

Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana

Irene Yukiko Kimura^{1*}, Valfredo Tadeu de Fávere², Mauro César Marghetti Laranjeira², Atche Josué² e Amauri do Nascimento³

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-Paraná, Brazil.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900, Florianópolis-Santa Catarina, Brazil.

³Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Praça Santos Andrade s/n, 84010-220, Ponta Grossa-Paraná, Brazil. *Author for correspondence. email: kimurai@hotmail.com

RESUMO. Quitosana (87,2% NH₂) foi empregada como adsorvente do corante reativo laranja 16 em meio aquoso. Este corante é usado no tingimento de produtos têxteis. As isotermas de adsorção foram determinadas variando o pH e a concentração inicial do corante. Os experimentos de adsorção foram analisados empregando a isoterma de Langmuir e os resultados indicaram um aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do pH. Este efeito é atribuído ao aumento dos grupos -NH₃⁺ da quitosana em meio ácido, resultando numa maior interação por ligação iônica com o grupo -SO₃⁻ do corante. Os valores de q_m foram 1613 mg/g (pH 2,0) e 310 mg/g (pH 10,0).

Palavras-chave: adsorção, corante reativo e quitosana

ABSTRACT. Evaluation of the adsorption capacity of orange 16 reactive dye for chitosan. Chitosan (87.2% NH₂) was employed as adsorbent for the orange 16 reactive dye in an aqueous medium. The dye is used in textile dyeing. Isotherms of adsorption were determined according to variations of pH and the initial concentration of the dye. Results of adsorption experiments were analyzed with Langmuir isotherm and indicated an increase of adsorption capacity with pH decrease. This effect is attributed to the increase of -NH₃⁺ groups of the chitosan in acid medium, producing a strong interaction between the cationic group from the chitosan and -SO₃⁻ group of the dye. Values for q_m were 1613 mg/g (pH 2.0) and 310 mg/g (pH 10.0).

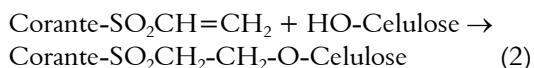
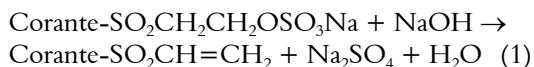
Key words: adsorption, chitosan, reactive dye.

A interação entre as atividades industriais e o meio ambiente tem-se tornado o tema da maior relevância política e social na atualidade. Na indústria têxtil, a água é utilizada em larga escala no processo de beneficiamento e os despejos líquidos de tingimento tornaram-se um sério problema no aspecto ambiental, principalmente pela dificuldade na remoção dos corantes. Mesmo em pequenas concentrações, corantes reativos nos cursos de água são inaceitáveis por razão estética ou psicológica, além de sua reatividade e permanência no meio ambiente (Boletim ETAD, 1995: 22).

A estrutura da molécula do corante reativo pode ser caracterizada por apresentar um sistema cromofórico, um grupo de ligação, um ou mais grupos solubilizantes e um grupo reativo capaz de formar uma ligação covalente com a fibra de

celulose, através de reação de adição ou substituição nucleofílica. Os grupos reativos mais comuns são os triazina e vinilsulfona.

Um exemplo de reação de adição nucleofílica entre o corante-celulose é representado pelas reações:



onde o grupo reativo é o vinilsulfona (-SO₂CH=CH₂) e reage preferencialmente com o grupo hidroxila do carbono seis da celulose (Zollinger, 1991:167). Recentemente, há

disponibilidade de corantes, os quais apresentam dois ou mais grupos reativos iguais ou diferentes na mesma molécula (bi, tri e polifuncionais). Os parâmetros físico-químicos dos corantes bi, tri e polifuncionais são ajustados segundo a aplicabilidade, entretanto o mecanismo de reação de fixação dos grupos reativos se processa de forma idêntica ao dos monofuncionais (Aspland, 1992:35).

