



PRPG Pré-Reitoria de Pós-Graduação
PIBIC/CNPq/UFPG-2009



AVALIAÇÃO E CINÉTICA DA RETENÇÃO DE CORANTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL EM ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO

Suylan Lourdes de Araújo Dantas¹, Cláudia Patrícia Fernandes dos Santos²

RESUMO

O trabalho de pesquisa que vem sendo desenvolvido por este grupo tem como objetivo melhorar a eficiência do processo de tratamento de águas residuárias e torná-lo economicamente mais viável, por uso de material adsorvente de baixo custo na retenção de corantes presentes em efluentes da indústria têxtil. Entre as várias técnicas de tratamento de efluentes aplicadas na indústria, o processo de adsorção em fase líquida é a utilizada nesta linha de pesquisa, tendo como adsorvente a quitosana comercial. A fim de estudar a eficácia do referido biopolímero na retenção da cor dos efluentes, bem como alguns parâmetros cinéticos, procedeu-se ensaios de adsorção, por método de banho finito, em diferentes tempos de contato. As concentrações das amostras de corantes estudadas, bem como a de seus sobrenadantes, após os ensaios de adsorção foram determinadas por meio de espectroscopia UV-Visível. No estudo da cinética de retenção dos sobrenadantes, os valores de ordem de reação foram determinados por modelos de velocidades de reação integradas de primeira e segunda ordem.

Palavras-chave: quitosana, adsorção, parâmetros cinéticos

EVALUATION AND KINETIC OF THE RETENTION OF TEXTILE INDUSTRY DYES IN LOW COST ADSORBENT

ABSTRACT

The research work that comes being developed for this group has as objective to improve the efficiency of the process of residuary water treatment and to become it economically more viable, for material use adsorbent of low cost in the retention of dyes gifts in effluent of the textile industry. It enters the several applied techniques of treatment of effluent in the industry the process of adsorption of liquid phase is the used one in this line of research, having as adsorbent the commercial chitosan. In order to study the effectiveness of cited biopolymer in the retention of the color of the effluent ones, as well as some kinetic parameters, one proceeded assays from adsorption, for method of finite bath, in different times of contact. The concentrations of the samples of studied dies, as well as the one of its remain solutions, the adsorption assays had been after determined by means of UV-Visible spectroscopy. In the study of the kinetic of retention in remain solutions, the values of reaction order had been determined by models of integrated speeds of first of and second order.

Keywords: retention, chitosan, adsorption, kinetic parameters

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável à vida. Em função da degradação ambiental e da poluição dos mananciais, a água potável, antes considerada recurso renovável, vem se tornando cada vez mais escassa (KUNZ, 2002).

¹ Aluna de Curso de Licenciatura em Química, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, UFPG, Cuité, PB, E-mail: suylanlourdes@hotmail.com

² Bacharel em Química, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Educação, Centro de Educação e Saúde, UFPG, Cuité, PB, E-mail: claudiaps.ces@ufcg.edu.br

A qualidade da água é dada em termos de suas características físicas, químicas e biológicas. No entanto, o conceito de pureza depende, além destas características, do seu uso. Divididos sob os aspectos físico, químico e biológico, são determinados alguns parâmetros que indicam a sua qualidade e que constituem impurezas quando alcançam índices superiores a valores determinados, em função do seu emprego. No Brasil, os valores de tais parâmetros são normatizados pela Resolução n° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) do dia 17 de março de 2005 (CONAMA 2005 e alterações pertinentes, através das resoluções CONAMA n° 370, de 06 de abril de 2006 e n° 397, de 03 de abril de 2008).

O setor têxtil, uma grande fonte de renda do Brasil, é o sétimo parque industrial do mundo e um dos que mais utiliza água: cerca de 150 litros por quilo de tecido produzido. Aliada ao grande consumo de água, a estabilidade química e fotolítica dos corantes utilizados no tingimento além de outros produtos químicos usados durante o processo de fabricação e beneficiamento dos tecidos fazem desse setor da indústria o responsável por parte da poluição ambiental, sobretudo das águas. Uma alternativa para esse problema é a remoção dos corantes presentes nesses efluentes, além do controle da quantidade de corantes utilizados.

Entre as várias técnicas de tratamento dos efluentes estudadas atualmente, o processo de adsorção de fase líquida parece ser a mais eficaz na remoção de diversos tipos de materiais coloridos (KIMURA, 1999). A fim de minimizar os custos, o uso de materiais alternativos como a argila, sílica-gel e quitosana estão sendo empregados no referido processo de adsorção, sendo o último o mais eficiente na retenção da cor. (CRINI, 2006, SANTOS, 2000). A quitosana, cuja estrutura está representada na figura 1, é um biopolímero glicosamino, existente na parede da célula de alguns fungos. No entanto, é obtida principalmente da desacetilação de quitina, (β -(1-4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicose). Este biopolímero tem propriedades muito interessantes, tais como hidrofobicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades anti-bacteriais (CANELA, 2001; KUMAR, 2000; SILVA, 2006).

Insolúvel em água, a quitosana, contudo, dissolve-se em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como ácido acético, fórmico, cítrico, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído, resultando em soluções viscosas. A proporção relativa dos grupos amino protonados nas cadeias de quitosana, bem como a distribuição dos grupos acetil na cadeia polimérica, têm relação direta com a solubilidade do referido polímero. Assim, a solubilidade da quitosana depende sobre tudo do grau de desacetilação, da distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia e, dessa forma, da massa molecular do composto, como também do pK do ácido utilizado e do valor de pH do meio reacional. Este polímero é uma alternativa viável no tratamento de efluentes têxteis através do fenômeno de adsorção devido principalmente ao grande número de grupos funcionais amina e hidroxila presentes em suas cadeias poliméricas, os quais possuem grande afinidade com a maioria dos corantes utilizados no processo de tingimento (KUMAR, 2000).

