



ESTUDO DA VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DE UM BIOADSORVENTE PARA A ADSORÇÃO DE CORANTES CARACTERÍSTICOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

B. T. C. Bezerra¹; D. R. Gondim¹; I. J. Silva Jr¹.

1 - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Campus do Pici, Bloco 709 – CEP: 60455-760 – Fortaleza - CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9611, ext. 208 – Fax: (85) 3366-9610 – Email: ivanildo@gpsa.ufc.br

RESUMO: partículas de quitosana/alginato quimicamente modificadas com epícloridrina foram sintetizadas e empregadas como um bioadsorvente para a remoção de corantes presentes em efluentes da indústria têxtil. Neste trabalho, foi estudado a adsorção de um corante básico (azul de metileno) e um reativo (reativo azul 4) em tanque agitado. Objetivando determinar as condições mais adequadas para a adsorção, verificou-se a influência do pH, do tempo de contato e da concentração inicial. Diferentes modelos de isoterma foram empregados para o ajuste dos dados experimentais. Entretanto, o modelo de Toth apresentou uma melhor adequação aos resultados obtidos, sendo a capacidade máxima de adsorção em torno de 16,4 e 114,9 mg/g para os corantes reativo azul 4 e azul de metileno, respectivamente. Sob as condições de estudo, a adsorção dos corantes avaliados no composto quitosana/alginato epoxilada apresentou resultados satisfatórios, revelando uma nova alternativa para a remoção de corantes presentes em efluentes têxteis.

PALAVRAS-CHAVE: quitosana; corantes; adsorção.

ABSTRACT: particles of chitosan/alginate chemically modified with epichlorohydrin were synthesized and used as a bioadsorbent for the removal of dyes present in the textile industry effluent. In this study, the adsorption of a basic dye (methylene blue) and an reactive (reactive blue 4) in stirred tank was investigated. Aiming to determine the most suitable conditions for the adsorption, there was the influence of pH, contact time and initial concentration. Different isotherm models were used to fit the experimental data. However, the Toth model showed a better fit to the results obtained with a maximum adsorption capacity of around 16.4 and 114.9 mg/g for blue reactive dyes 4 and methylene blue, respectively. Under the study conditions, the adsorption of the dyes evaluated in the composite chitosan/alginate epoxilada showed satisfactory results, revealing a new alternative for the removal of dyes present in textile effluents.

KEYWORDS: chitosan; dyes; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação química da água deve-se a uma grande variedade de derivados tóxicos, em particular metais pesados, moléculas aromáticas e corantes. Tal fato corresponde a um sério problema ambiental, sendo de fundamental importância o

desenvolvimento de tecnologias que possam remover esses poluentes presentes em efluentes (Singh *et al.*, 2009).

A qualidade da água é fortemente influenciada pela sua coloração. A presença de pequenas quantidades de corantes em água (menos que 1 ppm para alguns corantes) é altamente perceptível e não-desejado; o olho



humano pode detectar concentrações de 0,005 mg/L. O descarte de efluentes contaminados com corantes além de causar uma coloração anormal, provoca um bloqueio das atividades fotossintéticas de bactérias e plantas aquáticas, além do fato de serem tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (Elwakeel, 2009; Cheung *et al.*, 2009).

Métodos convencionais para a remoção de corantes de efluentes incluem processos físicos, químicos e biológicos. Entretanto, alguns corantes são resistentes às atividades bacterianas e os tratamentos biológicos necessitam de longos tempos para se tornarem efetivos. Assim, o uso de adsorventes para a remoção de corantes de efluentes tem recebido uma considerável atenção e diversos tipos de adsorventes têm sido desenvolvidos com essa finalidade. Dentre esses, destacam-se os derivados da quitosana, o bagaço da cana-de-açúcar e a fibra da casca do coco.

A quitosana (poli-N-acetilglicosamina) é um poligossacarídeo derivado da quitina, polímero mais abundante na natureza depois da celulose, o qual pode ser facilmente obtido de fontes naturais como o rejeito de indústrias pesqueiras, principalmente nas carapaças dos crustáceos, notadamente camarão, lagosta e caranguejo, constituindo cerca de 30% do exoesqueleto desses últimos. No caso do Ceará, isto é uma grande vantagem devido à fácil aquisição e a grande atividade pesqueira existente em nosso litoral, conseqüentemente, barateando os custos que chegam a US\$ 7,5/10 g na Índia, Japão, Polônia, Noruega e Austrália (Kumar *et al.*, 2000).

