

## ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO MR GG 80% UTILIZANDO QUITOSANA EM PÓ E MICROESFERAS DE QUITOSANA COMO ADSORVENTE

Luis H. R. Sampaio<sup>1</sup>; Antônio V. S. Santiago<sup>2</sup>, Izabelly L. Lucena<sup>3</sup>, Zilvam M. dos Santos<sup>4</sup>, Klismeryane C. de Melo<sup>5</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Mossoró; <sup>5</sup> Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN), Campus Natal.

**Palavras-Chave:** Corante reativo; Adsorção; Quitosana em Pó; Microesferas de Quitosana.

### Introdução

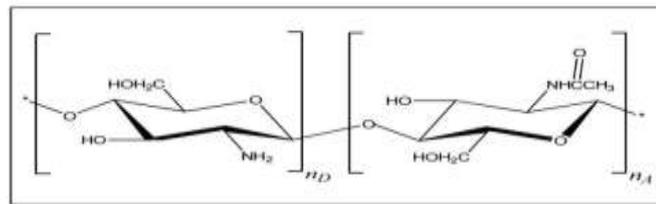
Muito se tem discutido acerca da falta d'água e a contaminação dos rios e mares causados pelas indústrias. O impacto ambiental tem aumentado a cada ano, uma vez que no processo de produção gera uma grande quantidade de efluentes com altas concentrações de produtos químicos que prejudicam a vida marinha e por consequência, a vida humana. Uma das substâncias com maior concentração são os corantes utilizados para o tingimento dos tecidos e fibras (Aksu 2005). Diante desse cenário, busca-se reduzir a quantidade de corantes despejados nos efluentes. Entre os processos aplicados no tratamento desses efluentes estão a adsorção, precipitação, degradação química, fotoquímica, biodegradação, entre outros (Estefania Engrassia et al., 2024)

A adsorção de uma substância envolve seu acúmulo entre duas fases, como um líquido e um sólido ou como um gás e um sólido. A molécula adsorvida na interface é chamada de adsorvato, e o sólido com o qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (Snoeyink; Sumemers, 1999). A adsorção pode ser física e/ou química. A adsorção física ou também chamada de fisissorção ocorre através de forças de Van der Waals, onde as moléculas do adsorvente interagem por meio de forças dipolo-dipolo ou dipolo induzido com as moléculas de adsorvato. Como nesse processo não possui reações químicas, é possível haver uma reversão do processo. Já a adsorção química ou também chamada de quimissorção ocasiona uma alteração molecular das substâncias envolvidas no processo. Para que isso aconteça, deve haver um reconhecimento entre as substâncias para que possam reagir, resultando na formação de outra substância na superfície. Assim a quimissorção é um processo irreversível (Mudoj Manashprotim et al., 2022). O método de adsorção tem sido amplamente utilizado pelas indústrias têxteis para o tratamento de efluentes que contêm corantes. O uso desse método em larga escala no setor industrial deve-se ao fato de que ele combina altas taxas de remoção com um baixo custo de operação. O carvão ativado é um dos adsorventes utilizados devido à sua alta capacidade de adsorção; no entanto, apresenta um alto custo para sua utilização em grande escala. Assim, têm sido explorados novos adsorventes com uma relação custo-benefício melhorada. (Magdalena, 2022).

A quitosana é uma poliamida que possuem grupos aminas disponíveis para reação química, ela é obtida através da desacetilação alcalina da quitina que vem da obtenção através das cascas de camarões, carapaças de caranguejos, lagostas e siri. É formado por unidades  $\beta(1\rightarrow4)$  -2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e  $\beta(1\rightarrow4)$  -2- acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (Guaranti; Zanoni, 2000) como mostrado na Figura 1, apresentando algumas características importantes como, hidrofiliidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, propriedades

antibactericidas e bioatividade (Longhinotti et al., 1996). Pela presença de um grupo amina em quase todas as unidades de anidrido glicosídico de quitosana provê uma grande capacitância de coagular substâncias coloidais, como materiais proteicos. Pode ser usado para eliminação do odor do cloro da água e como agente floclulantes para o tratamento de águas (Gacén, 1996). A quitosana exibe uma grande afinidade com uma grande classe de corantes, dentre eles o ácido, azoicos, dispersivos, reativos e outros (Smith et al., 1993), por ter essas características ela pode ser usada para o tratamento dos efluentes das indústrias têxteis, removendo boa parte dos corantes e de substâncias que poderiam causar danos às fontes hídricas.

