



# ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE DE CORANTES REATIVOS EMPREGANDO QUITOSANA/ALGINATO EPOXILADA COMO ADSORVENTE

B. T. C. Bezerra<sup>1</sup>; M. S. Gama<sup>1</sup>; J. E. Aguiar<sup>1</sup>; I. J. Silva Jr<sup>1</sup>.

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](mailto:ivanildo@gpsa.ufc.br)

**RESUMO:** Este estudo visa avaliar os parâmetros de um sistema multicomponente de adsorção de corantes característicos de efluentes da indústria têxtil a partir de um bioadsorvente à base de quitosana. De forma a simular tal efluente, foram empregados dois corantes reativos com tamanho molecular diferente, o reativo azul 4 (RA4) e o reativo violeta 5 (RV5). Ensaios em tanques agitados foram efetuados para a requisição das curvas de cinética e isoterma na mistura binária RA4-RV5. No sistema multicomponente verificou-se que o peso molecular influi na capacidade de adsorção, uma vez que o menor corante (RA4) foi adsorvido em maior quantidade quando comparado ao reativo violeta 5, cujo tamanho molecular é um pouco superior. Os resultados obtidos foram ajustados utilizando o modelo Langmuir expandido e tal ajuste se adequou de forma satisfatória aos dados experimentais.

**PALAVRAS-CHAVE:** quitosana; adsorção; multicomponente.

**ABSTRACT:** This study aims to evaluate the parameters of a multicomponent adsorption system of characteristic dye effluents from the textile industry from a bioadsorbent based on chitosan. In order to simulate such effluent two reactive dyes of different molecular size, reactive blue 4 (RA4) and reactive violet 5 (RV5) were used. Assays were performed in stirred tanks for the request of kinetic and isotherm curves in binary mixture RA4-RV5. In multicomponent system it was found that the molecular weight influences the adsorption capacity, since the smaller dye (RA4) was adsorbed in greater amounts when compared to reactive violet 5, whose molecular size is slightly higher. The results obtained were fitted using the Langmuir model and expanded such adjustment is satisfactorily adapted to the experimental data.

**KEYWORDS:** chitosan; adsorption; multicomponent.

## 1. INTRODUÇÃO

Devido às exigências do mercado consumidor estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 2.000 destes disponíveis para a indústria têxtil e 20% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o meio ambiente como efluentes (Guaratini e Zanoni, 2000).

A degradação de corantes e seus produtos derivados podem ser tóxicos e

cancerígenos, mesmo em baixas concentrações (Mouzdahir *et al.*, 2010).

A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Outros problemas são: afetam significativamente a atividade fotossintética pela redução da penetração da luz solar; podem ser tóxicos a vida aquática pela presença de metais; interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de águas residuárias (Houk, 1992).



O tratamento de águas residuárias industriais tem sido amplamente estudado devido à rigorosa fiscalização ambiental. Apesar da existência de várias alternativas de tratamento, não há um processo capaz para fazer uma completa mineralização dos efluentes coloridos, principalmente devido a sua complexidade. A maioria das indústrias utiliza processos de oxidação biológica que não são totalmente efetivos na remoção da cor dos efluentes.

A adsorção é uma das técnicas que tem sido relatada como promissora para remoção de corantes. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois está associada a elevadas taxas de remoção (Mouzdahir *et al.*, 2010). Em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo (Kunz *et al.*, 2002).

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 polissacarídeo 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 da quitosana/alginato epoxilada como adsorvente para a remoção de corantes presentes em uma mistura binária simulando um efluente têxtil.

## 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

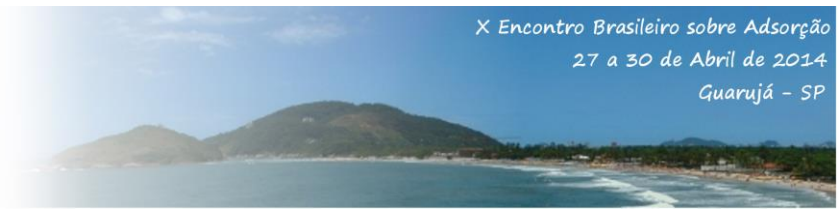
O adsorvente foi preparado de acordo com a metodologia de Adriano (2009), onde 10 g de quitosana (Polymar LTDA, Brasil) 2,5% (m/v) foram dissolvidas em 400 mL de solução de ácido acético PA (VETEC, Brasil) 5% (v/v) e o sistema foi mantido sob agitação mecânica até a total solubilização. Em seguida, foram 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.