Diante do que foi exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do composto quitosana/alginato epoxilada como adsorvente para a remoção dos corantes reativo azul 4 e azul de metileno.

Foram investigados a influência do pH, do tempo de contato e da concentração inicial na remoção destes corantes a partir de ensaios em tanque agitado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A água utilizada durante o desenvolvimento desse trabalho foi deionizada através do sistema Millipore-Milli Q. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

2.1. Preparação do Adsorvente

O adsorvente foi preparado de acordo com a metodologia de Adriano (2009), onde 10 g de quitosana (Polymar LTDA, Brasil) 2,5% (m/v) foram dissolvidas em 400 mL de solução de ácido acético PA (VETEC, Brasil) 5% (v/v) e o sistema foi mantido sob agitação mecânica até a total solubilização. Em seguida, foram adicionados 40 mL de metanol PA e 4 mL de anidrido acético PA, ambos da VETEC (Brasil). Após 1h, foram adicionados 10 g de alginato de sódio (VETEC, Brasil) e o sistema foi mantido sob agitação por mais 1h.

Essa solução foi adicionada a 3,6 L de hidróxido de sódio (VETEC, Brasil) 0,1 M para formação do gel e o sistema permaneceu sob agitação moderada por mais 4h, sendo depois lavado com água destilada. Para cada 10 g de gel obtido, foram adicionados 100 mL de dimetilformamida (VETEC, Brasil) e essa mistura permaneceu sob agitação por 30 min a 60 °C em um reator termostatizado (Julabo, Alemanha). Em seguida foram adicionados 0,8 g de hidróxido de potássio (VETEC, Brasil) dissolvidos em 3 mL de isopropanol (VETEC, Brasil) e ao final, 10 mL de epiclóridrina (Sigma-Aldrich, USA). O sistema foi mantido sob agitação a 60 °C por 12h.

2.2. Adsorbato

Os corantes azul de metileno (AM) e reativo azul 4 (RA4), usados nos experimentos, foram obtidos da Sigma-Aldrich. Soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 1M e ácido clorídrico (HCl) 1M foram empregadas para o ajuste do pH das soluções de corante.

Para cada corante analisado, foi obtida uma curva de calibração com base em resultados de absorbância determinados no



espectrofotômetro Thermo Scientific Biomate (USA). A partir dessa curva torna-se possível determinar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluída após o processo de adsorção.

2.3. Ensaios de Adsorção

Os experimentos de adsorção em tanque agitado para os corantes sob o adsorvente estudado foram realizados em um sistema circular com rotação constante, visando à obtenção dos perfis cinéticos de concentração e das isotermas de adsorção.

Inicialmente, avaliou-se o efeito do pH no processo adsorptivo, pois a determinação do pH ideal é de suma importância para a posterior obtenção das curvas cinéticas e isotermas de adsorção. Para a realização de tal ensaio foram preparadas soluções com pH 2, 4, 7, 9 e 12. A tubos contendo 15 mg de bioadsorvente foram adicionados 20 mL de solução do respectivo corante na concentração de 100 mg/L. O sistema permaneceu sob agitação durante 120 min. Em seguida, alíquotas do sobrenadante foram retiradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis, Thermo Scientific Biomate, para a determinação da concentração da solução corante após o equilíbrio.

Para a obtenção das cinéticas, adicionou-se 20 mL da solução de corante nas concentrações iniciais de 100, 200 e 300 mg/L em tubos de ensaio contendo 15 mg de adsorvente. Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise e a concentração da solução remanescente foi determinada através de técnicas espectrofotométricas até que o equilíbrio fosse atingido.

Com o tempo de equilíbrio definido, foi possível obter as isotermas de adsorção (C_{eq} - quantidade de soluto presente na fase fluída (mg/L) em equilíbrio com q - quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)) para diferentes condições de operação. No ensaio para obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção, 20 mL de solução de cada corante foram adicionados a 15 mg de adsorvente;

cada tubo contendo uma solução de diferente concentração. Os tubos permaneceram sob agitação em um sistema rotativo durante 120 min. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante a leitura da absorbância em um espectrofotômetro.

A quantidade de soluto adsorvido na fase fluída foi quantificada a partir de um balanço de massa estimado a partir da Equação 1.

$$q^* = \frac{(C_0 - C_{eq})V_{sol}}{m_{ads}} \quad (01)$$

em que q^* é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), C_{eq} a concentração na fase líquida (mg/L) no equilíbrio, C_0 é a concentração inicial na fase líquida (mg/L), ou seja, anterior ao contato com o adsorvente, m_{ads} é a massa de adsorvente (g) e V_{sol} é o volume da solução (L) disponível para o contato com o adsorvente.