Figura 1. Estrutura química da quitosana.



Fonte: Caroni A.L.P.F (2009).

## Material e Métodos

Foram realizados ensaios para a obtenção do espectro de absorvância e para o desenvolvimento das curvas analíticas com ajustes lineares, as quais correlacionam a concentração de corante com a absorvância para o corante azul reativo MR GG 80 % para os pH (4,7 e 10), sendo utilizado o espectrômetro UV- 340G/GEHAKA.

Foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$ , resultando em uma matriz experimental que definiu uma estratégia de ensaios com 2 níveis e 3 fatores. Esse planejamento envolveu a execução de 8 ensaios, incluindo a triplicata do ponto central (11 ensaios no total), tanto para os testes com quitosana em pó quanto para as microesferas de quitosana.

Foram inicialmente preparadas microesferas de quitosana utilizando quitosana em pó com um grau de desacetilação de 73,86%, conforme avaliado pela análise condutométrica de acordo com a metodologia descrita por Caroni 2009. Preparou-se uma solução de quitosana a 3g/L, dissolvida em ácido acético 2%. Foram realizados três procedimentos distintos, cada um com uma etapa de agitação de 24 horas, na primeira etapa, apenas a solução de quitosana foi mantida em agitação, na segunda etapa a solução de quitosana foi gotejada em uma solução de hidróxido de sódio a 2 mol/L, na terceira etapa as microesferas formadas foram lavadas com água e, em seguida, colocadas em uma solução de glutaraldeído a 2,5%, após esses processos, as microesferas foram novamente lavadas com água deionizada.

Foram preparadas soluções a 1 mol/L de HCl e NaOH, respectivamente. Através dessas soluções, utilizando o pHmetro Tec-3MP/Tecnal, foram preparadas 3 bases de água destilada com os pH de (4, 7 e 10). Com essas bases foram preparadas três soluções com o corante estudado nas concentrações de (50 mg/L, 125 mg/L e 200 mg/L). Para cada ensaio foram preparados dois Erlenmeyers de 25 ml com solução de corante com sua determinada concentração, onde um dos Erlenmeyers seria adicionado as microesferas de quitosana e o outro ficaria sem para que fosse feito uma comparação após o processo de adsorção. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma incubadora SHAKER, modelo SL 222/ SOLAB em agitação constante de 160 RPM durante 24 horas a uma temperatura de 37°C. Esse processo foi realizado também para quitosana em pó. É importante destacar que a concentração de quitosana em pó e de microesferas de quitosana variou de 0,5 a 3 g/L. A

Tabela 1 apresenta os intervalos de valores utilizado para cada variável estudada no planejamento experimental tanto para quitosana em pó como para as microesferas de quitosana.

Tabela 1. Intervalo adotado para variáveis estudadas no planejamento experimental do tipo 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central.

Variáveis	Valor mínimo (-1)	Valor central (0)	Valor máximo (+1)
pH (X <sub>1</sub> )	4	7	10
Teor de quitosana e/ou microesferas de quitosana (g/L) (X <sub>2</sub> )	0,5	1,75	3
Concentração de corante (mg/L) (X <sub>3</sub> )	50	125	200

