

COMPARAÇÃO DA ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA REATIVO 3R MR UTILIZANDO QUITOSANA EM MICROESFERAS E EM PÓ COMO ADSORVENTE

Amanda G. M. Costa¹, Izabelly L. Lucena², Zilvam M. Santos³, Uelson da Silva Oliveira⁴, Marciano H. de Lucena Neto⁵.

^{1,2,3,4,5} Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Campus Mossoró; ⁵ Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus de Cuité.

Palavras-Chave: Quitosana, Corante Reativo, Adsorção.

Introdução

A água é essencial para a vida e um recurso crucial para a sobrevivência humana. Contudo, o rápido crescimento de diversas indústrias tem levado à liberação de águas residuais contendo metais substâncias químicas, que causa sérios danos aos ecossistemas aquáticos. A indústria têxtil enfrenta um dos maiores desafios relacionados ao impacto ambiental, sendo reconhecida como uma das mais poluentes do mundo. Isso se deve à grande quantidade de efluentes gerados e ao elevado consumo de água, efluentes contendo corantes podem causar diversos efeitos prejudiciais, como a degradação dos ecossistemas aquáticos e problemas de saúde em organismos vivos. Devido à sua alta estabilidade, são utilizados diferentes métodos de remediação para a sua remoção, incluindo filtração por membrana, coagulação, oxidação química, adsorção e tratamentos fotoquímicos ou biológicos. que frequentemente contém altas concentrações de corantes [1].

Os corantes reativos formam ligações covalentes entre a molécula do corante e a fibra têxtil, o que tem aumentado seu uso, representando atualmente 30-50% do consumo total de corantes. Durante o tingimento, esses corantes, compostos por grupos cromóforos (responsáveis pela cor) e grupos funcionais (que se ligam às fibras), podem se fixar às fibras por meio de interações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals ou covalentes. Aproximadamente 15% da produção mundial de corantes é perdida no meio ambiente durante o processamento, e no Brasil, cerca de 20% dos corantes consumidos são descartados como efluentes [2].

Atualmente, os métodos tradicionais para a remoção de corantes incluem precipitação química, filtração por membrana e adsorção. Dentre esses métodos, a adsorção se destaca por ser simples, econômica e eficaz, apresentando um considerável potencial de desenvolvimento. Após o tratamento, o adsorvente pode alcançar uma alta taxa de utilização e ser reciclado. Além disso, o material utilizado para adsorção possui características como alta porosidade e forte reatividade de superfície, o que favorece a adsorção desses corantes presentes na água residuais [3].

A quitosana é um polissacarídeo alcalino, não tóxico e amplamente disponível na natureza, reconhecido por sua elevada quantidade de cargas positivas e pela presença abundante de grupos $-NH_2$ e $-OH$. Essa estrutura a torna extremamente eficaz no tratamento de poluentes em águas residuais. Consequentemente, nos últimos anos, muitos estudos têm sido conduzidos

sobre a utilização de adsorventes à base de quitosana para a remoção de contaminantes da água [4].

Material e Métodos

Análises espectrofotométricas

As análises espectrofotométricas são técnicas utilizadas para medir a absorbância da luz em diferentes comprimentos de onda, permitindo a quantificação de substâncias em solução. Neste estudo, um espectrofotômetro foi empregado para determinar a absorbância do corante laranja reativo 3R MR, com o objetivo de identificar o comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) em que o corante apresenta a maior capacidade de absorção [5].

O procedimento consistiu em realizar uma varredura do espectro de absorção na faixa de 350 a 800 nm, que abrange a região visível. Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ foram determinados para diferentes pH, resultando em 490 nm para pH 4, 488 nm para pH 7 e 484 nm para pH 10. Com esses dados, foram elaboradas curvas analíticas que correlacionam a concentração do corante com a absorbância, obtendo-se coeficientes de correlação próximos da unidade. Essas análises são essenciais para avaliar a eficiência de remoção do corante durante os experimentos de adsorção, permitindo a quantificação precisa das concentrações antes e após o tratamento.

Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma abordagem sistemática utilizada para investigar a influência de diferentes variáveis em um determinado processo. Neste estudo, foi adotado um planejamento fatorial completo 2^3 , que permite a análise de três variáveis independentes, cada uma com dois níveis (baixo e alto). As variáveis consideradas foram o pH da solução, a proporção de quitosana e a concentração do corante.

Os níveis das variáveis foram definidos conforme a Tabela 1, onde:

Tabela 1. Fatores do planejamento experimental.

Pontos	pH	Proporção quitosana (g/L)	Concentração corante (mg/L)
-1	4	0,5	50
0	7	1,75	125
1	10	3	200

Com base nesses fatores, foram realizados 11 experimentos, incluindo 8 pontos aleatórios e 3 repetições no ponto central, conforme detalhado na Tabela 2. O objetivo do planejamento experimental foi realizar um tratamento estatístico dos dados coletados por meio de um software especializado, adotando-se um intervalo de confiança de 95%. Essa matriz experimental foi aplicada tanto nos experimentos com quitosana em pó quanto nos experimentos utilizando microesferas de quitosana.

Tabela 2. Matriz Experimental.

Ensaio	pH	Proporção de quitosana (g/L)	Concentração do corante (ppm)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Preparação das microesferas

Para a preparação das microesferas de quitosana, uma quantidade específica de quitosana foi dissolvida em uma solução de ácido acético a 2% (v/v), resultando em uma concentração final de 3% (m/v) de quitosana. A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas para garantir a completa dissolução do polímero. Em seguida, a solução de quitosana foi gotejada em uma solução de hidróxido de sódio a 2 mol/L. Cada gota formou microesferas, que permaneceram em agitação na solução de hidróxido de sódio por mais 24 horas. Após esse período, as microesferas foram lavadas com água deionizada pelo menos três vezes, a fim de remover o hidróxido de sódio residual e neutralizar o pH. Após a lavagem, as microesferas foram imersas em uma solução de glutaraldeído a 2,5%, onde permaneceram em agitação constante durante 24 horas. Após essa etapa, as microesferas foram novamente lavadas com água deionizada e armazenadas submersas em água deionizada até o momento de seu uso nos ensaios de adsorção.

Teor de sólidos

O teor de sólidos refere-se à porcentagem da massa seca da quitosana presente nas microesferas, sendo um parâmetro crucial para a avaliação da eficiência do material adsorvente. Para determinar o teor de sólidos, as microesferas de quitosana foram inicialmente pesadas em sua forma úmida (μ) e, em seguida, submetidas a um processo de secagem em estufa a 100°C até que toda a umidade e outras substâncias voláteis fossem eliminadas. Após a secagem completa, as microesferas foram pesadas novamente (m_s).

O teor de sólidos foi calculado utilizando a seguinte fórmula:

$$T_s = \frac{m_s}{\mu} \times 100 \quad (1)$$

Onde,

T_s = Teor de sólidos

m_s = massa seca

μ = massa úmida

O cálculo é fundamental para garantir que os experimentos de adsorção sejam realizados com a quantidade correta de quitosana seca, assegurando a precisão dos resultados obtidos nas análises subsequentes.

Realização dos experimentos de adsorção do corante laranja reativo 3R MR utilizando microesferas de quitosana e a quitosana em pó

Para a realização dos experimentos, uma quantidade específica das microesferas e da quitosana em pó foi pesada e colocada em contato com uma solução do corante laranja reativo 3R MR. A quantidade de adsorventes e a concentração do corante foram ajustadas de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo planejamento experimental (Tabela 2). As amostras foram então submetidas a agitação em uma incubadora SHAKER, configurada para 160 RPM, a uma temperatura de 37°C, durante um período de 24 horas. Após esse tempo, a quitosana em pó e em microesferas foram retiradas da solução, e as amostras líquidas resultantes foram centrifugadas por 10 minutos para separar os adsorventes do líquido. As soluções foram então analisadas por espectrofotometria para determinar a concentração final do corante. O percentual de remoção do corante foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$\%remoção = \frac{(C_{inicial} - C_{final})}{C_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Onde,

$C_{inicial}$ = Concentração inicial ; C_{final} = Concentração final

Resultados e Discussão

Planejamento experimental

A partir da execução do planejamento experimental obteve-se os resultados da porcentagem de remoção quando se variou o pH, proporção de quitosana e concentração do corante, como mostra as Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Valores de remoção após a adsorção com microesferas de quitosana.