Todos esses ensaios foram realizados a temperatura ambiente de 22 °C. O sistema utilizado durante os ensaios foi o agitador rotativo Tecnal (modelo TE-165).

2.4. Testes de Dessorção

Visando avaliar a capacidade de reutilização do adsorvente empregado neste trabalho foram realizados ensaios de dessorção empregando as micropartículas de quitosana/alginato epoxilada impregnadas com os corantes estudados e soluções de NaOH, KOH e hipoclorito de sódio.

Para realização desses testes, inicialmente, 15 mg do adsorvente estudado foi posto em contato com 20 mL de solução de corante na concentração inicial de 100 mg/L durante 120 min. Em seguida, o adsorvente contido em cada frasco foi removido e submetido a um processo de secagem a vácuo. Logo após o processo de secagem, a massa foi posta em um novo tubo com 20 mL de solução de cada agente empregado para dessorção. Os tubos permaneceram sob agitação no sistema rotativo empregado nas demais análises



durante o mesmo intervalo de tempo empregado para a adsorção.

Ao final de cada processo, foram retiradas alíquotas para leitura da absorbância no espectrofotômetro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do pH sobre a Adsorção

A determinação do pH ideal é bastante relevante no processo de adsorção, uma vez que diferentes espécies quando adsorvidas apresentam regiões específicas de pH adequados para a adsorção. O efeito do pH sobre a capacidade de adsorção dos corantes estudados foi avaliado variando-se o pH na faixa de 2 - 12. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente, para os corantes azul de metileno e reativo azul 4.

Rodrigues (2010) determinou a partir de uma titulação potenciométrica o ponto de carga zero (pH_{ZPC}) da quitosana/alginato epoxilada, ou seja, o pH em que as cargas superficiais do adsorvente se igualam a zero. De posse desse resultado, pôde-se constatar que em pHs menores que 4, a superfície da quitosana alginato/epoxilada se encontra com carga superficial positiva, já na faixa de pH entre 4 e 10 as cargas da superfície desse adsorvente são nulas e em pH maior que 10 os sítios do adsorvente são carregados negativamente.

Como se pode verificar na Figura 1, a quantidade máxima adsorvida de corante azul de metileno foi obtida em pH 12. Sendo o AM um corante básico, esse resultado pode ser explicado a partir de interações eletrostáticas entre a carga superficial negativa do adsorvente ($pH > pH_{ZPC}$) com a carga positiva desse corante.

Para o corante reativo azul 4, o pH 2 corresponde ao máximo de adsorção, conforme pode ser constatado na Figura 2. As interações eletrostáticas entre a carga superficial positiva do adsorvente ($pH < pH_{ZPC}$) e a carga negativa característica dos corantes reativos, proveniente da presença dos

grupos aniônicos, pode justificar o resultado obtido.

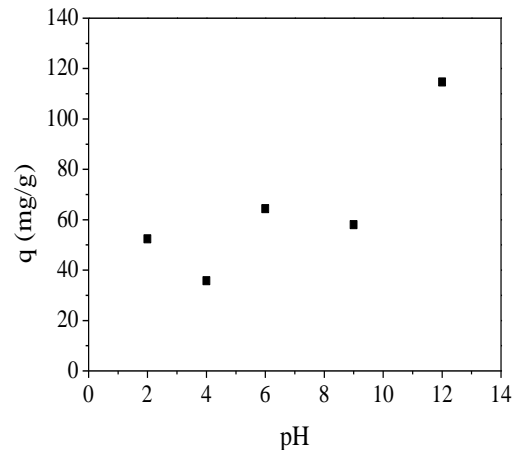


Figura 1. Efeito do pH sobre a adsorção do corante azul de metileno empregando partículas de quitosana/alginato epoxiladas (22 °C).