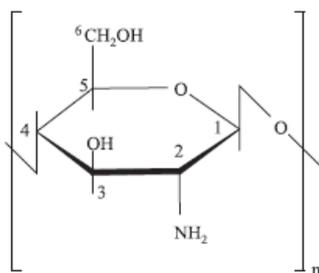


Figura 1 – Estrutura monomérica da quitosana

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de quitosana utilizada neste trabalho foi obtida comercialmente.

Foram preparadas soluções estoque de efluentes sintéticos, nomeadamente soluções aquosas dos corantes ácido alaranjado II e vermelho de cresol, como também dos corantes básicos violeta cristal e azul de metileno (representados na figura 2), a uma concentração de aproximadamente 10^{-4} M e o valor de pH de cada solução individual foi determinado, para posteriores ensaios de adsorção.

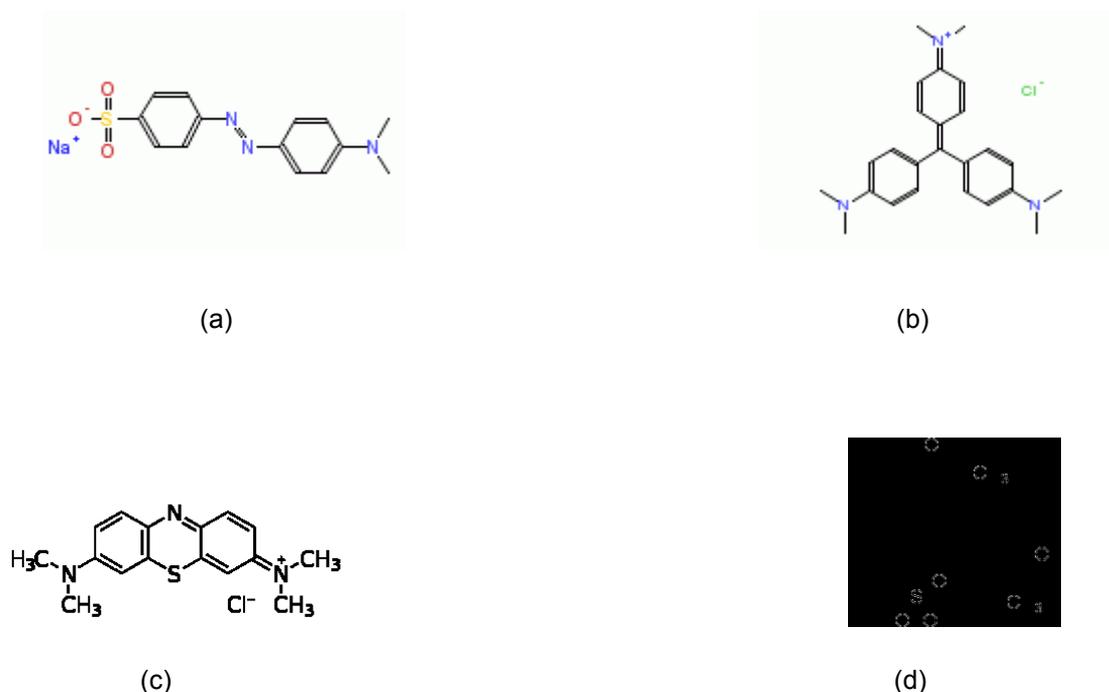


Figura 2 – (a) alaranjado de metila (b) violeta cristal (c) azul de metileno (d) vermelho de cresol

Misturas Reacionais

Preparação das membranas de quitosana

A síntese das membranas de quitosana foi realizada a partir de uma solução deste material em ácido acético. Uma amostra de 2 g do referido biopolímero foi dissolvida em 100 mL de uma solução aquosa de ácido acético 2%, sob agitação contínua em um agitador magnético, por uma hora. A mistura foi reservada por 24 horas e constatada, após esse período, sua homogeneização. A solução foi então transferida para placas de Petri, para evaporação do solvente. Para proceder a neutralização, os filmes foram imersos em solução de NaOH 5%, por algumas horas. O excesso de NaOH foi removido por sucessivas lavagens com água destilada, até se verificar o valor de pH desta água de lavagem igual a 7,1. Os filmes de quitosana foram acondicionados em dessecador para posterior utilização nos ensaios de adsorção dos corantes.

Ensaio de adsorção

Foram utilizados 200 mL de cada uma das soluções aquosas de corantes previamente preparadas e uma membrana do adsorvente, para prover os ensaios de adsorção. Foi utilizada uma solução de ácido acético 2% para ajustar o valor de pH ($\approx 5,0$) das soluções. As suspensões foram então mantidas sob

agitação constante e temperatura ambiente, em um rotavapor QUIMIS, em um intervalo de tempo entre 10-24 horas.

Os sobrenadantes obtidos foram acondicionados, um a um, em recipientes de polietileno. Procedeu-se, então, sua análise química em espectrofotômetro UV-visível 10 UV-GENESYS, a fim de determinar os teores remanescentes de cada um dos corantes.