Experimento	pH	Proporção de quitosana (g/L)	Concentração do corante (ppm)	Porcentagem de remoção (%)
1	4	0,5	50	82,24
2	10	0,5	50	24,34
3	4	3	50	97,71
4	10	3	50	66,79
5	4	0,5	200	55,03
6	10	0,5	200	1,40
7	4	3	200	86,13
8	10	3	200	31,51
9	7	1,75	125	52,08
10	7	1,75	125	59,20
11	7	1,75	125	63,86

Os valores de porcentagem de remoção do corante utilizando microesferas de quitosana observou-se que os experimentos 1, 4 e 7 apresentaram as melhores porcentagens de remoção do corante. Isso se deve ao fato de que o pH 4 foi um parâmetro crucial no processo de adsorção, demonstrando uma eficiência superior.

Tabela 4. Valores de remoção após a adsorção com quitosana em pó.

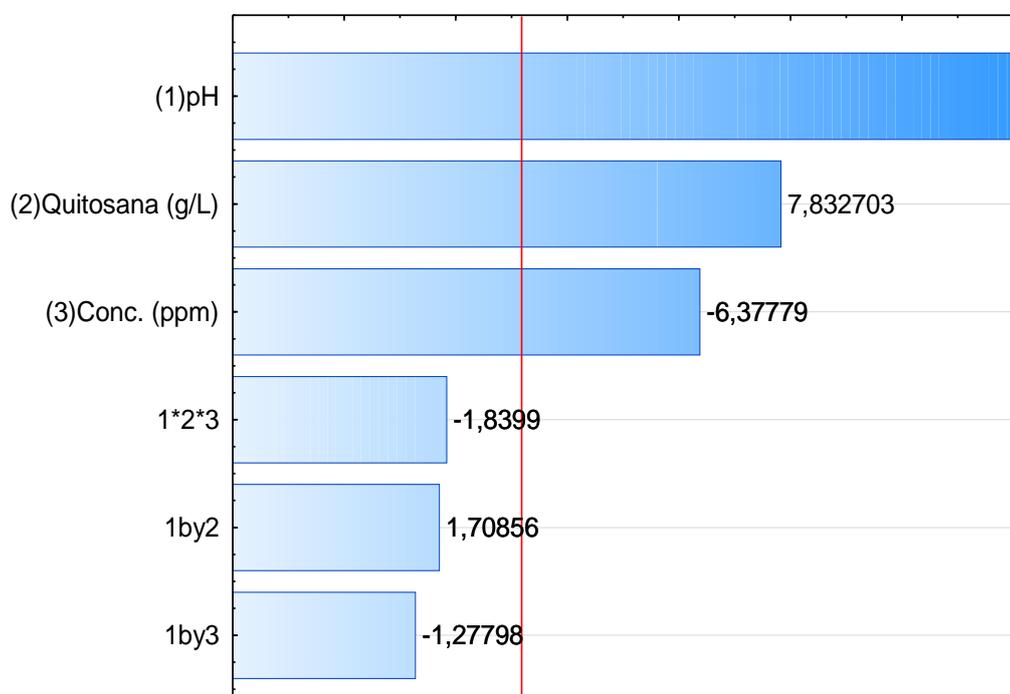
Experimento	pH	Proporção de quitosana (g/L)	Concentração do corante (ppm)	Porcentagem de remoção (%)
1	4	0,5	50	87,72
2	10	0,5	50	41,15
3	4	3	50	91,62
4	10	3	50	69,73
5	4	0,5	200	32,23
6	10	0,5	200	1,16
7	4	3	200	69,44
8	10	3	200	51,22

9	7	1,75	125	76,91
10	7	1,75	125	76,55
11	7	1,75	125	78,61

Para os valores de remoção utilizando a quitosana em pó verificou-se que os experimentos 1 e 3 obtiveram as maiores porcentagens de remoção do corante. Essa eficácia pode ser atribuída ao pH 4, que se revelou um parâmetro fundamental no processo de adsorção, apresentando uma eficiência notável.