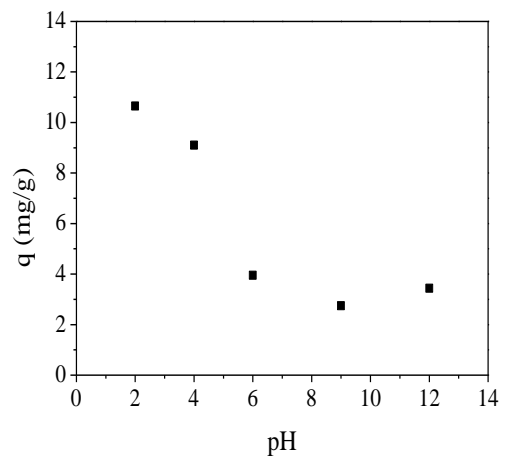


Figura 2. Efeito do pH sobre a adsorção do corante reativo azul 4 empregando partículas de quitosana/alginato epoxiladas (22 °C).

3.2. Cinética de Adsorção

As cinéticas de adsorção obtidas para os corantes azul de metileno e reativo azul 4 são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

A partir de uma análise dessas figuras, pode-se constatar que o sistema atinge o equilíbrio em torno de 100 min para ambos os corantes, uma vez que a concentração não mais sofre uma variação significativa.

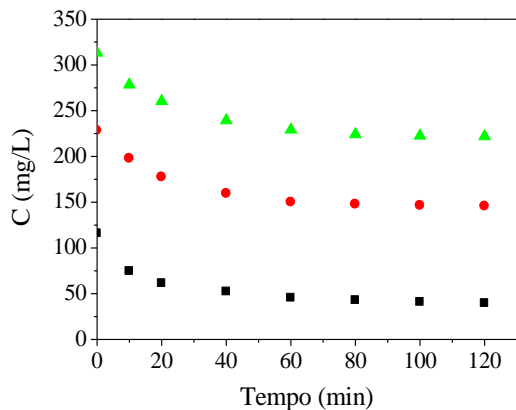


Figura 3. Curvas cinéticas obtidas para o corante azul de metileno em partículas de quitosana/alginate epoxiladas (22 °C).

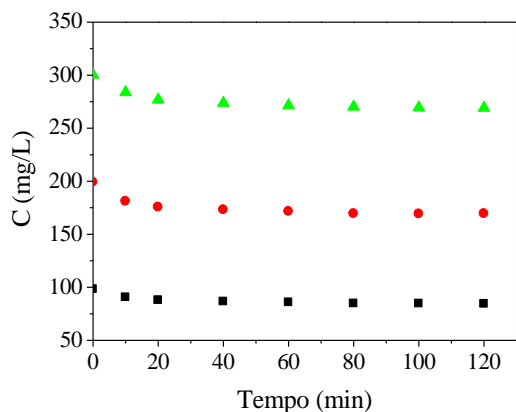


Figura 4. Curvas cinéticas obtidas para o corante reativo azul 4 em partículas de quitosana/alginate epoxiladas (22 °C).

Nessas curvas é notório o rápido decaimento nos primeiros instantes. Esse fato pode estar ligado ao rápido transporte das moléculas de corante no início do processo de adsorção, uma vez que o gradiente de concentração máximo e as interações eletrostáticas atrativas entre as moléculas dos corantes e a superfície da quitosana/alginate epoxilada tenderiam a incrementar a velocidade de transferência de massa das moléculas dos corantes na superfície externa das partículas e nos poros do adsorvente.

3.3. Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção é fundamental para o entendimento do mecanismo de adsorção. Informações importantes em relação à quantidade máxima de adsorbato retido pelo adsorvente e sua concentração ainda remanescente em solução podem ser interpretadas. Em geral, a quantidade de material adsorvido por massa de adsorvente aumenta, embora não em proporção direta, com o aumento da concentração inicial da solução em estudo (Weber *et al.*, 1996).

As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, as isotermas de adsorção obtidas para os corantes azul de metileno e reativo azul 4 em uma faixa de concentrações variando entre 25 e 300 mg/L. Em tais gráficos verificam-se ainda a presença dos ajustes de diferentes modelos de isoterma aplicados aos dados experimentais.

A partir de uma análise das isotermas obtidas nesse estudo, pode-se constatar que as mesmas apresentam um comportamento favorável de acordo com a classificação reportada por McCabe *et al.* (1985), dado que existe uma região inicial côncava na direção da concentração de equilíbrio que tende a uma região de saturação. Ou seja, pequenas variações de concentração na fase fluída ocasionam bruscas mudanças na concentração da fase adsorvida. Nota-se também que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de corante na solução devido à saturação progressiva da monocamada. Comportamento similar foi apresentado por Chaves (2009) e Rosa (2009) para a adsorção de diversos corantes em quitosana modificada ou não.