A capacidade de adsorção do adsorvente, em relação a cada um dos adsorbatos, foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$Q=(C_i-C_f) VW, \quad (1)$$

Q é a quantidade de corante adsorvido na membrana (mg.ml^{-1}), C_i e C_f são as concentrações inicial e final do corante (mg.ml^{-1}), respectivamente; V é o volume da solução aquosa (ml) e W é a massa da membrana (g).

Cinética de adsorção

Os valores de absorvidade molar para cada um dos corantes estudados foram determinados a partir de suas curvas de calibração e da aplicação da Lei de Beer, a partir da equação (NIE, 2007; LI, 2008; ATKINS, 2002)

$$A = \epsilon.b.C; \quad (2)$$

Onde, A a absorvância, ϵ a absorvidade molar da espécie, b o caminho óptico da cubeta utilizada no aparelho de UV-visível e C a concentração de cada amostra.

A investigação de parâmetros cinéticos para o primeiro conjunto de dados foi efetuada por emprego de modelos cinéticos de primeira e segunda ordem aos valores experimentais obtidos dos ensaios de adsorção efetuados em diferentes tempos de contato adsorvente – adsorbato, fixados os parâmetros pH, temperatura e velocidade de agitação em valores considerados ótimos, face aos experimentos preliminares.

A partir da análise dos resultados obtidos, foram determinados os valores da ordem de reação, constante de velocidade e tempo de meia vida da reação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Curvas de calibração e absorvidades molares

As curvas de calibração para os corantes alaranjado de metila, violeta cristal, azul de metileno e vermelho de cresol, apresentadas respectivamente a seguir, foram obtidas a partir de padrões de concentração inicial conhecida.

O valor de ϵb é o coeficiente angular da reta. Dado que o caminho óptico percorrido pelo feixe de luz incidente na célula é $b = 1$ cm, os valores das absorvidades molares obtidos para os corantes estudados estão apresentados na tabela 1.

