornecidos por indústrias de pescado da cidade de Rio Grande/RS.

Os rejeitos passaram por três etapas principais: desmineralização (ácido clorídrico 2,5 mL/100 mL); desproteinização (hidróxido de sódio 5 g/100 mL) desodorização e despigmentação (hipoclorito de sódio 0,36 mL/100 mL). Após, o material foi seco por 4 h à 80°C, obtendo-se a quitina (MOURA et al., 2011).

A quitina foi desacetilada em um reator de aço inoxidável com aquecimento e agitação mecânica, contendo 3 L de solução de NaOH (421 g L⁻¹) sob agitação de 50 rpm, à temperatura de 130°C por 90 min (WESKA et al., 2007).

A quitosana obtida foi purificada e seca em leito de jorro, apresentando diâmetro de 70 µm (DOTTO et al., 2011).

1.2.1 Modificação da quitosana com cianoguanidina

Para a modificação da quitosana, foram utilizadas 1 g de quitosana (grau de desacetilação 95%, massa molar de 120±4 kDa) dissolvida em 100 mL de ácido clorídrico 1% (v/v) sob agitação até completa dissolução. Após foram adicionados 0,53 g de cianoguanidina (Merck, 99,9%), a temperatura da reação foi elevada para 90°C e a solução foi agitada durante 3 h. A solução de quitosana modificada com cianoguanidina foi deixada em repouso até que atingisse a temperatura ambiente, após foi seca em estufa

à 40°C por 24 h, assim obtendo-se o pó de quitosana modificada (WANG et al., 2013).

As amostras de quitosana antes e após a modificação foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM-6060, Japão) e análise de infravermelho (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japão), a fim de comprovar a modificação.

1.3 Ensaios cinéticos

Nos experimentos cinéticos de adsorção, foi preparada a solução com a mistura dos corantes apresentando uma concentração final de 100 mg L⁻¹. Esta solução foi preparada através da diluição de 50 mL de corante amarelo tartrazina (1000 mg L⁻¹), 50 mL de corante azul indigotina (1000 mg L⁻¹) em água destilada. O pH da solução foi corrigido (pH=3,0) através da adição de 100 mL tampão fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹. Esta condição foi estabelecida em estudos anteriores. Então, 250 mg de de quitosana modificada e sem modificação foram adicionadas em 1 L de solução de corante.

Os experimentos foram realizados em um agitador termostatizado (Innova 44, New Brunswick Scientific, EUA) a 25°C, sob agitação de 150 rpm. Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 100, 120, 140, 160 e 180 min) (DOTTO; PINTO, 2011).

As alíquotas da solução foram filtradas (papel filtro Whatmann n° 40), e as concentrações dos corantes foram determinadas por espectrofotometria (Quimis, Q108, Brasil). Todos os experimentos foram realizados em triplicata e testes de branco foram realizados.

As concentrações finais (mg L⁻¹) corantes amarelo tartrazina (C_A) e azul indigotina (C_B) no sistema binário, foram calculadas de acordo com as Equações 1 e 2 (MAHMOODI et al., 2011).

$$C_A = \frac{(k_{B2}d_1 - k_{B1}d_2)}{(k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1})} \quad (1)$$

$$C_B = \frac{(k_{A1}d_2 - k_{A2}d_1)}{(k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1})} \quad (2)$$

onde, k_{A1} , k_{B1} , k_{A2} e k_{B2} são as constantes de calibração para componentes A e B em dois comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , para o corante amarelo tartrazina e azul indigotina, respectivamente.

A capacidade de adsorção no tempo t (q_t) (mg g^{-1}) para cada corante foi determinada de acordo com a Equação 3.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (3)$$

onde, C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo t na fase líquida (mg L^{-1}), V o volume da solução (L), m a massa de quitosana (g).

1.4 Modelos cinéticos

Para avaliar o comportamento cinético de adsorção foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem assumem que a adsorção é uma reação pseudo-química. A capacidade de adsorção em função do tempo para cada modelo pode ser calculada de acordo com as Equações 4 e 5.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (6)$$

onde, k_1 e k_2 são os coeficientes cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens (min^{-1}) e ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_t corresponde à

quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t , q_1 e q_2 são os valores teóricos para a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtidos através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

O modelo de Avrami é baseado em uma cinética de decomposição térmica (LOPES et al., 2003). Está representado de acordo com a Equação 5.

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

onde, k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}), q_{AV} é a capacidade teórica de adsorção de Avrami (mg g^{-1}) e n é o expoente fracionário.