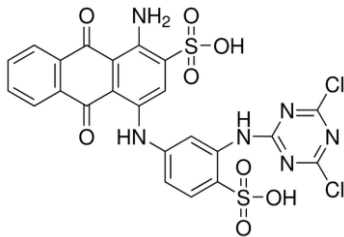
### 2.2. Adsorbato

Os corantes reativo azul 4 e reativo violeta 5, usados nos experimentos, foram obtidos da Sigma-Aldrich. A estrutura química das moléculas desses corantes estão representadas nas Figuras 1 e 2 e suas propriedades relevantes são apresentadas na Tabela 1.

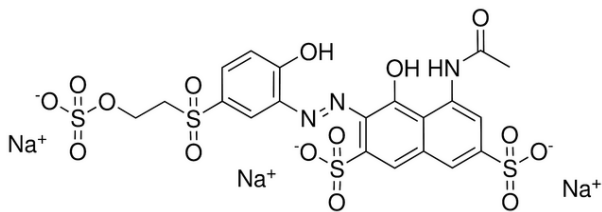
Para cada corante analisado, foram obtidas duas curvas de calibração, cujas constantes são de suma importância para a



determinação da concentração dos mesmos, com base em resultados de absorvância determinados no espectrofotômetro Thermo Scientific Biomate (USA).



**Figura 1.** Estrutura química do corante RA4.



**Figura 2.** Estrutura química do corante RV5.

**Tabela 1.** Propriedades importantes dos corantes.

	$\lambda_{MÁX}$ (nm)	Massa Molar
<b>RA4</b>	595	637,43
<b>RV5</b>	562	735,58

### 2.3. Ensaio de Adsorção

Os experimentos de adsorção em tanques agitados 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.

Para a obtenção das cinéticas, adicionou-se 20 mL de uma solução binária dos corantes em uma dada concentração inicial em tubos de ensaio contendo 15 mg de adsorvente. Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise e a concentração dos respectivos corantes presentes na solução remanescente foi determinada através da leitura da absorvância final no comprimento de onda característico de cada corante e das constantes obtidas a partir das curvas de calibração previamente determinadas.

As equações empregadas para o cálculo da concentração de cada corante na solução remanescente seguem abaixo:

$$C_{RA4} = \frac{k_{RV5}'' Abs' - k_{RV5}' Abs''}{k_{RA4}' k_{RV5}'' - k_{RA4}'' k_{RV5}'} \quad (01)$$

$$C_{RV5} = \frac{k_{RA4}' Abs'' - k_{RA4}'' Abs'}{k_{RA4}' k_{RV5}'' - k_{RA4}'' k_{RV5}'} \quad (02)$$

sendo  $k_{RA4}'$ ,  $k_{RA4}''$ ,  $k_{RV5}'$ ,  $k_{RV5}''$  constantes características das curvas de calibração obtidas para cada corante,  $Abs'$  a absorvância no comprimento de onda máximo do corante analisado e  $Abs''$  a absorvância atingida ao se realizar a leitura no comprimento de onda máximo do segundo corante.

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 binária 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 absorvância no espectrofotômetro.

A quantidade de soluto adsorvido na fase fluída foi quantificada a partir de um balanço de massa estimado a partir da Equação 3.

$$q^* = \frac{(C_0 - C_{eq})V_{sol}}{m_{ads}} \quad (03)$$

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.

O modelo de Langmuir expandido, descrita por Chan *et al.* (2012), foi aplicado para ajuste dos dados experimentais a fim de descrever o comportamento ideal em um sistema de adsorção multicomponente em tanques agitados. A Equação 4, abaixo, demonstra a expressão matemática empregada.

$$q_{e,i} = \frac{1}{P_i} \frac{k_i C_{e,i}}{1 + a_i C_{e,i}} \quad (04)$$

$$P_i = \frac{(k_i/a_i)_{monocomponente}}{(k_i/a_i)_{multicomponente}} \quad (05)$$

em que  $q_{e,i}$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio para o componente  $i$ ,  $k_i$  e  $a_i$  representam os parâmetros individuais da equação de Langmuir expandida e  $C_{e,i}$  a concentração do componente  $i$  no equilíbrio.

