CINÉTICA DE ADSORÇÃOP DO CORANTE TÊXTIL REATIVO PRETO 5 POR FILMES DE QUITOSANA

Jéssica da Silva Dias 1
Acadêmico do curso de Engenharia Bioquímica/Universidade Federal do Rio Grande
jessica@furg.br
Bruna Silva de Farias 1
Acadêmico do curso de Engenharia Bioquímica/Universidade Federal do Rio Grande
brunafarias@furg.br
Denys Alberto da Silva Rodrigues 1
Acadêmico do curso de Química Bacharelado/Universidade Federal do Rio Grande
denysrodrigues@furg.br
Jaqueline Motta de Moura 1
Mestranda em Química Tecnológica e Ambiental/Universidade Federal do Rio Grande
jaquefurg@gmail.com
Guilherme Luiz Dotto 1
Pós-doutorando/Universidade Federal do Rio Grande
guilherme_dotto@yahoo.com.br
Luiz Antonio de Almeida Pinto 1
Professor da Escola de Química e Alimentos/Universidade Federal do Rio Grande
dqmpinto@furg.br

Resumo. *A cinética de adsorção do corante têxtil reativo preto 5 em filmes de quitosana foi estudada. Foram verificadas as influências do pH e da taxa de agitação, e foi escolhido um modelo cinético para representar os dados experimentais. Os filmes foram preparados a partir de quitosana oriunda de resíduos de camarão. Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais. A capacidade de adsorção foi favorecida pela diminuição do pH e pelo aumento da taxa de agitação até 200 rpm. O modelo cinético de Elovich foi o mais adequado para representar a cinética de adsorção.*

Palavras-chave: *Filmes de quitosana. Cinética. Reativo preto 5.*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, mais de 50% dos corantes utilizados na indústria têxtil são do tipo azo (Türgay et al., 2011). De 10 a 50% dos corantes não se fixam a fibra durante o processo de tingimento, por conseguinte, são responsáveis pela geração de efluentes coloridos (Jonstrup et al., 2011). Estes efluentes são altamente tóxicos para a biota aquática, reduzindo a transparência da água, afetando o processo de fotossíntese e diminuindo o oxigênio dissolvido (Aksu, 2005).

A adsorção é comprovadamente um método eficiente para tratar efluentes contendo corantes, apresentado significantes vantagens em relação aos métodos convencionais. Nos processos de adsorção, o estudo cinético é de fundamental importância, pois controla a eficiência do processo, e fornece informações sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção (Aksu, 2005). A cinética de adsorção é afetada por diversos fatores, dentre eles o pH e a taxa de agitação (Dotto e Pinto 2011; Piccin et al., 2011), sendo importante a verificação destas influências a fim de melhorar o desempenho do processo.

A quitosana é um polímero natural e tendo sido proposta como um material promissor para fins de adsorção (Piccin et al., 2011). No entanto, como esta é geralmente utilizada na forma de pó torna-se difícil a separação de fases após o processo de adsorção (Dotto et al., 2013). Uma alternativa para resolver este problema é o desenvolvimento de materiais à base de quitosana, que possam vir a facilitar a separação de fases após a adsorção (Mirmohseni et al., 2012). Assim, a quitosana em forma de filmes vem se tornando atraente para remoção de contaminantes em soluções aquosas (Dotto et al., 2013).

O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de adsorção do corante têxtil reativo preto 5 por filmes de quitosana. As influências do pH (4, 6 e 8) e da taxa de agitação (50, 100, 200 e 300 rpm) foram verificadas em sistema descontínuo. Foram avaliados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para representar os dados experimentais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorvente

Os filmes de quitosana foram produzidos através da técnica *casting*, onde 1,5 g de quitosana (massa molar 150±3 kDa e grau de desacetilação 96±1%) foi dissolvida em ácido acético 0,1 mol L^{-1}, sob agitação constante à temperatura ambiente durante 24 h. Após, 50 mL da solução formadora de filme foi vertida em uma placa de petri. Os filmes foram obtidos por evaporação do solvente em estufa com circulação forçada de ar a 40 ºC durante 24 h. Finalmente, os filmes foram colocados em dessecadores a 25±1 ºC durante 48 h antes dos testes.