Após o tempo de adsorção, as amostras foram retiradas da incubadora e transferidas para tubos de ensaio. Esses tubos foram submetidos a uma centrifugação utilizando uma centrífuga modelo 80-2B/7lab, por 10 minutos a uma rotação de 4000 RPM. Após a centrifugação, as amostras foram levadas para serem analisadas no espectrofotômetro UV – 340G/GEHAKA, para serem feitas as determinações das absorvâncias. Com base nas curvas analíticas, foi possível converter a absorvância em concentração. Para calcular o percentual de remoção do corante após a adsorção pela quitosana em pó e quitosana em microesferas foi aplicada a Equação 1, sendo C<sub>i</sub> (mg/L) a concentração inicial de corante e C<sub>f</sub> (mg/L) a concentração final de corante.

$$\text{Percentual de Remoção (\%)} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

## Resultados e Discussão

Após a execução dos ensaios, foram obtidos os resultados experimentais para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, assumindo como variável resposta a porcentagem de remoção do corante azul reativo MR 80% utilizando a quitosana em pó e as microesferas de quitosana como adsorventes, quando se variou a concentração do corante, a proporção de quitosana e o pH, onde os resultados são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Resultados para quitosana em pó.

Nº Ensaio	pH (X <sub>1</sub> )	Massa de quitosana (g/L) (X <sub>2</sub> )	Concentração de corante (mg/L) (X <sub>3</sub> )	% Remoção
1	-1	-1	-1	95,66
2	1	-1	-1	76,74
3	-1	1	-1	97,61
4	1	1	-1	94,45
5	-1	-1	1	26,15
6	1	-1	1	40,88
7	-1	1	1	94,8
8	1	1	1	91,44
9PC	0	0	0	82,05
10PC	0	0	0	82,32
11PC	0	0	0	82,79

Tabela 3. Resultados para quitosana em microesferas.

Nº Ensaio	pH (X <sub>1</sub> )	Massa de quitosana (g/L) (X <sub>2</sub> )	Concentração de corante (mg/L) (X <sub>3</sub> )	% Remoção
1	-1	-1	-1	51,45
2	1	-1	-1	39,23
3	-1	1	-1	97,67
4	1	1	-1	92,68
5	-1	-1	1	16,61
6	1	-1	1	23,02
7	-1	1	1	90,16
8	1	1	1	82,71
9PC	0	0	0	60,30
10PC	0	0	0	63,06
11PC	0	0	0	56,48

Ao analisar as Tabelas 2 e 3, observa-se que os ensaios 3 apresentaram as maiores porcentagens de remoção de corante, atingindo 97,61% nos testes com quitosana em pó e 97,67% nos ensaios com microesferas de quitosana. Além disso, nota-se que a quitosana em pó demonstrou uma maior eficiência na remoção do corante, com percentuais de remoção superiores em comparação às microesferas.

Foi aplicado um tratamento estatístico aos dados coletados por meio de um software especializado, adotando-se um intervalo de confiança de 95%. Com isso, foi possível identificar as variáveis que influenciam significativamente o processo de adsorção do corante selecionado.

As Figuras 2 e 3 mostram os efeitos de cada variável analisada, com os cálculos considerando três tipos de interações entre elas. A análise dos efeitos nessas figuras confirma que a proporção de quitosana, a concentração de corante e a interação entre essas duas variáveis tiveram um impacto significativo na variável resposta, considerando um intervalo de confiança de 95% para ambos os tipos de quitosana estudados.

Nas Figuras 2 e 3, observa-se que, tanto para a quitosana em pó quanto para as microesferas, o aumento da proporção de quitosana favoreceu o processo de adsorção, como esperado, pois uma maior proporção oferece uma maior área superficial disponível. Em contrapartida, a diminuição da concentração de corante mostrou um efeito negativo, sugerindo que concentrações menores levam a melhores resultados no processo de adsorção.

Figura 2. Diagrama de Pareto com intervalo de Confiança de 95%.