No entanto, a composição das águas residuárias de tingimento não é simplesmente a mistura de água e corantes, mas inclui muitos outros materiais, tais como sal, surfatantes, ácidos, álcalis e outros. Suas concentrações podem ser menores que 1 ppm, isto é, inferiores a outros compostos químicos em águas residuárias e, mesmo assim, serão detectáveis por métodos espectrofotométricos (Zollinger, 1991: 423).

A remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção tem sido relatada em vários trabalhos e realizada empregando vários adsorventes, tais como carvão ativo (Mckay, 1979: 33), sílica (Mckay e Alexander, 1977: 243), turfa (Poots *et al.*, 1976: 1067), celulose (Lazlo, 1995:29) e, mais recentemente, quitina e quitosana (Kim *et al.*, 1997:725, Lazlo, 1994:17, Smith, 1993:18, Yoshida *et al.*, 1993: 2267 e Juang *et al.*, 1997: 391).

A quitosana é constituída pelos comonomômeros β (1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranose e β (1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose, é um biopolímero obtido pela hidrólise alcalina da quitina e tem sido empregado como adsorvente de vários substratos (Juang *et al.*, 1997: 391, Yang *et al.*, 1984: 168, Rhee *et al.*, 1998 e Kimura, *et al.*, 1999: 51).

Alguns efluentes têxteis são descartados em meio fortemente ácido, limitando o uso da quitosana como adsorvente na remoção de corantes, devido a sua tendência de solubilização. Assim, sua reticulação com glutaraldeído promove a quitosana estabilidade em meio ácido, melhora a sua resistência a degradação química e biológica e aumenta o seu potencial de utilização em processos estáticos e dinâmicos (Kim *et al.*, 1997: 726). Portanto, o presente estudo consiste em avaliar a capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana reticulada.

Material e métodos

Reativo Laranja 16 (Remazol Brilliant Orange 3R, grau de pureza 50%) foi obtido da Aldrich Chemical Company, Inc. e utilizado sem purificações prévias (Colour Index, 1971).

Obtenção da quitina: as cascas de camarão secas e trituradas (220 g) foram imersas em 2,0 L de HCl 2,0 mol/L, durante 5 horas à temperatura ambiente para eliminação dos sais de cálcio. O material foi então lavado, secado e novamente imerso em 500 mL de HCl 2,0 mol/L por 48 horas com agitação. Para eliminação das proteínas o material foi colocado em contato com 500 mL de NaOH 1,0 mol/L durante 12 horas a 100 °C, sob refluxo. A extração com álcali foi repetida por mais duas vezes e finalmente o material foi lavado seqüencialmente com água até meio neutro, etanol para eliminação dos pigmentos e éter etílico, e posteriormente seco a 60°C (Hackman, 1955:530).

Obtenção da quitosana: a quitina (10,0 g) extraída anteriormente das cascas de camarão foi submetida à reação de desacetilação (Broussignac, 1970: 1242). A quitosana sintetizada foi purificada, dissolvida em ácido acético 3% (m/v) e filtrada para eliminação de algum resíduo insolúvel. O material obtido foi seco numa estufa à temperatura de aproximadamente 80°C e tamizado para obter partículas menores que 0,212 mm.

Caracterização da quitosana: a quitosana purificada foi previamente secada a vácuo, durante 3 dias e caracterizada quanto ao seu grau de desacetilação (%GD) e os seus teores de C,H,N.

O grau de desacetilação (%GD) foi determinado por titulação condutométrica, empregando um condutivímetro Micronal (modelo B 330) e um titulador automático Schott Geräte (modelo T 80/20). Uma amostra de 200mg de quitosana foi transferida para um bequer de 600 mL, contendo 450 mL de solução NaCl 0,001 mol/L, 5,0 mL de HCl 1,0 mol/L e após a dissolução do polímero a titulação foi conduzida com adição de 0,5 mL de NaOH 0,100 mol/L a cada 20 segundos, sob atmosfera de nitrogênio (Raymond *et al.*, 1993: 333). O grau de desacetilação determinado pelo método condutométrico foi 87,2% (5,42 mmols de grupos amino/g quitosana).

