

REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL BRILHANTE, AMARELO CREPÚSCULO E AMARELO TARTRAZINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO, TERRA ATIVADA, TERRA DIATOMÁCEA, QUITINA E QUITOSANA: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA

Guilherme Luiz Dotto*, Mery Luiza Garcia Vieira, Janaína Oliveira Gonçalves e Luiz Antônio de Almeida Pinto
Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rua Eng. Alfredo Huch, 475, 96201-900 Rio Grande - RS, Brasil

Recebido em 5/11/10; aceito em 24/2/11; publicado na web em 5/5/11

REMOVAL OF ACID BLUE 9, FOOD YELLOW 3 AND FD&C YELLOW N° 5 DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBON, ACTIVATED EARTH, DIATOMACEOUS EARTH, CHITIN AND CHITOSAN: EQUILIBRIUM STUDIES AND THERMODYNAMIC. This work compared activated carbon, activated earth, diatomaceous earth, chitin and chitosan to removal acid blue 9, food yellow 3 and FD&C yellow n° 5 dyes from aqueous solutions with different pH values (2-10). In the best process condition for each dye, equilibrium studies were carried out at different temperatures (from 298 to 328 K) and Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin and Dubinin-Radushkevich models were fitted with experimental data. In addition, entropy change, Gibbs free energy change and enthalpy change were obtained in order to verify the thermodynamic adsorption behavior.

Keywords: activated carbon; chitosan; enthalpy.

INTRODUÇÃO

Muitas indústrias, especialmente as têxteis e de alimentos, utilizam corantes e pigmentos para colorir seus produtos.¹ Estima-se que são produzidas anualmente no mundo, entre 7×10^5 e 1×10^6 toneladas de corantes artificiais.² Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais.³ A remoção destes corantes de efluentes é ambientalmente importante, pois, são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, consequentemente, reduzindo a atividade fotossintética.¹⁻⁴ Sabe-se que efluentes contendo corantes são muito difíceis de tratar, uma vez que estes são moléculas recalcitrantes, resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes.⁴ Outra dificuldade é o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de moléculas de corantes. Neste caso, os métodos convencionais para remover corantes são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente complicados.⁵ Assim, o processo de adsorção surge como alternativa para a remoção de corantes de efluentes.

A adsorção usando adsorventes de baixo custo é, atualmente, reconhecida como um método efetivo e econômico para a descontaminação de água.⁵ Devido a isso, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos usando o processo de adsorção para remover corantes de soluções aquosas utilizando adsorventes de baixo custo.⁶⁻¹⁵ A maioria destes estudos está direcionada à remoção de corantes têxteis, sendo que a remoção de corantes alimentícios é raramente investigada. Estes estudos são baseados em isotermas,¹ termodinâmica,⁸ cinética¹⁵ e mecanismos,⁷ mostrando que a adsorção de corantes pode ser estudada sob diferentes pontos de vista. Entretanto, existe um consenso entre os pesquisadores de adsorção de corantes que a primeira etapa para a investigação do processo de adsorção é a escolha do adsorvente. De acordo com Crini e Badot,⁵ um adsorvente aceitável para

a remoção de corantes necessita possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, alta capacidade e alta taxa de adsorção, alta seletividade e eficiência na remoção de diversos corantes. Até o presente momento não existe um único adsorvente capaz de satisfazer todos estes requisitos.⁵ O carvão ativado destaca-se por sua alta área superficial específica e porosidade;¹⁶ quitina e quitosana são biopolímeros renováveis, de baixo custo e suscetíveis a alterações químicas para aumentar sua capacidade de adsorção;^{2-5,12} a terra ativada e a terra diatomácea destacam-se pelo seu baixo custo e alta área superficial específica.^{9,10}

Após a escolha do adsorvente, a próxima etapa para elucidar o processo de adsorção é o estudo de equilíbrio. Os dados de equilíbrio são comumente conhecidos como isotermas de adsorção e descrevem como os corantes interagem com o material adsorvente, sendo críticos para a otimização do uso de adsorventes.⁵ Outro aspecto fundamental na adsorção de corantes é a determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo.⁸ O comportamento termodinâmico de adsorção, geralmente, é mensurado através das mudanças da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia,^{2,7,8} sendo que estes parâmetros são raramente encontrados na literatura para a adsorção de corantes alimentícios.