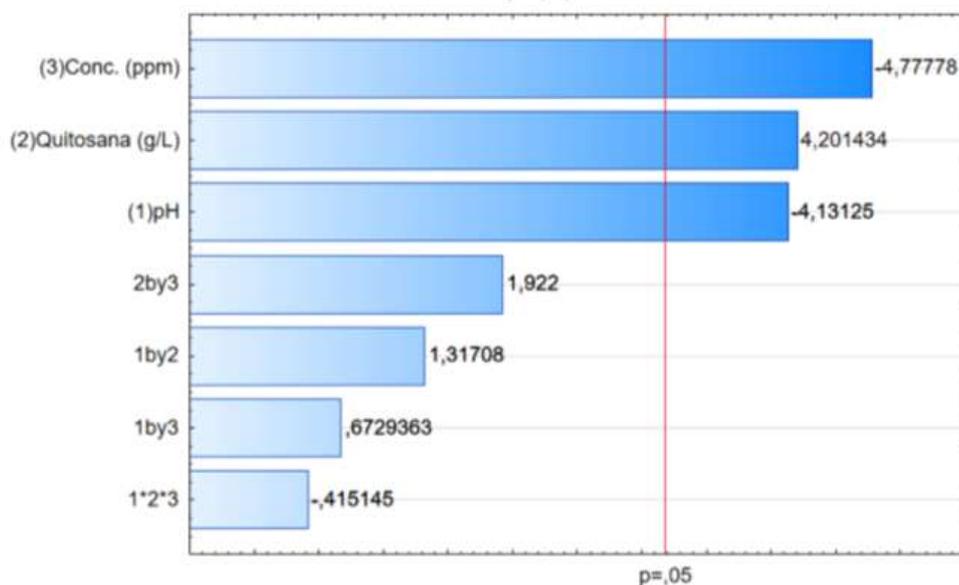
A partir da análise dos dados experimentais, foi elaborado um diagrama de Pareto para ambas as situações, que evidenciou a significância dos parâmetros estudados.

Gráfico 1. Diagrama de Pareto quitosana em microesferas.



Dentre eles, o pH se destacou como o mais influente; quanto menor o pH, maior foi a remoção do corante. Esse resultado era esperado, uma vez que estudos anteriores já confirmaram que um meio ácido proporciona um desempenho mais eficaz na adsorção. A faixa experimental analisada foi realizada com um intervalo de confiança de 95%.

Gráfico 2. Diagrama de Pareto quitosana em pó.



Na segunda situação é possível identificar que as variáveis do processo que exerceram uma influência estatística significativa na resposta analisada, a concentração de corante foi a mais significativa, porém todas as variáveis investigadas (pH, proporção de quitosana e concentração de corante) mostraram-se estatisticamente relevantes. O valor negativo apresentado no diagrama de Pareto para o pH indica uma relação inversa; ou seja, à medida que o pH diminui, a remoção do corante aumenta. Os outros parâmetros analisados (proporção e concentração) demonstraram efeitos positivo e negativo, respectivamente. Um fenômeno semelhante foi observado em estudos anteriores, que indicaram que o aumento da acidez do meio favorece uma maior dissociação, resultando na presença de cargas elétricas tanto no adsorvente quanto no adsorvato, o que intensifica a atração entre eles.

Nas Figuras 1 e 2 apresentam gráficos de superfície que correspondem à superfície de resposta com a quitosana em microesferas e em pó, representando uma otimização que identifica o ponto ideal dentro da faixa estudada, maximizando a variável resposta. Observa-se a relação entre as variáveis pH e concentração de corante. A análise indica que, para alcançar altos valores de remoção, é fundamental que o pH permaneça em níveis ácidos, enquanto a concentração de corante deve ser mantida em uma faixa mínima.