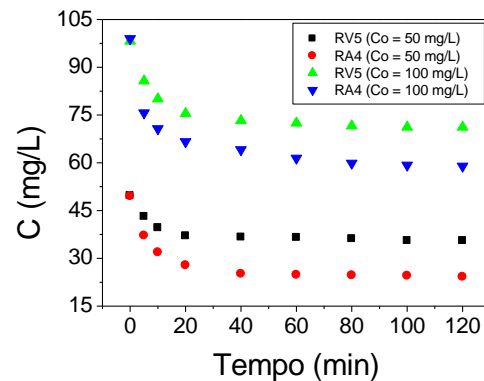
Para que se pudesse determinar os valores dos coeficientes individuais ( $k_i$  e  $a_i$ ) presente na Equação 4, se fez necessário a obtenção de isotermas de adsorção monocomponente para cada corante avaliado. Em seguida, realizou-se o ajuste de Langmuir (Equação 6) aos dados experimentais para que se obtivessem os valores dos parâmetros almejados.

$$q_{máx} = \frac{k C_{eq}}{1 + a C_{eq}} \quad (06)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Cinética de Adsorção

As cinéticas de adsorção obtidas para a solução binária formada a partir da mistura dos corantes reativo violeta 5 e reativo azul 4 são apresentadas na Figura 3.



**Figura 3.** Curvas cinéticas obtidas para a solução binária dos corantes RA4 e RV5 em partículas de quitosana/alginateo epoxilada.

A figura demonstra a influência do tempo de contato na quantidade de corante adsorvida. A remoção foi rápida nos estágios iniciais de contato e gradualmente decresceu até atingir o equilíbrio. Pode-se notar que as cinéticas de adsorção seguem um comportamento similar, com uma queda brusca da concentração inicial dos corantes em solução nos primeiros instantes de contato, alcançando-se o equilíbrio em um tempo de aproximadamente 60 min para ambas as concentrações estudadas.

O rápido decaimento nos primeiros instantes pode ser justificado pelo intenso 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/alginateo epoxilada tenderiam a incrementar a velocidade de transferência de massa das moléculas dos corantes na superfície externa das partículas e nos poros do adsorvente.

Observou-se também que a adsorção dos corantes pelo adsorvente aumenta com a concentração inicial da solução dos corantes. Segundo Vimonses *et al.* (2009), um aumento na concentração inicial de corante leva a um aumento do gradiente de massa entre a solução e o adsorvente, e portanto, age como uma força motriz para a transferência de massa das

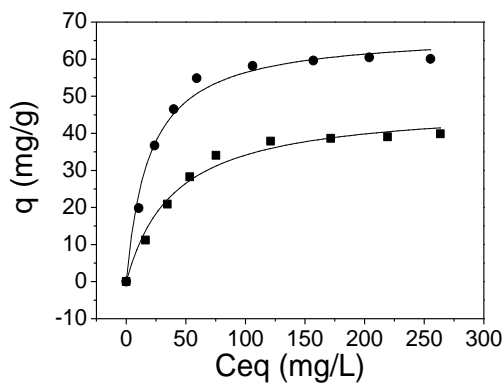




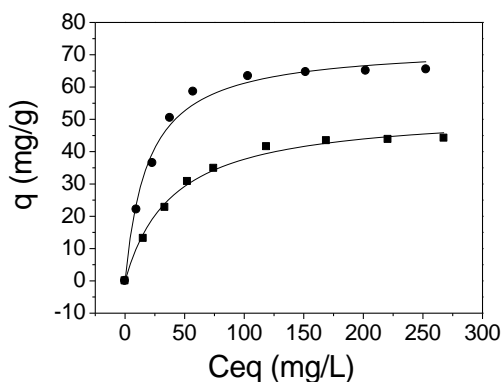
moléculas de cor da solução para a superfície das partículas.

### 3.2. Isoterma de Adsorção

A Figura 4 representa a isoterma de adsorção obtida para a solução binária dos corantes reativo azul 4 e reativo violeta 5. Essa figura apresenta ainda o ajuste de Langmuir expandindo aos dados experimentais, sendo seus parâmetros estimados a partir da Equação 4 e apresentados na Tabela 2. Vale ressaltar que tal tabela contém ainda os valores obtidos para os coeficientes  $k$  e  $a$ , obtidos a partir da equação de Langmuir aplicada à isoterma dos corantes na sua forma pura (Figura 5), os quais foram inseridos por sua vez na equação de Langmuir expandindo.



**Figura 4.** Isoterma de adsorção obtida para a solução binária dos corantes RA4 (●) e RV5 (■) em partículas de quitosana/alginate epoxilada.