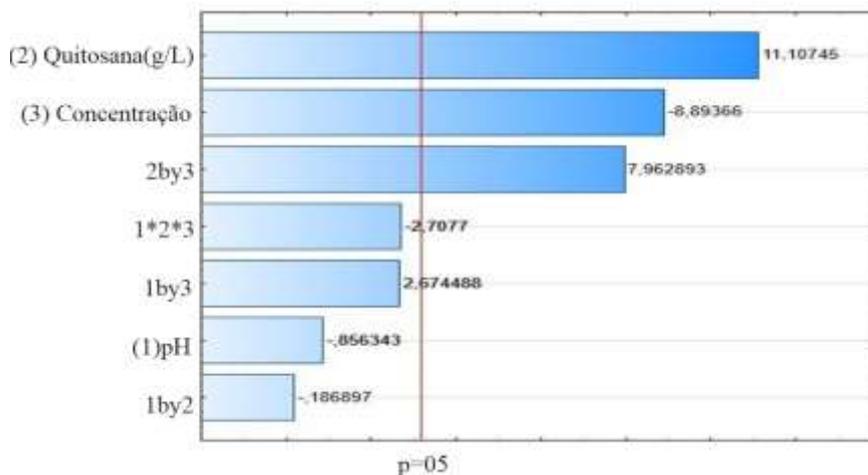
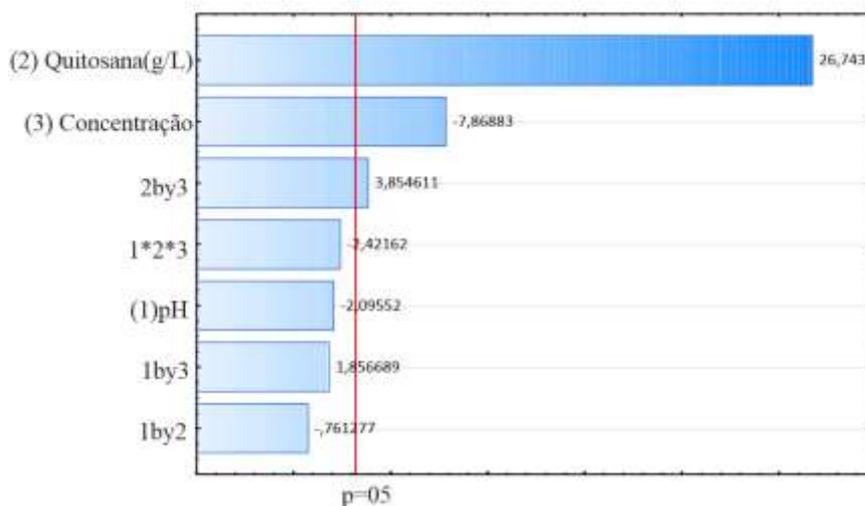


Figura 3. Diagrama de Pareto com intervalo de Confiança de 95%.



A partir da regressão linear dos dados obtidos para a quitosana em pó e as microesferas de quitosana, foram desenvolvidos dois modelos para descrever a variável resposta (percentual de remoção). A Equação 2 corresponde ao modelo para a quitosana em pó, enquanto a Equação 3 refere-se ao modelo para as microesferas de quitosana. Esses modelos foram elaborados considerando todos os coeficientes de regressão dentro de um intervalo de confiança de 95%.

$$\begin{aligned} \%Remoção = & - \left( \frac{1,3384}{\mp 1,5629} \right) X_1 + \left( \frac{17,3600}{\mp 1,5629} \right) X_2 - \left( \frac{13,9000}{\mp 1,5629} \right) X_3 - \left( \frac{0,2921}{\mp 1,5629} \right) X_1 X_2 \\ & + \left( \frac{4,1800}{\mp 1,5629} \right) X_1 X_3 + \left( \frac{12,4453}{\mp 1,5629} \right) X_2 X_3 - \left( \frac{4,2319}{\mp 1,5629} \right) X_1 X_2 X_3 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \%Remoção = & \left( \frac{61,21604}{\mp 0,928388} \right) - \left( \frac{2,28125}{\mp 1,088631} \right) X_1 + \left( \frac{29,11375}{\mp 1,088631} \right) X_2 - \left( \frac{8,56625}{\mp 1,088631} \right) X_3 - \\ & \left( \frac{0,82875}{\mp 1,088631} \right) X_1 X_2 + \left( \frac{2,02125}{\mp 1,088631} \right) X_1 X_3 + \left( \frac{4,19625}{\mp 1,088631} \right) X_2 X_3 - \left( \frac{2,63625}{\mp 1,088631} \right) X_1 X_2 X_3 \end{aligned} \quad (3)$$