Os diferentes modelos de ajuste de isoterma foram usados para uma análise mais minuciosa dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. A partir dos valores obtidos para os parâmetros da equação representativa de cada modelo pôde-se ter uma idéia da intensidade da interação entre o adsorbato e os sítios ativos do adsorvente, bem como das propriedades superficiais e da afinidade entre esses. Os valores obtidos para

os parâmetros das equações de ajuste estão contidos nas Tabelas 1 e 2.

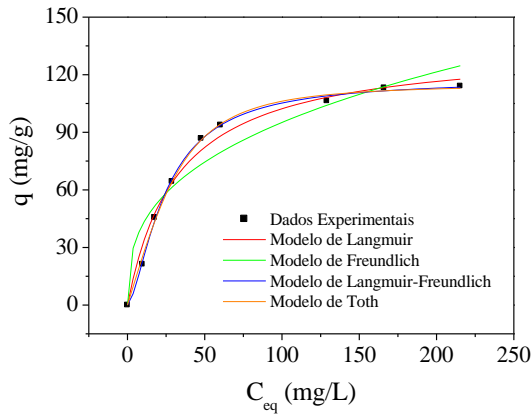


Figura 5. Isoterma de adsorção obtida para o corante azul de metileno em partículas de quitosana/alginate epoxiladas ($T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$).

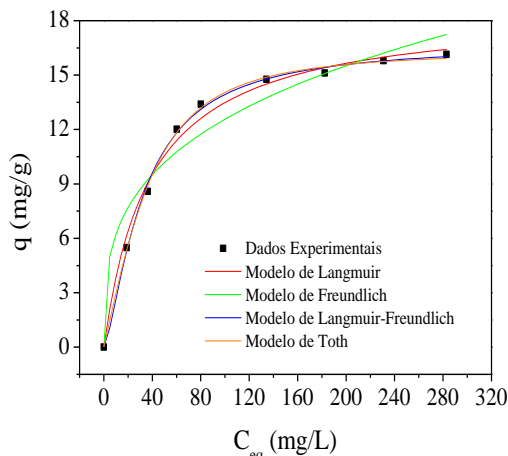


Figura 6. Isoterma de adsorção obtida para o corante reativo azul 4 em partículas de quitosana/alginate epoxiladas ($T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Com base em uma análise estatística dos resultados contidos nas Tabelas 1 e 2, pode-se concluir que o modelo de Toth apresentou uma melhor adequação aos dados experimentais, uma vez que os valores obtidos para o χ^2 são os mais baixos e os obtidos para o R^2 são próximos a unidade. Os resultados relativamente altos obtidos para k_L expressam que existe uma forte interação entre tais corantes e o adsorvente estudado.

Tabela 1. Resultados obtidos a partir do ajuste dos modelos aos dados experimentais do corante AM.

	k	R^2	χ^2
Langmuir	32,35	0,986	0,63
Freundlich	19,74	0,930	0,57
Langmuir-Freundlich	98,03	0,997	0,92
Toth	113,27	0,998	0,43

Tabela 2. Resultados obtidos a partir do ajuste dos modelos aos dados experimentais do corante RA4.

	k	R^2	X^2
Langmuir	38,23	0,992	0,27
Freundlich	103,09	0,953	1,16
Langmuir-Freundlich	94,89	0,998	0,19
Toth	128,73	0,999	0,06

3.4. Dessorção

A partir do conhecimento da concentração de corante presente no sobrenadante ao final de cada fase para se concluir esse processo e com base em um cálculo simples do percentual de dessorção chegou-se aos resultados que estão apresentados na Tabela 3.

A tabela em questão contém apenas os resultados obtidos para os eluentes NaOH e KOH, conforme pode ser verificado. O emprego da solução de hipoclorito de sódio como agente de dessorção não foi satisfatório, uma vez que ao final do processo, o adsorvente teve suas características texturais alteradas.

Tabela 3. Percentual de dessorção dos corantes.

	<i>NaOH</i>	<i>KOH</i>
Azul de Metileno	33,4%	18,4%
Reativo Azul 4	29,8%	17,1%



Com base em uma análise dos dados contidos na Tabela 3, pode-se deduzir que o processo de dessorção não se mostrou muito favorável, pois os valores obtidos para o percentual de dessorção dos corantes são relativamente baixos.

Para que se pudesse constatar os resultados aqui obtidos foi realizada uma caracterização, por meio da técnica de infravermelho (FTIR), do adsorvente puro e impregnado com os corantes, conforme apresentado nas Figuras 7 e 8.