(a)

(b)

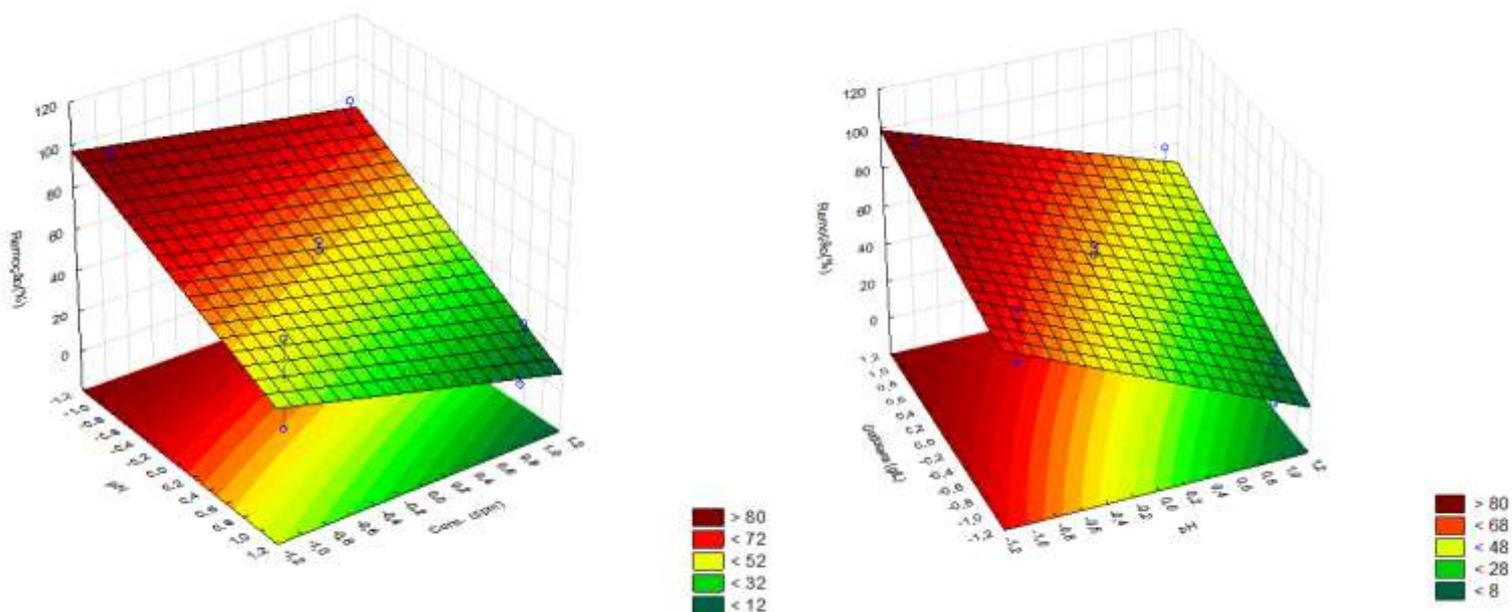


Figura 1: Gráficos de superfície para quitosana em microesferas: (a) remoção em função do pH e concentração de corante, (b) remoção em função de proporção de quitosana e o pH.