Os teores C, H e N foram obtidos por microanálise, a partir de uma quantidade de amostra previamente secada, utilizando-se do Analisador Elementar CHN Perkin Elmer - 240 e através dos resultados obtidos foram efetuados cálculos para estabelecer a fórmula provável do polímero quitosana. A fórmula básica do polímero quitosana calculada através dos resultados dos teores de C, H e N foi $(C_8H_{13}NO_5)_{0,13}$ $(C_6H_{11}NO_4)_{0,87}$. 6,72 H₂O.

Reticulação da quitosana: a quitosana foi colocada em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5% (m/v), sendo utilizada a relação de 1,5 mL de solução de glutaraldeído por grama de quitosana; a mistura foi mantida durante 24 horas à temperatura ambiente (Rorrer e Hsien, 1993: 2174). O material foi lavado com água destilada para retirar o excesso do agente reticulante. Posteriormente, a quitosana foi deixada em contato durante 24 horas em acetona para facilitar a eliminação de água e seca a 80 °C numa estufa. A Figura 1 ilustra a quitosana reticulada e protonada.

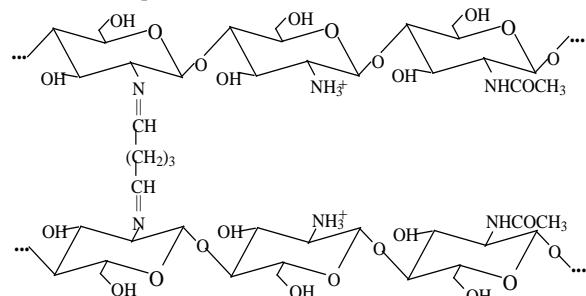


Figura 1. Estrutura da quitosana reticulada e protonada

O conteúdo de grupos amino livres (NH_2) foi determinado após a reticulação por titulação ácido-base. Uma amostra de 300 mg de quitosana reticulada e pulverizada foi colocada em contato com 100 mL de solução padrão de HCl 0,100 mol/L e a mistura permaneceu em contato durante 24 horas para protonação dos grupos amino livres. Uma alíquota de 25,0 mL do sobrenadante foi tomada e titulada com NaOH 0,100 mol/L. O conteúdo de grupos amino livres determinado após a reticulação foi de 64,0% (3,98 mmols de grupos amino/g de quitosana).

Determinação do corante reativo em solução: as concentrações do corante reativo laranja 16 em solução foram determinadas com espectrofotômetro UV-Vis Hitachi (modelo U3000) empregando o $\lambda_{\text{máx}}$ de 490 nm e uma curva analítica. A Figura 2 apresenta a estrutura do corante reativo.

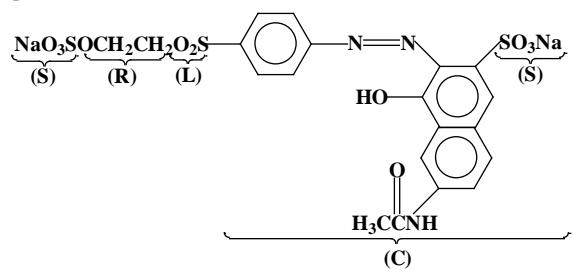


Figura 2. Estrutura do corante reativo laranja 16, onde (C) = grupo cromóforo, (S) = grupo de solubilização, (L) = grupo de ligação e (R) = grupo reativo

Efeito do pH na adsorção: amostras de quitosana pulverizada (50,0 mg) foram colocadas em contato com 100 mL de solução do corante reativo laranja 16 (600 mg/L) com força iônica constante ($\mu = 0,100 \text{ mol/L}$). O pH da solução foi ajustado com as soluções tampão pH 2,0 a 10,0 e transferidas para um agitador mecânico Shaker Bath Lab - Line Instruments (modelo 3540) e acoplado a um banho termostatizado Microquímica (modelo MQTZ99-20) a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e agitadas durante 24 horas, a 150 rpm. O sobrenadante de cada frasco foi separado por centrifugação e a quantidade de corante adsorvido foi determinada empregando-se a equação:

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

onde q é a quantidade de corante adsorvido (mg/g), V é o volume da solução (L), W é a massa de quitosana (g), C_o é a concentração inicial da solução (mg/L) e C_e é a concentração de corante em equilíbrio na solução (mg/L).