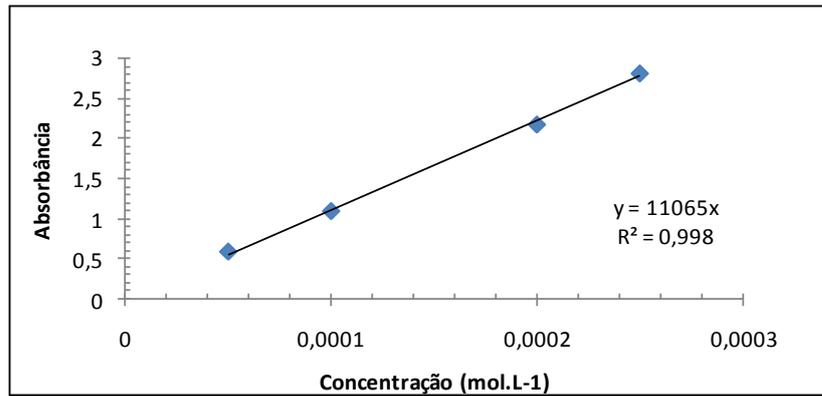


Figura 3 – Curva de calibração do alaranjado de metila

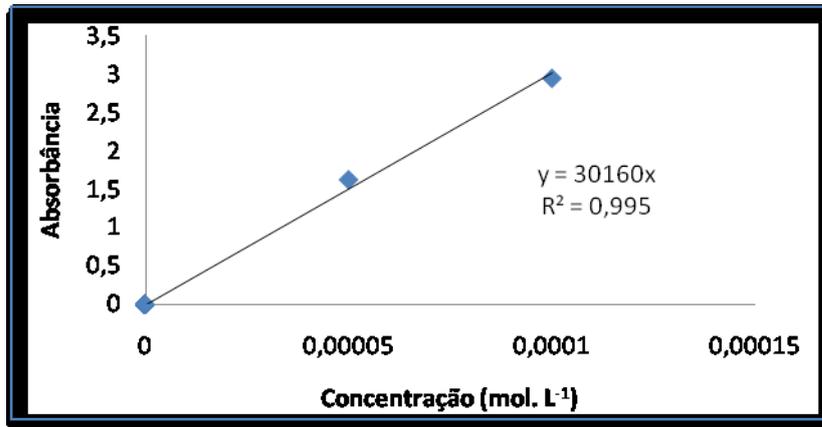


Figura 4 – Curva de calibração para o violeta cristal

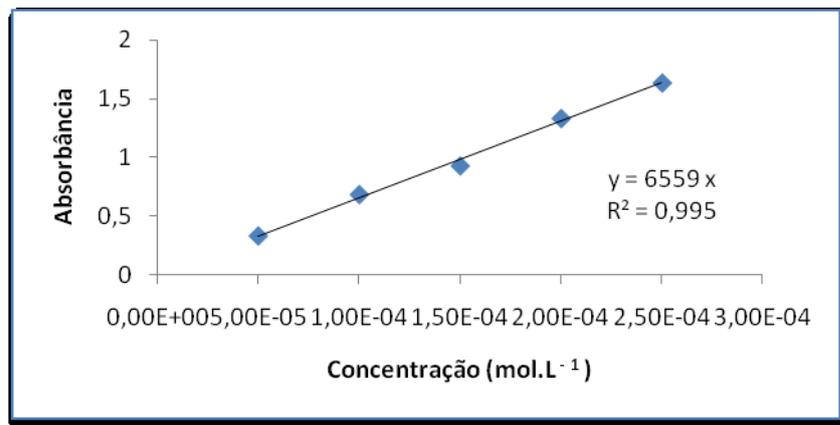


Figura 5 - Curva de calibração para o azul de metileno

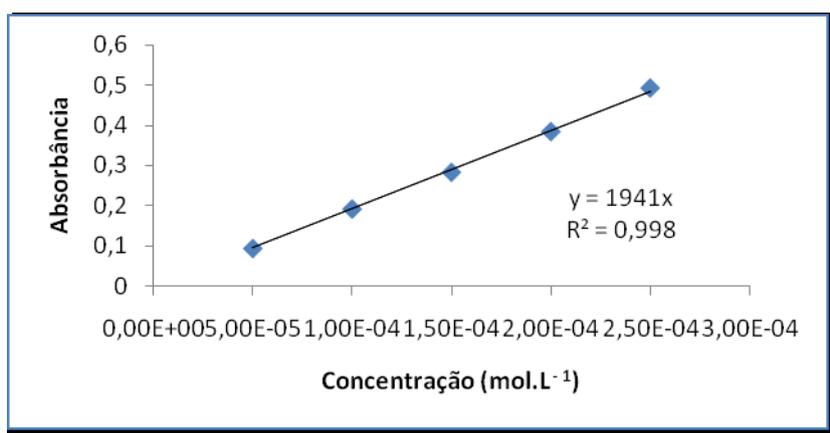


Figura 6 – Curva de calibração para o vermelho de cresol

Tabela 1 – Valores de Absortividades molares para os corantes estudados

CORANTE	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
Alaranjado de metila	464	11065
Violeta cristal	579	30160
Azul de metileno	665	6559
Vermelho de cresol	434	1941

Análise dos sobrenadantes

Os resultados da análise química por espectroscopia UV-visível dos sobrenadantes provenientes do processo de retenção dos corantes em quitosana são apresentados nos espectros abaixo.