Os parâmetros das cinéticas foram determinados por regressão não-linear utilizando o método de estimação Hooke-Jeeves (Statística 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). Os resultados foram avaliados estatisticamente através do Teste do Tukey ao nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

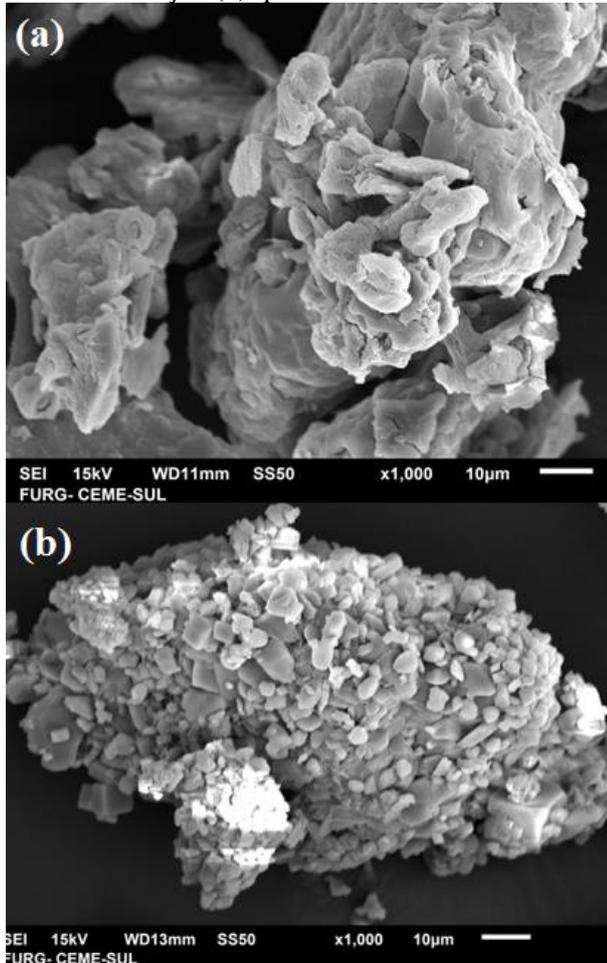
3.1 Caracterização da quitosana com e sem modificação

As características texturais da quitosana com e sem modificação, foram observadas através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) que está apresentada na Figura 2

A partir da Figura 2(a) pode ser observado que a quitosana sem modificação apresentou-se mais homogênea, com superfície mais lisa e ausência de poros. Já a quitosana modificada (Figura 2(b)) retratou uma superfície com concavidades e

protuberâncias, heterogênea e sem poros. Ambas as quitosana apresentaram um diâmetro do pó menor 75 μm .

Figura 2 – Imagens de MEV para (a) quitosana sem modificação (b) quitosana modificada



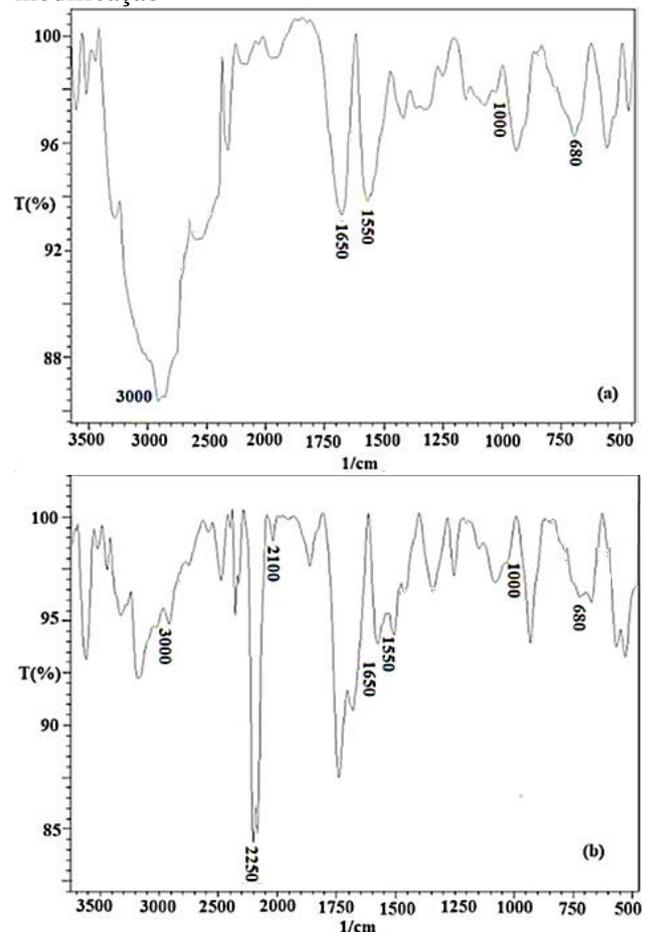
Fonte: AUTORES (2015)

Com o intuito de identificar alterações nos grupos funcionais nas diferentes amostras de adsorventes, foram realizadas análises por FT-IR, que está apresentada na Figura 3.