Cinética de adsorção: o tempo necessário para o sistema adsorvato/adsorvente atingir as condições de equilíbrio foi determinado colocando 100 mL de solução de corante reativo (700mg/L) num frasco fechado contendo 50,0 mg de quitosana pulverizada. O pH da solução foi ajustado para 2,0 e 10,0, a força iônica ($\mu = 0,100 \text{ mol/L}$) e o frasco permaneceu sob agitação (150 rpm) durante 39 horas, a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Alíquotas (3,0 mL) foram retiradas em intervalo de tempo e a concentração do corante em solução foi determinada por espectrofotometria UV-Vis.

Isoterma de adsorção: as isotermas foram obtidas pelo método da batelada: frascos termostatizados a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ contendo 50 mg de quitosana pulverizada e 100 mL de solução de corante (100 - 750 mg/L), força iônica da solução controlada com NaCl ($\mu = 0,100 \text{ mol/L}$) e o pH ajustado com solução tampão. O sistema foi mantido sob agitação (150 rpm) durante 24 horas. O material foi separado da solução por centrifugação e o corante em solução foi determinado por espectrofotometria UV-Vis. A partir da equação 1, a quantidade de corante adsorvida pela quitosana foi calculada.

Resultados e discussão

A partir de 100 g de cascas de camarão trituradas submetidas aos processos de extração e síntese foram obtidos 24,6 g de quitina e 18,4 g de quitosana, o que equivale a um rendimento de 24,6% de quitina e 18,4% de quitosana.

A Figura 3 ilustra a dependência do pH na adsorção da quitosana. A adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana mostrou um aumento da capacidade de adsorção com a diminuição do pH. Foi observado que em $\text{pH} < 4$ a adsorção permaneceu praticamente constante e foi significativamente maior que em meio alcalino. Este efeito é atribuído à protonação dos grupos amino do polímero em $\text{pH} < 4$ e deprotoнаção destes grupos em $\text{pH} > 10$.

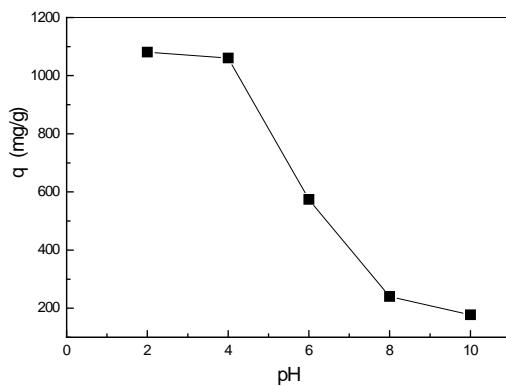


Figura 3. Efeito do pH na adsorção de corante reativo laranja 16 pela quitosana. $C_e = 600,0 \text{ mg/L}$, $\mu = 0,100 \text{ mol/L}$, $T = 25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e tempo de contato 24 horas

A Figura 4 mostra o decaimento da concentração em função do tempo. Em pH 2,0 um decaimento inicial rápido foi observado nas primeiras horas e, em torno de 10 horas alcançou a condição de equilíbrio. Em pH 10, o decaimento da concentração foi seguido por uma variação gradual, não atingindo a condição de equilíbrio em 39 horas.