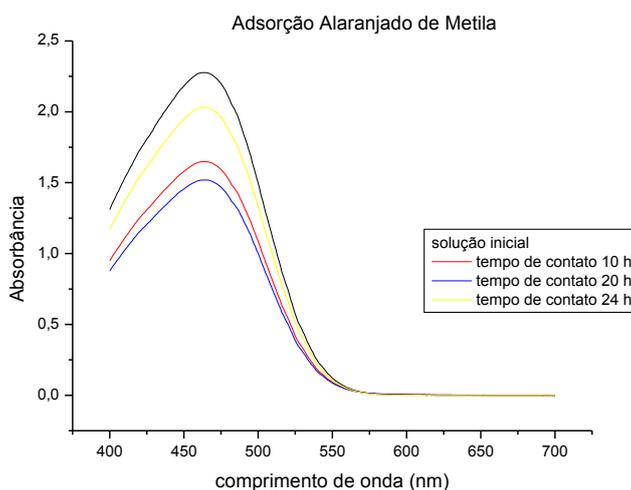


Figura 7 – Espectros UV-Visível do alaranjado de metila

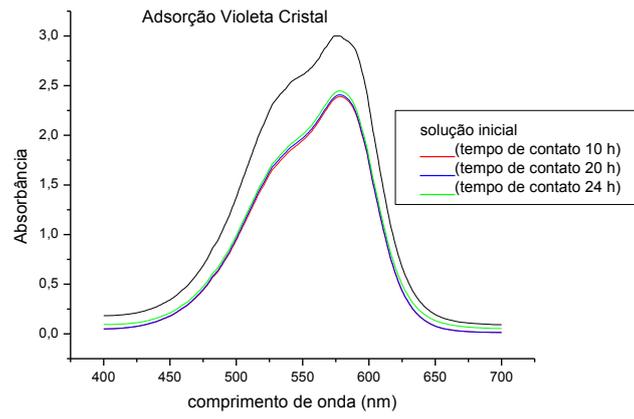


Figura 8 – Diagramas UV-Visível para violeta cristal

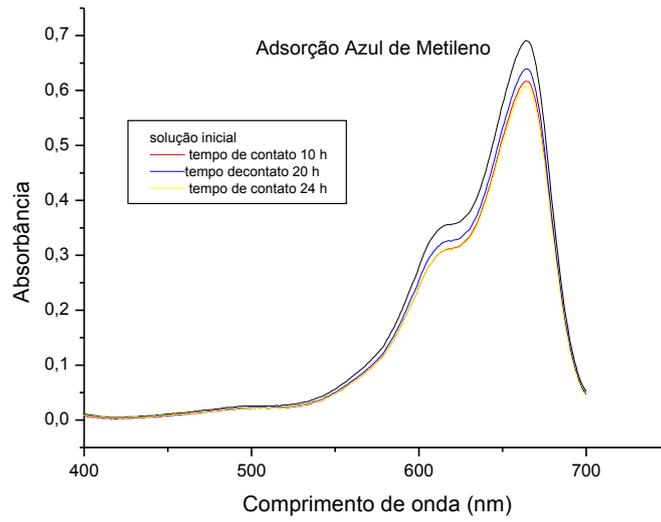


Figura 9 – Espectros UV-Visível para o corante azul de metileno

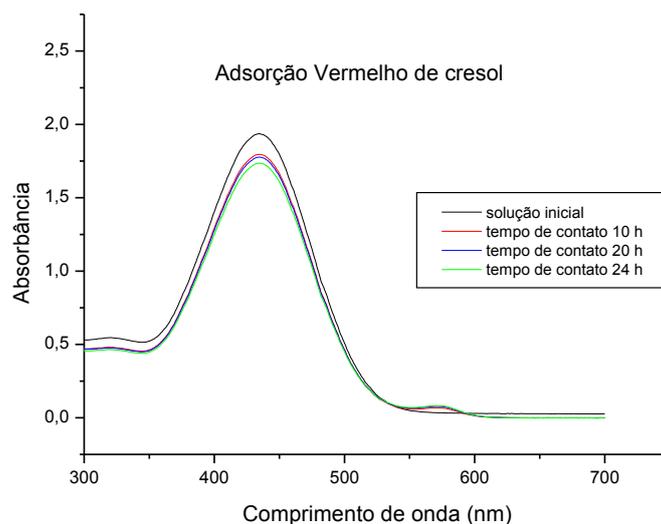


Figura 10 – Espectros UV-Vísivel para o corante vermelho de cresol

Os valores das concentrações em função do tempo de contato estão representados nas tabelas a seguir.

Tabela 2 – Concentração de adsorvente em função do tempo de reação para o alaranjado de metila.

t/h	$C_t/\text{mol.L}^{-1}$
0	2,07E-04
7	1,57E-4
10	1,50E-04
20	1,38E-04
24	1,83E-04

Tabela 3 – Concentração de adsorvente em função do tempo de reação para o violeta cristal.

t/h	$C_t/\text{mol.L}^{-1}$
0	9,96E-05
10	7,90E-05
20	7,96E-05
24	7,96E-05

Tabela 4 – Concentração de adsorvente em função do tempo de reação para o azul de metileno

t/h	$C_t/\text{mol.L}^{-1}$
0	9,41E-4
10	1,05E-3
20	9,74E-4
24	9,25E-4

Tabela 5 - Concentração de adsorvente em função do tempo de reação para o vermelho de cresol

t/h	$C_t/\text{mol.L}^{-1}$
0	9,97E-4
10	9,25E-4
20	9,15E-4
24	8,93E-4

As figuras 11, 12 e 13 representam a retenção do alaranjado de metila, violeta cristal e vermelho de cresol em função do tempo de contato, respectivamente.

No gráfico representado pela figura 11, observa-se um teor decrescente de corante presente na solução após retenção na membrana de quitosana até $t = 20\text{h}$. Para o tempo de contato de 24 horas, é constatada uma ascensão da curva, o que sugere um menor teor de alaranjado de metila retido no adsorvente.

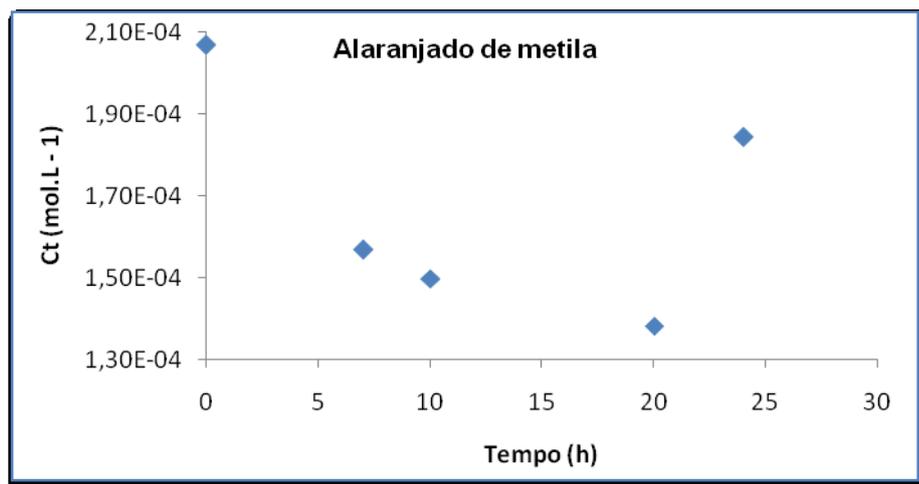


Figura 11 – Gráfico da concentração do sobrenadante após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t) para o alaranjado de metila.

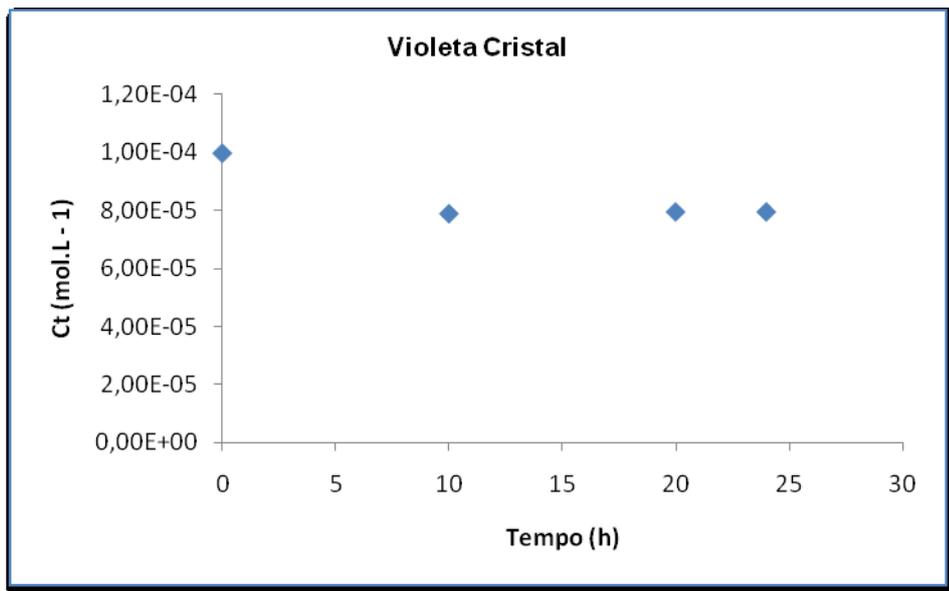


Figura 12 – Gráfico da concentração do sobrenadante após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t) para o violeta cristal