2.2 Adsorbato

O corante reativo preto 5 (RB5) (85% de pureza, massa molar 991,8 g mo1^{-1}; λ_{max} = 596 nm, CI 20505) foi fornecido pela Sigma-Aldrich, Brasil. A estrutura do corante é mostrada na Figura 1.

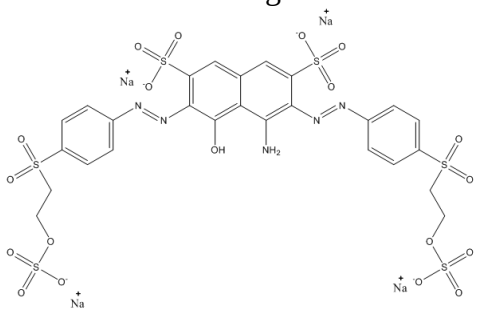

Figura 1. Estrutura do RB5.

2.3 Ensaios de adsorção

Inicialmente, foram preparados 800 mL de solução com concentração de corante de 100 mg L^{-1}. Os pHs das soluções foram ajustados em 4, 6 e 8 (Mars, MB10, Brasil) através da adição de 200 mL de tampão fosfato dissódico/ácido cítrico (0,1 mol L^{-1}). Após foram adicionado 500 mg de filmes de quitosana. Assim, o volume total final de cada uma das soluções totalizou 1 L para cada experimento.

Os experimentos foram realizados em um jar test (Nova ética, 218 MBD, Brasil), sob agitação (50, 100, 200 e 300 rpm) e temperatura ambiente (25±1 °C). Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. A concentração do corante foi determinada por espectrofotometria (Quimis, Q108, Brasil). A capacidade de adsorção no tempo "t" (q_t) foi determinada pela Eq. (1):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \qquad (1)$$

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

2.1 Modelos cinéticos

Para correlacionar os dados cinéticos de adsorção, foram utilizados os modelos de

pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich, conforme as Eq. (2), (3) e (4), respectivamente.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^{\,2}) + (t/q_2)} \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{a}\ln(1 + abt) \quad (4)$$

onde, q_1 e q_2 são valores da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtidos através dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, k_1 (min^{-1}) e k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$) são as constantes cinéticas destes modelos, 'a' é a velocidade inicial devido (dq/dt) = a, quando q_t=0 (mg g^{-1} min^{-1}) e 'b' é a constante de desorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}).

Os parâmetros foram determinados por regressão não linear (STATISTICA 6.0 Statsoft, EUA), sendo determinados valores do coeficiente de correlação (R^2) e do erro médio relativo (E).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito do pH

A Fig. (2) apresenta a influência do pH nas curvas cinéticas de adsorção do RB5 por filmes de quitosana.

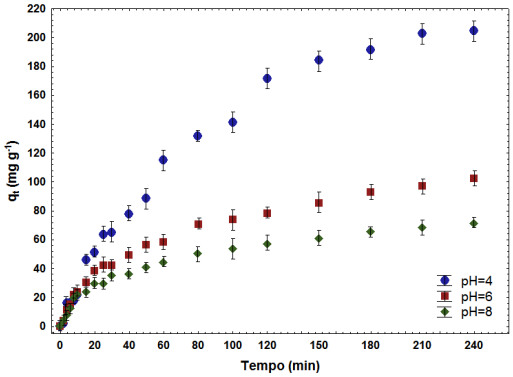

Figura 2. Influência do pH na cinética de adsorção do RB5 (100 rpm).

Como pode ser observado na Fig. (2), a diminuição do pH de 8 para 6 causou um pequeno aumento na capacidade de adsorção do RB5. Já quando o pH foi diminuído para 4, a capacidade de adsorção praticamente dobrou. Este comportamento pode ser explicado devido ao RB5 encontrar-se dissociado em sua forma aniônica, com os grupamentos sulfonados disponíveis para interação (Fig. (1)). Simultaneamente, em valores de pH abaixo de 7, os grupamentos amina da quitosana encontram-se carregados positivamente. A diminuição do pH leva a protonação dos grupamentos amina da quitosana, os quais interagem com o corante em sua forma aniônica, levando a um aumento significativo na capacidade de adsorção. Este mesmo comportamento foi observado por Dotto e Pinto, (2011) na adsorção dos corantes azul brilhante e amarelo crepúsculo utilizando quitosana.