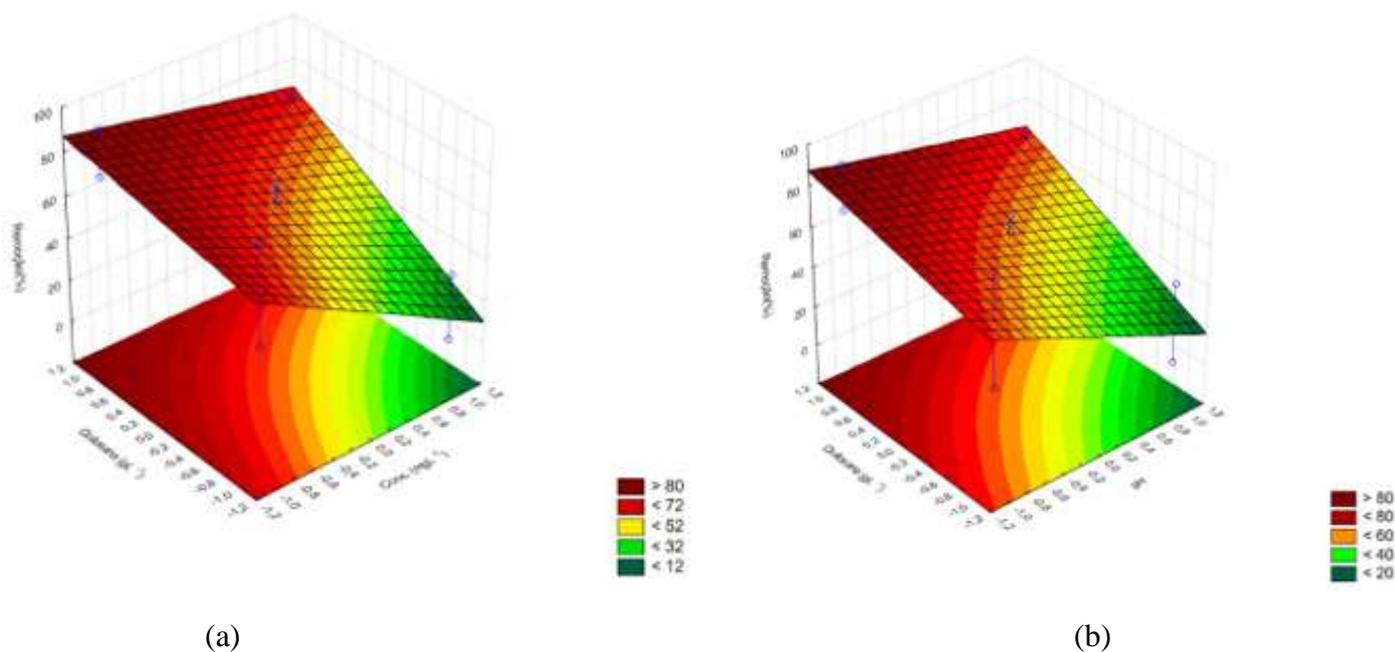


Figura 2: Gráficos de superfície para quitosana em pó: (a) remoção em função da proporção e concentração, (b) remoção em função da proporção de quitosana e o pH.

Conclusões

Ambos os estudos comprovam a eficácia da quitosana na remoção do corante laranja reativo 3R MR, destacando a importância do pH no processo de adsorção. O primeiro estudo, que



utiliza microesferas de quitosana, apresenta taxas de remoção entre 82,24% e 97,71% em pH 4. O segundo, utilizando quitosana em pó, registra remoções de 87,72% a 91,62% nas mesmas condições. Um ponto positivo do uso de quitosana em microesferas é a facilidade na recuperação do adsorvente, possibilitando sua reutilização de forma mais prática.

Referências

- [1] BIHUA, S., ZHENGLI, G., BINGQING, H. Preparação de hidrogéis à base de pectina com diferentes graus de esterificação e avaliação de sua estrutura e propriedades de adsorção. Livro Polímeros de Carboidratos, vol. 296, 2022.
- [2] ALAYASI, H., MACKEYE, H., MCKAY, G. Adsorção de laranja de metila da água usando materiais semelhantes a esferas de quitosana. Fundação Qatar, 2023.
- [3] EL-KOUSY, S. M., EL-SHORBAGY, H. G., EL-GHAFFAR, M. A. Compósitos de quitosana/montmorilonita para remoção rápida de azul de metileno de soluções aquosas. Química e Física de Materiais, 2020.
- [4] WHANG, N., GUO, Y., YAN, W. Pani enxertado em poliuretano de poros residuais para coadsorção de múltiplos poluentes em águas residuais industriais. Journal of Water Process Engineering, 55, Artigo 104195, 2023.
- [5] PRAPOLINI, G., PORWAL, V. K., CAROF, A., INGROSSO, F. Contribuições tautoméricas para o espectro de absorção de [2,2'-bipiridil]-3,3'-diol em água reveladas pela dinâmica molecular com campos de força derivados de mecânica quântica preciosos. Revista de líquidos Moleculares, vol. 396, 2024.