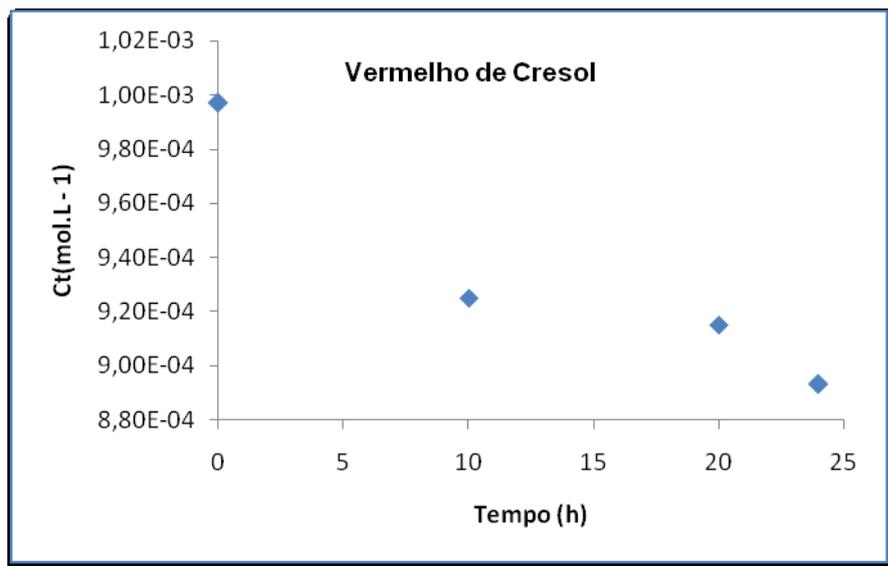


Figura 13 - Gráfico da concentração do sobrenadante após retenção (C_t) em função do tempo de contato (t) para o vermelho de cresol

A análise do comportamento da curva na figuras 12 e os valores apresentados na tabela 4 sugerem baixa afinidade dos adsorbatos violeta cristal e azul de metileno ao adsorvente utilizado, respectivamente.

Capacidade de adsorção (Q)

A partir dos dados de concentração dos sobrenadantes obtidos, como descrito no item anterior, foi calculada a capacidade de adsorção do adsorvente (Q) em função do tempo de contato, em relação a cada adsorbato estudado (figuras 14 a 16).

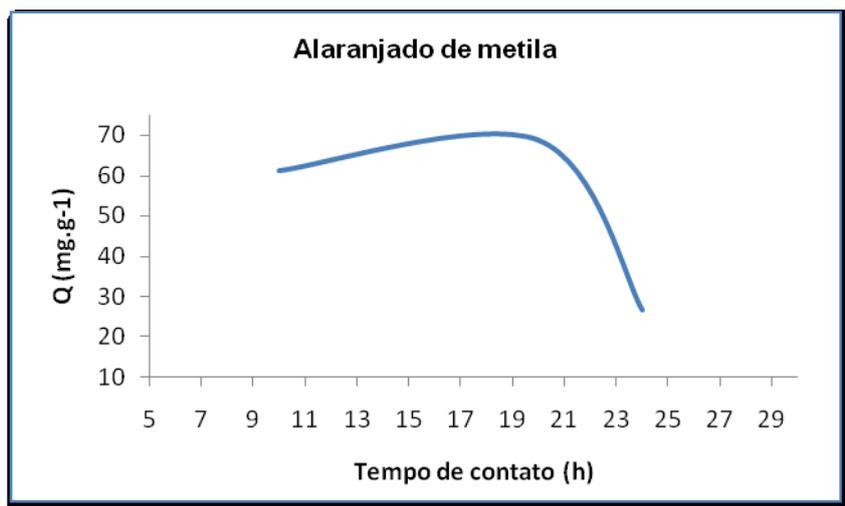


Figura 14 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o alaranjado de metila em função do tempo de contato.

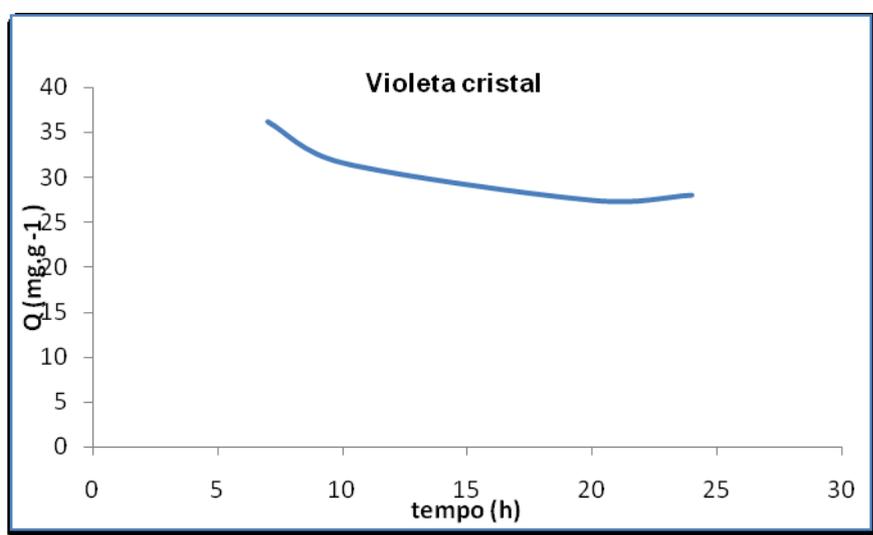


Figura 15 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o violeta cristal em função do tempo de contato.