Na Figura 3(a) verificaram-se as bandas características do pó de quitosana. Os estiramentos das ligações N-H e O-H foram observados nos picos 3350 e 3150 cm^{-1} , respectivamente. A vibração de C=O (banda amida I) foi observada em 1650 cm^{-1} . No pico 1550 cm^{-1} , é observado o estiramento da

ligação C-N da amida. As deformações angulares de C-O-H e H-C-H aparecem em 1450 cm^{-1} . Em 1000 cm^{-1} pode ser verificado o estiramento C-O (DOTTO et al., 2013). A deformação angular da ligação N-H pode ser verificada em 680 cm^{-1} (CADAVAL JR. et al., 2013).

Figura 3 – Espetro infravermelho (FT-IR) (a) quitosana sem modificação (b) quitosana com modificação



Fonte: AUTORES (2015)

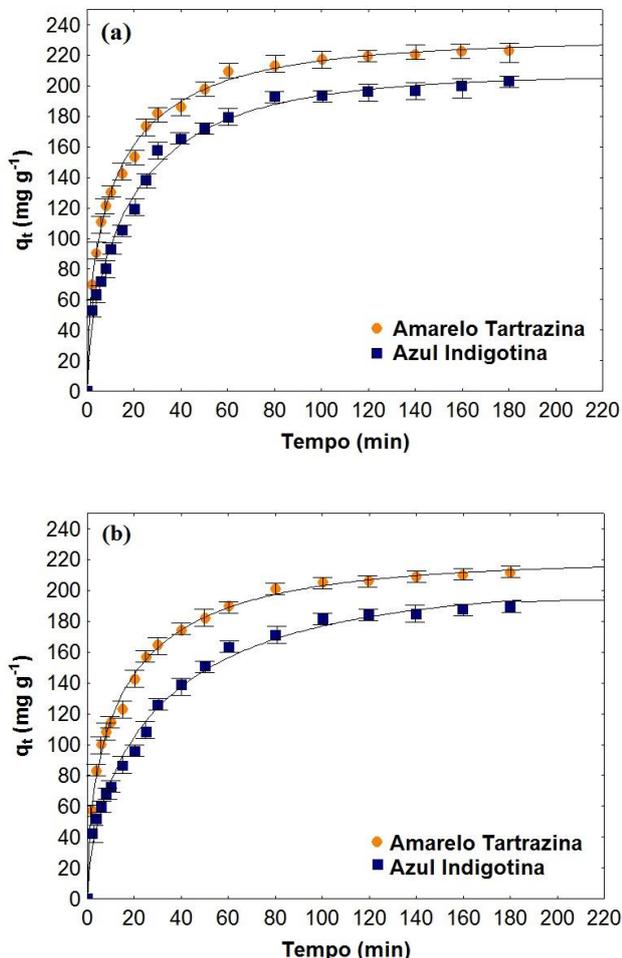
Na Figura 3(b), a principal alteração que pode ser observada após a modificação da quitosana, foi uma banda intensa em torno da banda de 2250 cm^{-1} , que é de um vínculo de sal de amônio formado (ZHAO et. al., 2012). Uma banda em 2100 cm^{-1} apareceu, referente a um pico característico da C≡N da cianoguanidina. A banda larga em torno de

3000 cm^{-1} diminuiu devido à inserção da cianoguanidina no grupo amino de quitosana.

3.2 Cinética de adsorção

A Figura 4 apresenta as curvas cinéticas da adsorção dos corantes em sistema binário por quitosana com e sem modificação.

Figura 4 - Curvas cinéticas de adsorção para os corantes azul indigotina e amarelo tartrazina (a) quitosana sem modificação (d) quitosana com modificação



Fonte: Autores (2015)

Na Figura 4, verificou-se que a quitosana sem modificação (Figura 4(a)) obteve uma maior capacidade de adsorção de ambos os corantes do que a quitosana

modificada (Figura 4(b)). Isto pode ter ocorrido devido à modificação ocupar alguns sítios reativos da quitosana, assim justificando a diminuição da capacidade de adsorção.

O corante amarelo tartrazina apresentou maiores valores da capacidade de adsorção do que o azul indigotina. Este comportamento pode ser verificado para ambos os adsorventes, mostrando a preferência da quitosana modificada pelo corante amarelo tartrazina. Este fato pode ser explicado devido à estrutura do corante e ao tamanho da molécula (Figura 1 e 2). O corante amarelo tartrazina apresenta dois grupos sulfonados e um grupo carboxila em sua estrutura, já o azul indigotina apresenta apenas dois grupos sulfonados. Portanto, o amarelo tartrazina tem mais grupos para interagir com NH_3 e OH do adsorvente (DOTTO et al., 2015).