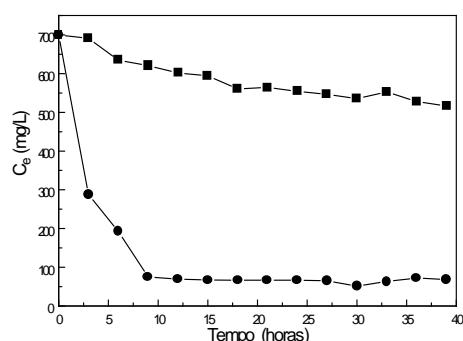


Figura 4. Cinética de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. (●) pH 2,0 e (■) pH 10,0, $C_e = 700 \text{ mg/L}$, $\mu = 0,100 \text{ mol/L}$ e $T = 25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$

A Figura 5 mostra as curvas de concentração fase sólida (q) versus a concentração do adsorvato na fase líquida (C_e). Os resultados experimentais de adsorção foram interpretados pela isoterma Langmuir.

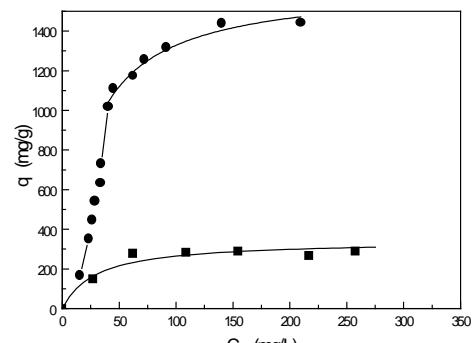


Figura 5. Isotermas de adsorção do corante reativo laranja 16, (●) pH 2,0 e (■) pH 10,0, $\mu = 0,100 \text{ mol/L}$, $T = 25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e tempo de contato 24 horas

A equação de Langmuir é representada pela equação:

$$q = \frac{Kq_m C_e}{1 + KC_e} \quad (2)$$

onde: K é a constante de Langmuir; C_e é a concentração de corante no equilíbrio (mg/L) e q_m é a capacidade máxima de adsorção em mg de corante por grama de quitosana.

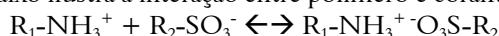
A equação (2) foi linearizada para se obterem os dois parâmetros de Langmuir (K e q_m). Geralmente, para determinar estes dois parâmetros é empregada a equação de linearização da isoterma, representada abaixo:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Um gráfico de C_e/q versus C_e fornece como coeficiente linear $1/q_m K$ e como coeficiente angular $1/q_m$. A Figura 6 ilustra o gráfico da linearização da isoterma de Langmuir.

Em pH 2,0 o valor determinado de q_m foi de $1613 \pm 26 \text{ mg}$ de corante por grama de quitosana. Neste pH os grupos amino da quitosana encontram-se protonados e a principal interação com o corante é de natureza iônica entre os grupos $-\text{NH}_3^+$ do

polímero com os grupos $-SO_3^-$ do corante. A reação abaixo ilustra a interação entre polímero e corante:



Em pH 10,0 o valor de q_m foi de 310 ± 15 mg de corante por grama de quitosana. Esta diminuição da capacidade de adsorção pelo adsorvente é atribuída à deprotonação de grupos amino. Neste caso, a quitosana não se encontra carregada positivamente e as interações entre o polímero e o corante são provavelmente atração de van der Waals e ligações de hidrogênio.

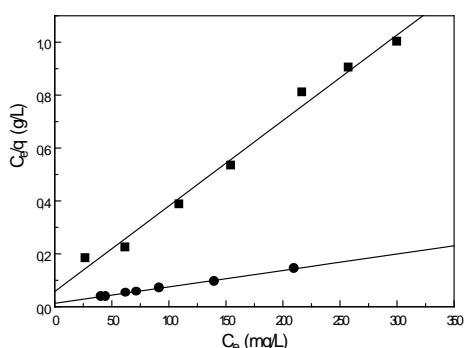


Figura 6. Linearização da isoterma de Langmuir (●) pH 2,0 e (■) pH 10,0

As seguintes conclusões podem ser tiradas desse estudo:

1. A adsorção foi mais efetiva em meio ácido do que em meio alcalino;
2. Em meio ácido a principal interação polímero-corante é de natureza iônica, enquanto que em meio alcalino provavelmente são interações por atração de van der Waals e/ou ligações de hidrogênio;
3. A capacidade de adsorção em pH 2,0 foi 5,2 vezes maior que em pH 10,0;
4. Este novo suporte adsorvente poderá ser empregado em processos de adsorção estáticos e dinâmicos, possui grande estabilidade em meio ácido e, neste caso, poderá ser utilizado na remoção de corantes de efluentes têxteis ácidos e alcalinos.