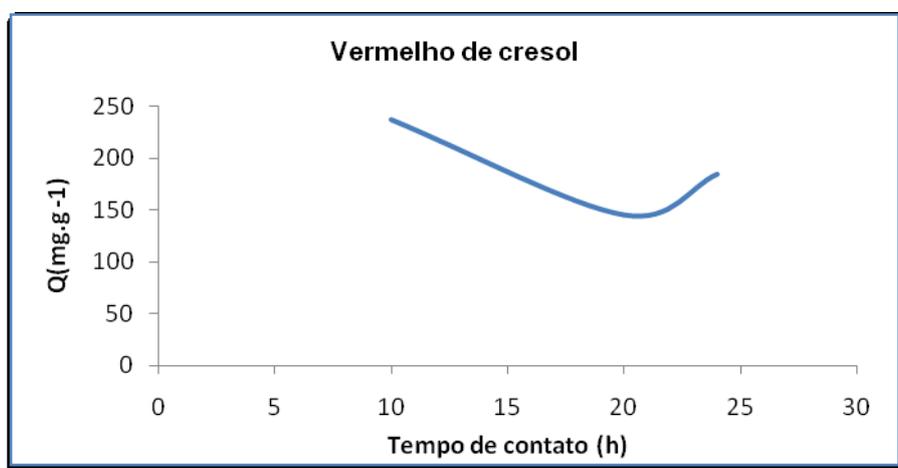


Figura 16 – Capacidade de adsorção (Q) da quitosana para o vermelho de cresol em função do tempo de contato.

Cinética de adsorção

- Ordem de reação

Os valores de ordem de reação foram determinados por modelos de velocidades de reação integradas de primeira e segunda ordem.

A lei de velocidade de primeira ordem, para consumo de um reagente A é representada pela seguinte equação (ATKINS, 2002)

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (3)$$

que por integração, levando em consideração o tempo no intervalo de zero a t, tem como solução (ATKINS, 2002)

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad (4)$$

Sendo

[A], concentração do reagente A no tempo de reação t;

[A]₀, concentração do reagente A para t = 0;

k, constante da velocidade de reação de primeira ordem;

t, tempo de reação.

Para reações de primeira ordem, o tempo de meia-vida, t(1/2), é um parâmetro conveniente, pois reporta o intervalo de tempo necessário para a concentração de um reagente diminuir à metade (ATKINS, 2002). O referido parâmetro cinético é representado pela seguinte expressão

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5)$$

O gráfico representado na figura 17 expressa a equação para uma reação de retenção do alaranjado de metila em membrana de quitosana, de ordem 1, cujo coeficiente angular -k representa o valor da constante de velocidade para a referida reação.

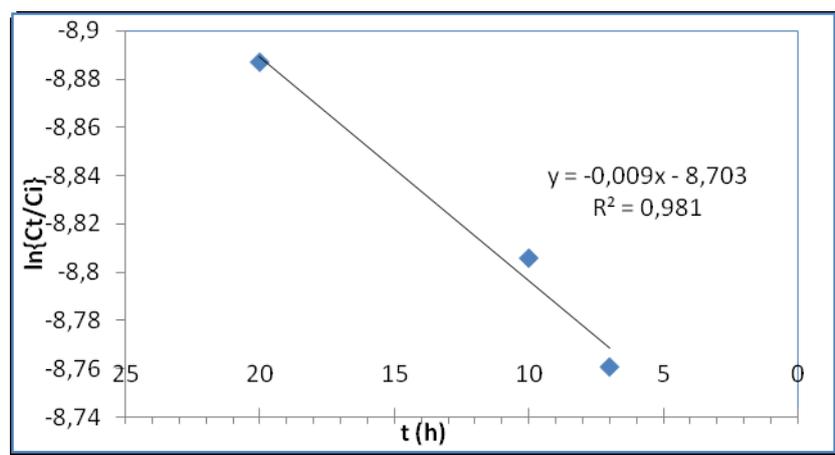


Figura 17 – Curva para reação de primeira ordem para a adsorção do alaranjado de metila em quitosana

A equação (6) representa a expressão para reações de ordem 2:

$$\frac{d[A]}{dt} = -kA^2 \quad (6)$$

Que, por integração, considerando o intervalo de tempo $t = 0$ até t , apresenta como solução

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (7)$$

Sendo

[A], concentração do reagente A no tempo de reação t ;

[A]₀, concentração do reagente A para $t = 0$;

k, constante da velocidade de reação de segunda ordem;

t, tempo de reação.

Para as reações de segunda ordem, o tempo de meia-vida é determinado por

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (8)$$

A reta cujo coeficiente angular expressa a constante de velocidade para ordem 2 na retenção do alaranjado de metila em quitosana está representada na figura 18. Os parâmetros cinéticos para o corante alaranjado de metila estão representados na tabela 6.