As Tabelas 4 e 5 mostram a análise de variância (ANOVA) para o processo de adsorção do corante reativo MR GG 80%. Para quitosana em pó, o coeficiente de regressão foi de 0,9894, enquanto para as microesferas de quitosana, foi de 0,99629, respectivamente.

Tabela 4. ANOVA  $R^2=0,9894$ ;  $F_{\text{tabelado } 7;3;95\%}=8,89$ .

Fonte de Variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F Calculado
Regressão	5493,789	7	784,827	40,162
Erro	58,625	3	19,542	
Total SS	5552,414	10		

Tabela 5. ANOVA  $R^2=0,99629$ ;  $F_{\text{tabelado } 7;3;95\%}=8,89$ .

Fonte de Variação	Soma Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F Calculado
Regressão	7644,206	7	1092,029	115,18
Erro	28,443	3	9,481	
Total SS	7672,649	10		

Para avaliar a preditividade dos modelos, foi realizado o teste F, onde o valor calculado de F deve ser superior ao valor tabelado. Com um nível de confiança de 95%, o valor tabelado de F foi 8,89. O valor calculado de F para o estudo com quitosana em pó foi 40,161, e para o estudo com microesferas de quitosana foi 115,18. Assim, o valor calculado de F foi 4,5 vezes maior que o valor tabelado para a quitosana em pó e 13 vezes maior para as microesferas de quitosana, indicando que os modelos são preditivos e podem ser utilizados para prever o comportamento dentro da faixa de valores estudados.

As Figuras 4 e 5 mostram os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelos modelos ajustados para quitosana em pó e microesferas de quitosana, respectivamente. A análise desses resultados revela um bom ajuste dos modelos, com os pontos do gráfico próximos da reta representativa. Isso confirma a significância dos parâmetros do modelo, conforme indicado pela análise da ANOVA apresentada nas Tabelas 4 e 5.

Figura 4. Diagrama Predito versus observado.

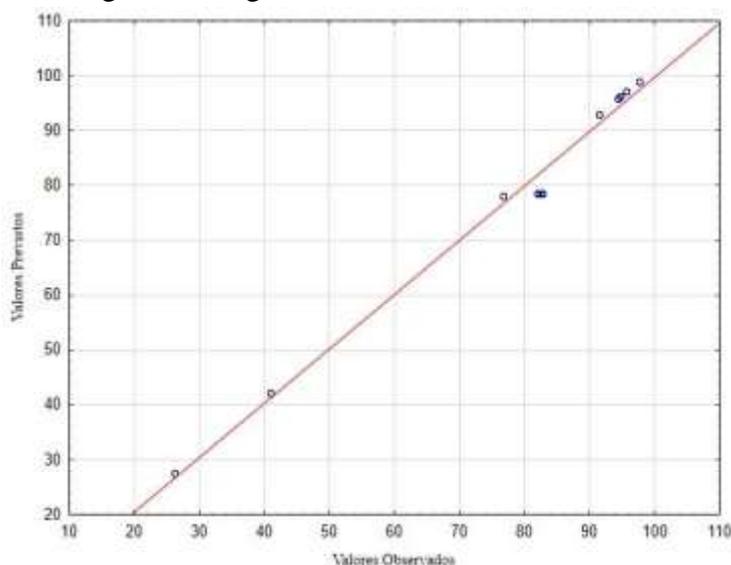
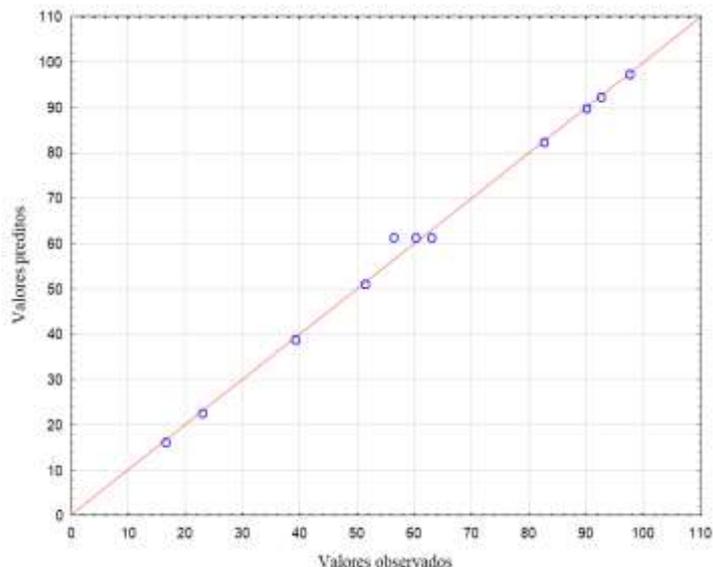