Agradecimentos

Agradecemos a Capes - PICD, Universidade Estadual de Maringá (UEM) e a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Simbologia

C_o Concentração inicial da solução (mg/L)

C _e	Concentração de equilíbrio em solução (mg/L)
% GD	Grau de desacetilação
q	Quantidade de corante adsorvida em mg/g de quitosana
q _m	Máxima quantidade de corante adsorvida em mg/g quitosana
V	Volume da Solução (L)
W	Massa da quitosana (g)
μ	Força iônica (mol/L)
mm	Massa Molar (mol/g)
K	Constante de Langmuir

Referências bibliográficas

- Aspland, J.R. Practical application of reactive dyes. *Text. Chem. Color.*, 24(6):35-40, 1992.
- Boletim ETAD. Corantes e o meio ambiente: guia para os usuários. *Química Têxtil*, 38:22-31, 1995.
- Broussignac, J. Un haut polymère naturel peu connu dans l'industrie le chitosane. *Chim. Ind. Gén. Chim.*, 99(9):1241-1247, 1970.
- Society of Dyers and Colourist and American Association of Textile Chemists and Colourists. Colour index, 1971.
- Hackman, R.H. Adsorption of proteins to chitin. *Austr. J. Biol. Sci.*, 5:530, 1955.
- Juang, R.S.; Tseng, R. L.; Wu, F.C.; Lee, S.H. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70:391-399, 1997.
- Kim, Y.C.; Choi, H.M.; Cho, H.T. Effect of deacetylation on sorption of dye and chromium on chitin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 63:725-736, 1997.
- Kimura, I.Y.; Gonçalves Junior, A.C.; Stolberg, J.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3:51-57, 1999.
- Lazlo, J. A. Removing acid dyes from textile wastewater using biomass for decolorization. *Am. Dyestuff Rep.*, 83(8):17, 1994.
- Lazlo, J. A. Waste color removal from textile effluents. *Am. Dyestuff Rep.*, 86(4):25, 1995.
- Mckay, G.; Alexander, F. The removal of basic dye from effluent using fluidised beds of silica. *Chem. Engin.*, 319:243, 1977.
- Mckay, G. Waste color removal from textile effluents. *Am. Dyestuff Rep.*, 86(4):29-36, 1979.
- Poots, V.J.P.; Ckay, G.; Healy, J.J. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents – Part I. *Peat. Water Res.*, 10:1067, 1976.
- Raymond, L.; Morin, F.G.; Marchessault, R.H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. *Carbohydrate Res.*, 246:331-336, 1993.

- Rhee, J.S.; Jung, M.W.; Paeng, K.J. Evaluation of chitin and chitosan as sorbent for the preconcentration of phenol and chlorophenols in water. *Analyt. Sci.*, 14:1089-1092, 1998.
- Rorrer, G. L.; Hsien, T. Y. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. *Am. Chem. Sci.*, 32:2170-2178, 1993.
- Smith, B.; Koonce, T.; Hudson, S. Decolorizing dye wastewater using chitosan. *Am. Dyestuff Rep.*, 82(10):18, 1993.
- Yang, T.C.; Zall, R.R. Adsorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23:168-172, 1984.
- Yoshida, H.; Okamoto, A.; Kataoka, T. Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: equilibria. *Chem. Engin. Sci.*, 48:2267-2272, 1993.
- Zollinger, H. *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. 2.ed. New York: VCH Publishers, Inc., 1991. 167 e 423p.

Received on July 17, 2000.

Accepted on November 22, 2000.