3.3 Modelos cinéticos

A Tabela 2 apresenta o ajuste dos dados experimentais cinéticos aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

Na Tabela 2 verificou-se que o modelo mais adequado para representar a cinética de adsorção dos corantes por ambos os adsorventes foi o modelo de Avrami ($R^2 > 0,95$ e $\text{ERM} < 10\%$).

Tabela 2 - Ajuste dos modelos cinéticos da adsorção de corantes por diferentes quitosanas.

Modelos	Quitosana sem modificação		Quitosana modificada	
	Amarelo tartrazina	Azul indigotina	Amarelo tartrazina	Azul indigotina
PPO				
q_1 (mg g ⁻¹)	208,7	192,7	196,5	181,8
k_1 (min ⁻¹)	0,0975	0,0588	0,0845	0,0428
R ²	93,3	96,1	93,4	96,0
ERM (%)	10,45	7,30	11,54	9,21
PSO				
q_2 (mg g ⁻¹)	228,4	216,0	216,4	209,0
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0006	0,0003	0,0005	0,0002
R ²	98,5	98,3	98,4	98,1
ERM (%)	4,75	6,08	8,27	5,49
Avrami				
q_{av} (mg g ⁻¹)	229,5	207,0	217,7	204,4
k_{AV} (min ⁻¹)	0,2433	0,1379	0,2156	0,1075
N	0,5355	0,6509	0,5458	0,6347
R ²	99,7	99,2	99,7	99,3
ERM (%)	1,56	4,12	1,82	4,65

PPO:pseudo-primeira ordem, PSO: pseudo-segunda ordem

Fonte: Autores (2015)

4 CONCLUSÃO

Os adsorventes foram obtidos e caracterizados. A quitosana apresentou uma superfície homogênea e lisa, e a quitosana modificada mostrou-se heterogênea, com concavidades e protuberâncias. Os adsorventes apresentaram diferentes grupamentos funcionais, onde foi observado a inserção da cianoguanidina na quitosana. As capacidades máximas de adsorção para os corantes foram de aproximadamente 225 mg g⁻¹ e 205 mg g⁻¹ para o amarelo tartrazina e azul indigotina, respectivamente, sendo que os adsorventes não apresentaram diferença significativa (p<0,05). O modelo de Avrami foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- CADAVAL, JR. T. R. S.; CAMARA, A. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees. **Desalination and Water Treatment**, v.51, p.7690-7699, 2013.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.167 p.1-9, 2009.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; HACHICHA, M. A.; KNANI, S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment. **Food Chemistry**, v.171, p.1-7, 2015.
- DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, JR. T. R. S.; PINTOL. A. A. Application of

chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.214, p.8–16, 2013.

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. **Journal of Hazardous Materials**, v.187, p.164-170, 2011.

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 Science and Technology International**, v. 44, p. 1786-1792, 2011.

DRONSKOWSKI, R.; HUI-LIU, X. Bis(cyanoguanidine) silver (I) Nitrate–cyanoguanidine. **Acta Crystallographica Section C/Crystal Structure Communications**, v. 59, p. 243-245, 2003.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.407-418, 2011.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal- A review. **Journal of Environmental Management**, v.90, p.313-2342, 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMOTRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, p.78-82, 2002.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.263, p.542-547, 2003.

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M.; BAHRAMI, H. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. **Desalination**, v.267, p.64–72, 2011.

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. **Chemical Engineering and Processing**, v.50, p.351-355, 2011.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v.31, p. 603–632, 2006.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v.280 p.1-13, 2011.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v.91, p.1915-1929, 2010.

ZHAO, X.; QIAO, Z. Z.; HE, J. X. Preparation of chitosan biguanidine hydrochloride and application in antimicrobial finish of wool fabric. **Journal of Engineering Fibers Fabrics**, v.5, p.3-20, 2012.

ZHOU, L.; MENG, X.; FU J.; YANGA, Y. C.; YANGA, P.; MI C. Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 735–741, 2014.

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.
Journal of Food Engineering, v. 80, p. 749-
753, 2007.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.;
HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of
dyes and heavy metal ions by chitosan
composites: A review. **Carbohydrate
Polymer**. v.83, p.1446–1456, 2011.

WANG, Y.; QI, Y.; LI, Y.; WU, J.; MA, X.;
YU, C.; JI L. Preparation and characterization
of a novel nano-absorbent based on multi-
cyanoguanidine modified magnetic chitosan
and its highly effective recovery for Hg(II) in
aqueous phase. **Journal of Hazardous
Materials**, v.260, p.9-15, 2013.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES,
CNPq, FAPERGS, FURG pelo auxílio
financeiro, e também ao CEME-SUL/FURG
(Centro de Microscopia Eletrônica da Metade
Sul) pelo suporte analítico.