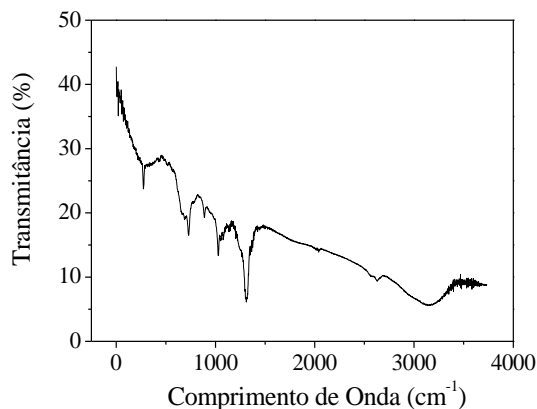


Figura 7. FTIR da quitosana/alginato epoxilada.

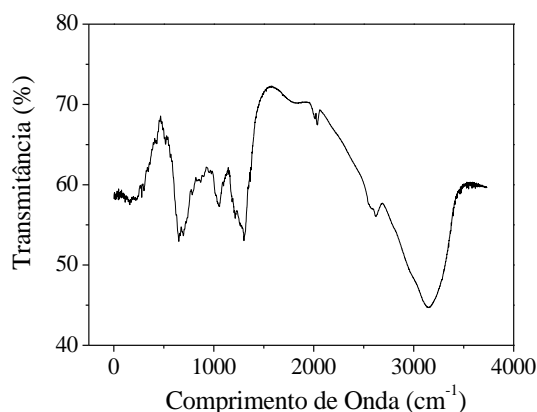


Figura 8. FTIR da quitosana/alginato epoxilada impregnada com corantes.

O estudo dos gráficos obtidos a partir do FTIR mostrou que ao adsorver os corantes, o adsorvente apresentava além dos seus grupos funcionais característicos, outro grupamento, o qual caracteriza uma cadeia aromática orto-

substituída, indicativo de uma forte ligação entre o sítio ativo da quitosana/alginato epoxilada e os corantes avaliados.

4. CONCLUSÕES

As partículas de quitosana/alginato epoxilada foram eficaz na adsorção dos corantes azul de metileno e reativo azul 4.

O estudo do efeito do pH na adsorção dos corantes estudados mostrou que o pH do meio no qual obtém-se uma máxima quantidade adsorvida dependerá das propriedades específicas de cada corante.

A partir das curvas cinéticas verificou-se que o sistema atinge o equilíbrio em aproximadamente 100 min. Com o tempo de equilíbrio definido foi possível obter as isotermas de adsorção.

Como base em uma análise das isotermas obtidas neste trabalho, pôde-se concluir que o adsorvente estudado consegue adsorver em maior quantidade o corante azul de metileno. O fato observado sugere que o tamanho molecular do corante interfere no processo de adsorção, uma vez que o azul de metileno apresenta uma massa molar inferior quando comparado ao reativo azul 4.

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que as partículas de quitosana/alginato epoxilada apresentam um elevado potencial como adsorvente para a remoção de corantes de efluentes industriais aquosos, devido ao baixo custo e excelente potencial de remoção.

5. REFERÊNCIAS

ADRIANO, W. S. *Preparação e caracterização de derivados de enzimas industriais em quitosana*. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2008.

CHAVES, J. A. P. *Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização*. Tese (Doutorado em Química) –

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2009.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y. S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresource Technology*, v.100, p.1143-1148, 2009.

ELWALKEEL, K. Z. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal Hazardous Mater*, v.167, p.383-392, 2009.

KUMAR, G.; BRISTOW, J. F.; SMITH, P. J. Enzymatic gelation of the natural polymer chitosan. *Polymer*, v.41, p.2157-2168, 2000.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill International Book Company, 1985.

RODRIGUES, E. C. *Estudo de adsorção de celulase e albumina de soro bovino utilizando microesferas de quitosana/alginato quimicamente modificadas com epicloridrina*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, 2010.

ROSA, S. *Adsorção de Corantes Reativos Utilizando Sal Quaternário de Quitosana como Adsorvente*, Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SINGH, V.; SHARMA, A. K.; SANGHI, R. Poly(acrylamide) functionalized chitosan: an efficient adsorbent for azo dyes from aqueous solutions. *Journal Hazardous Mater*, v.166, p.327-335, 2009.

WEBER JR.; W. J.; DIGIANO, F. A. *Process dynamics in environmental systems*. New York: John Willey, p.943, 1996.