**Figura 5.** Isotermas de adsorção obtidas para os corantes RA4 (●) e RV5 (■) em partículas de quitosana/alginate epoxilada.

A Tabela 2 contém ainda os valores obtidos para os coeficientes  $k$  e  $a$ , obtidos a partir da equação de Langmuir aplicada à isoterma dos corantes na sua forma pura (Figura 5), os quais foram inseridos por sua vez na equação de Langmuir expandindo, no estudo multicomponente.

**Tabela 2.** Parâmetros obtidos pela equação de Langmuir expandida.

Parâmetro	RA4	RV5
$k$ (L/g)	3,77	1,32
$a$ (L/g)	0,05	0,02
$P$	1,09	1,11
$q_{máx}$ (mg/g)	71,42	39,19

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 Rosa (2009) para a adsorção de diversos corantes em quitosana modificada ou não.

Poucos trabalhos relatam o estudo de adsorção de sistema multicomponente utilizando corantes na mistura, porém, Chan *et al.* (2012) em seu trabalho avaliou um efluente sintético a partir de corantes têxteis como sistema binário adsorvido em carbonos ativados obtidos a partir de resíduos de pneus. Os corantes utilizados na composição foram azul ácido 25 e amarelo ácido 117. Os autores observaram que houve uma seletividade no sistema, quando o corante azul ácido 25 foi



melhor assimilado pelos carbonos ativados em comparação com o amarelo ácido 117, atribuindo o ocorrido ao tamanho das moléculas. Assim, no sistema binário, a chance é elevada de que o menor corante seja adsorvido mais rápido, porque pode mover-se e difundir-se com maior facilidade.

Com base em uma análise da Figura 4, pode-se verificar que o estudo realizado neste trabalho é condizente com o reportado por Chan *et al.* (2012), uma vez que na mistura binária, o corante reativo azul 4 que foi melhor assimilado, apresenta um peso molecular inferior quando comparado ao RV5.

Se compararmos as Figuras 4 e 5 notaremos que a adsorção dos corantes no sistema multicomponente foi menor do que no sistema empregando um único componente.

Allen *et al.* (1988) explicam que a redução da capacidade em um sistema binário pode ser justificado por fatores como: (1) a interação entre os corantes em solução ou o impedimento entre tais corantes; (2) a mudança de carga de superfície do material; (3) a competição entre os corantes para os sítios ativos disponíveis na superfície do material ou ainda o retardamento adsorptivo de uma molécula em relação a outra.

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados pode-se chegar à conclusão de que o processo de adsorção multicomponente de corantes reativos com diferentes pesos moleculares em quitosana/alginato epoxilada mostrou-se eficaz.

A influência do tamanho molecular na adsorção competitiva de corantes também foi avaliada nesse estudo e pôde-se notar que quanto menor a molécula, mais facilmente será sua adesão à superfície do adsorvente, favorecendo assim, o processo adsorptivo.

Além disso, o modelo de Langmuir expandido foi aplicado com sucesso aos dados experimentais e os resultados apresentados nas isotermas são condizentes com o reportado na literatura.

## 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.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.280, n.2, p.322-333, 2004.
- CHAN, O. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v.191, p.162-170, 2012.
- GAMA, M. S.; NOGUEIRA, K. A. B.; SANTOS, S. M. L.; AZEVEDO, D. C. S.; SILVA JR., I. J. Obtenção de parâmetros fundamentais de equilíbrio e de transporte de massa na adsorção de albumina de soro bovino em SBA-15. *EBA9 & IBA1*, Recife, 2012.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v.23, p.71-78, 2000.
- HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents. *Mutation Research*, v.277, p.91-138, 1992.
- 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.
- MOUZDAHIR, Y. E.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R.; GIL, A.; KARELI, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination*, v.250, p.335 – 338, 2010.
- NOUROUZI, M. M.; CHUAH, T. G.; CHOONG, T. S. Y. Adsorption of reactive



dyes by palm kernel shell activated carbon: application of film surface and film pore diffusion models. *E-Journal of Chemistry*, v.6, p.949-954, 2009.

OCAMPO-PÉREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; PADILLA-ORTEGA, E. Equilibrium and kinetic adsorption of organic compounds onto organobentonite: application of a surface diffusion model. *Adsorption Science & Technology*, v.29, p.1007-1024, 2011.

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.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, v.148, p.354-364, 2009.