Figura 5. Diagrama Predito versus observado.



## Conclusões

Neste trabalho, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial para analisar os fatores pH, proporção de quitosana e concentração do corante, considerando a variável resposta percentual de remoção do corante utilizando quitosana em pó e microesferas de quitosana como adsorventes. Os resultados obtidos foram satisfatórios, com percentuais de remoção de 97,61% para quitosana em pó e 97,67% para microesferas de quitosana. Entre as variáveis estudadas, a proporção de quitosana e a concentração de corante se destacaram como as mais significativas no espaço amostral analisado.

Para a quitosana em pó, observou-se percentuais de remoção maiores em comparação com as microesferas de quitosana. Foi possível também verificar que a proporção de quitosana teve um efeito positivo, quanto maior a proporção, melhor o processo de adsorção. Por outro lado, a concentração de corante teve um efeito negativo, quanto menor a concentração, melhor o processo de adsorção. O estudo permitiu desenvolver um modelo estatístico linear que se mostrou preditivo com um intervalo de confiança de 95% para ambas as formas de quitosana estudadas.

## Referências

AKSU, ZÜMRIYE. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. V. 40 issues 3-4. 2005.

ESTEFANIA, B. INGRASSIA. Et al. When the use derived wastes and effluents treatment is part of a responsible industrial production: A review, Chemical Engineering and Processing – Process Intensification, V1. 2024.

MAGDALENA, C.P. Adsorção de Corante Reativo Remazol Vermelho em Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinzas de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com *daphnia similis*. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais)- Altarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 151 f. 2010.

SNOEYINK, V.L.; SUMMERS, R.S. Water Quality & Treatment. A Handbook of Community Water Supplies. American Water Works Association. Chapter 13 – Adsorption of organic compounds. Fifth Edition, 1999.

MUDOI, MANASH PROTIM; SHARMA, PUSHPA; KHICHI, ABHIMANYU SINGH. A review of gas



adsorption on shale and the influencing factors of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 217, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, p. 2. 1987.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117-130, 2008.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 39-46, 2016.

ZOLLINGER, H. Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. Weinheim, New York, p. 367, 1987.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. “Corantes Têxteis”, *Química Nova* 23, pp. 1-21. 2000.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 01, p. 71-78, 2000.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

GACÉN, J.; GACÉN, I. Quitina y quitosano. Nuevos materiales textiles. *Boletín Intexter*, n. 110, p. 67-71, 1996.

SMITH, B.; KOONCE, T.; HUDSON, S. Decolorizing dye wastewater using chitosan. *American Dyestuff Reporter*, v. 82, n. 10, p. 18-66, oct. 1993.

CARONI A.L.P.F. Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana. 2009. 145p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009.