3.2 Efeito da Taxa de Agitação

A Fig. (3) apresenta a influência da taxa de agitação nas curvas cinéticas de adsorção do RB5 por filmes de quitosana.

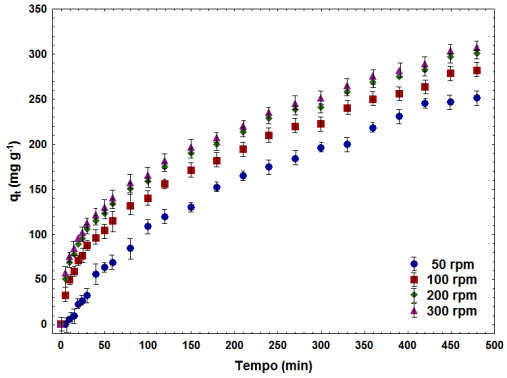

Figura 3. Influência da taxa de agitação na cinética de adsorção do RB5 (pH=4).

A partir das curvas cinéticas da Fig. (3), verifica-se que o aumento da taxa de agitação de 50 rpm para 200 rpm causou um aumento de cerca de 20% na capacidade de adsorção do RB5 (no tempo de experimento). A partir de 200 rpm, a taxa de agitação praticamente não teve mais influência sobre a capacidade de adsorção (Fig. (3)). Isso ocorreu devido ao aumento da mobilidade do sistema, causado pelo aumento da taxa de agitação. Além disso, o aumento da taxa de agitação causou a

diminuição do efeito externo de transferência de massa, facilitando a migração das moléculas de corante para o filme.

3.3 Escolha do Modelo Cinético

Para a escolha de um modelo apropriado para representar os dados experimentais cinéticos nas condições estudadas, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos (pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich) aos dados experimentais cinéticos, o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (E), para todas as condições estudadas.

Tabela 1. Parâmetros de ajuste, coeficiente de determinação e erro médio para a cinética de adsorção do RB5 por filmes de quitosana.

Modelos	pH=4			
	50 rpm	100 rpm	200 rpm	300 rpm
Pseudo primeira ordem				
q_1	281,8	258,8	267,5	271,7
k_1	0,004	0,009	0,011	0,012
R^2	0,994	0,947	0,915	0,903
E (%)	3,0	7,3	8,2	8,3
Pseudo segunda ordem				
q_2	410,0	319,7	318,6	320,2
k^2x10^5	2,2	3,0	4,1	4,6
R^2	0,998	0,966	0,943	0,935
E (%)	3,0	4,5	5,0	5,0
Elovich				
$ax10^{-3}$	7,1	12,3	13,5	13,9
b	1,4	4,4	7,0	8,2
R^2	0,996	0,987	0,979	0,977
E (%)	3,5	2,3	2,4	2,3

Pode ser observado na Tabela (1) que o modelo de Elovich foi o mais adequado para representar os dados experimentais de adsorção do RB5 (R^2>0,97 e E<3,5%).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na adsorção do corante têxtil reativo preto 5 por filmes de quitosana, a capacidade de adsorção foi favorecida pelo decréscimo do pH e pelo aumento da agitação até 200 rpm. Sendo que no estudo cinético, os dados experimentais foram melhor representados pelo modelo Elovich.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS (e à CAPES (pelo apoio financeiro).

5. REFERÊNCIAS

TÜRGAY, O.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S.; FORSS, J.; WELANDER, U. Treatment of azo dyes in textile industry wastewater by biological and/or chemical methods. Separation and Purification Technology, n. 79, p. 26-33, 2011.

JONSTRUP, M.; KUMAR, N.; MURTO, M.; MATTIASSON, B. Sequential anaerobic-aerobic treatment of azo dyes: Decolourisation and amine degradability. Desalination, v. 280, p. 339-346, 2011.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. Process Biochemistry, v. 40, p. 997-1026, 2005.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. Carbohydrate Polymers, v. 84, p. 231–238, 2011.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L. P, PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C red n° 40 by chitosan: Isotherm analysis. Journal of Food Engineering, v. 95, p. 16-20, 2009.

DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. 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.

MIRMOHSENI, A.; DORRAJI, M. S. S.; FIGOLI, A.; TASSELLI, F. Chitosan hollow fibers as effective biosorbent toward dye: preparation and modeling, Bioresourse Technology, v. 121, p. 212–220, 2012.