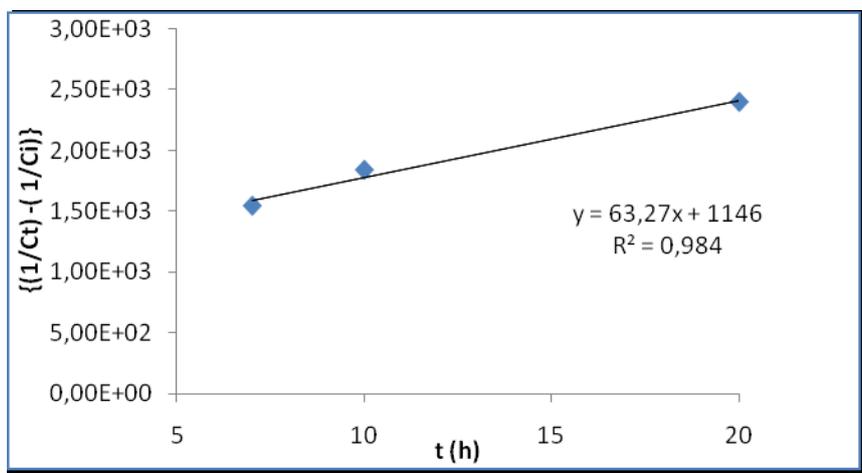


Figura 18 - Curva para reação de segunda ordem para a adsorção do alaranjado de metila em quitosana

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para reação de adsorção do alaranjado de metila em membrana de quitosana

n	k	t _{1/2}	R ²
1	9,3x10 ⁻³	74,53	0,9811
2	6,3278x10 ¹	76,45	0,9849

CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais observados, pode-se concluir que:

- A adsorção do corante alaranjado de metila é a mais efetiva entre os adsorbatos estudados neste trabalho no adsorvente quitosana, nas condições experimentais utilizadas. Isto pode ser principalmente devido à natureza do adsorbato. Por se tratar de um corantes classificados como básicos, o violeta cristal e o azul de metileno não apresentam formas de interação eficazes para se adsorver a membrana de quitosana. O alaranjado de metila, no entanto, é um corante ácido, o que lhe provem sítios de interação com o adsorvente no pH da mistura reacional;
- Os valores de capacidade de adsorção, que traduzem a afinidade que o adsorvente tem com o adsorbato, sugere que os corante violeta cristal e muito fracamente adsorvido pela quitosana, o que pode também ser explicado por sua natureza básica. Da mesma forma, os valores de concentração retida no adsorvente sugerem a baixa afinidade do corante catiônico azul de metileno com o biopolímero, nas condições reacionais utilizadas;
- A capacidade de adsorção do biopolímero observada para o corante alaranjado de metila indica que o corante apresenta uma maior afinidade com o adsorvente até o tempo de contatode 20h. Para o tempo de contato 24 h, a capacidade de adsorção diminui muito fortemente, sugerindo dessorção;
- Por análise dos gráficos que representam as curvas de ordem de adsorção para o alaranjado de metila, é provável que essa reação de adsorção apresente ordem 1, pois o valor de lnCi, apresentado pelo coeficiente linear da reta (8,7034) é mais condizente com o valor experimental (8,481) que aquele 1/Ci teórico (1146), quando comparado com o valor experimental.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica, no âmbito PIBIC/UFMG/CNPq, vigência 2008-2009.
À Professora Dra Dulce Maria de Araújo Melo, pelos experimentos de Uv-Visível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KUNZ,A.; PERALTA-ZAMORA,P. **Nova tendência no tratamento de efluentes têxteis**. Quím. Nova, v.25, n. 1, p.78-82, 2002.
- CONAMA,Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.
- CONAMA, Resolução n.370, de 06 de abril de 2006.
- CONAMA, Resolução n. 397,de 03de abril de 2008.

KIMURA, I. Y.; et al. **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. Polimeros: ciência e tecnologia, jul/set, p.51-57, 1999.

CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review**. Bioresource Technology, v.97, p. 1061-1085, 2006.

KUMAR, M. N.V.R. **A review of chitin and chitosan applications**. Reactive & Functional Polymers, v. 46, p.1-27, 2000.

CANELLA, K.M.N.C.; GARCIA, R.B. **Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente**. Química Nova, n.24, v.1, p.13-17, 2001.

SILVA, H.S.R.C.; SANTOS, K.S.C.R.; FERREIRA, E.I. **Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços**. Química Nova, n.29, v.4, p.776-785, 2006.

CESTARI, A.R.; et al. **Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models**. Journal of Colloid and Interface Science, v.292, p.363-372, 2005.

KUMAR, M.N.V.R. **A review of chitin and chitosan applications**. Reactive & Funcional Polymers, n. 46, p.1-27, 2000.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Química Nova, n. 25, v.1, p.78-82, 2002.

RINAUDO, M. **Chitin and chitosan: propeties and applications**. Prog. Polym., n. 31, p.603-632, 2006.

SANTOS, Cláudia Patrícia Fernandes dos. **Avaliação da retenção de cobre II em solução aquosa por adsorventes inorgânicos**. Natal, 2000. 96 p. Dissertação (mestrado em química). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Fedal do Rio Grande do Norte.

NIE, H.; et al. **Adsoption on papain on dye affinity membranes: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis**. Separation Purification Thecnology, n 57 p. 121-125, 2007.

Li, G; et al. **Kinetics of adsorption of Saccharomyces cerevisiae mandelated dehydrogenase on magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles**. Colloids and Surfaces A. In Press, 2008.

ATKINS, P; PAULA, J. **Físico-Química**, v. 3, LTC, Rio de Janeiro, 2002.