Os objetivos deste trabalho foram comparar carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana como adsorventes para a remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas em diferentes pHs (2-10); verificar o efeito da temperatura (298 a 328 K) nas isotermas de equilíbrio de adsorção, utilizando o melhor adsorvente para cada corante e, verificar o comportamento termodinâmico de adsorção através das variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

PARTE EXPERIMENTAL

Adsorventes

Os adsorventes utilizados foram carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea (Vetec, Brasil), quitina e quitosana. A quitina e a quitosana

*e-mail: guilherme_dotto@yahoo.com.br

foram obtidas a partir de resíduos de camarão-rosa (*Farfantepenaeus brasiliensis*), de acordo com Weska e colaboradores,¹⁷ e caracterizadas segundo seu grau de desacetilação (análise de infravermelho¹⁸) (Prestige 21, 210045, Japão). A quitina e a quitosana apresentaram graus de desacetilação de $45 \pm 1\%$ e $85 \pm 1\%$, respectivamente.

Para todos os adsorventes empregados foram determinados o diâmetro de partícula,¹⁹ esfericidade,²⁰ massa específica¹⁹ e área superficial específica.²¹ Estes valores encontram-se na Tabela 1S, material suplementar.

Adsorbato

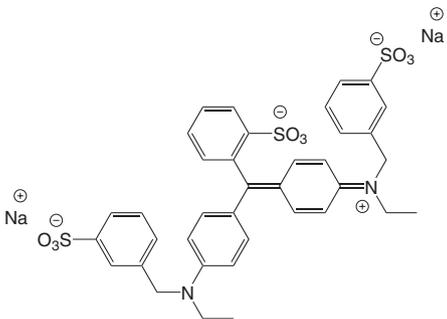
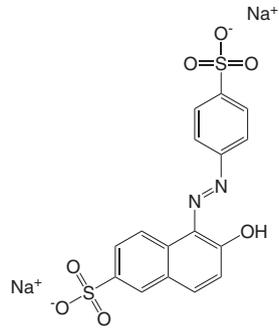
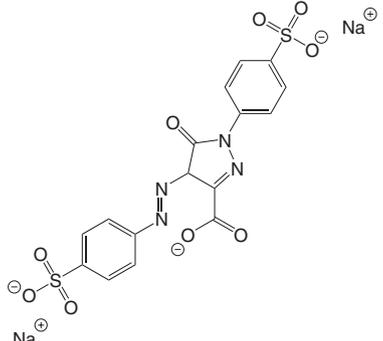
Foram utilizados como adsorbato três corantes alimentícios: azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina (Pluryquímica, Brasil). As especificações dos corantes e suas estruturas químicas estão apresentadas na Tabela 1. Todos os demais reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água destilada. Os comprimentos de onda utilizados para a leitura das concentrações de corante foram obtidos por varredura espectrofotométrica, sendo constantes e independentes do pH. Os coeficientes de determinação das curvas de calibração das soluções aquosas em concentrações de 0 a 100 mg L^{-1} foram de 0,999.

Experimentos para a comparação de adsorventes

As amostras de adsorvente (250 mg^1) foram adicionadas em 800 mL de água destilada e tiveram seu pH corrigido (2-10) através da adição de 50 mL de solução tampão fosfato dissódico ácido cítrico 0,1M. As soluções foram agitadas por 30 min até que o pH alcançasse o equilíbrio, sendo este medido antes e após o processo de adsorção (Mars, MB10, Brasil). Em cada solução de adsorvente, foram adicionado 50 mL de uma solução contendo 2 g L^{-1} de corante, sendo esta completada até 1 L com água destilada. Desta maneira, a concentração inicial de corante na fase líquida foi de aproximadamente 100 mg L^{-1} em todas as soluções.¹

Os experimentos foram realizados em um tanque agitado tipo *jar-test* (Nova ética, 218 MBD, Brasil), sob agitação constante de 100 rpm e temperatura ambiente ($298 \pm 1 \text{ K}$) até o equilíbrio (cerca de 48 h). O equilíbrio foi considerado quando a concentração de corante na fase líquida não apresentasse diferença entre três medidas consecutivas. Os experimentos foram realizados em réplica. A concentração de corante na fase líquida foi determinada por espectrofotometria (Quimis, Q108 DRM, Brasil) no respectivo comprimento de onda de cada corante (Tabela 1). O percentual de remoção dos corantes (%R) foi determinado pela Equação 1:

Tabela 1. Especificações e estrutura química dos corantes

| Corante | Estrutura química | Índice de cor (C.I.) | Classe química | Massa molar (g mol^{-1}) | Comprimento de onda de máximo (nm) |
|--------------------|---|----------------------|----------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Azul brilhante |  | 42090 | Triarilmetano | 792,8 | 408 |
| Amarelo crepúsculo |  | 15985 | Azocorante | 452,4 | 480 |
| Amarelo tartrazina |  | 19140 | Azocorante | 534,4 | 425 |

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} (100) \quad (1)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e final de corante na fase líquida (mg L^{-1}), respectivamente.

Experimentos de equilíbrio

Utilizando o melhor adsorvente para cada corante no melhor valor de pH, foram construídas isotermas de equilíbrio em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K). 50 mg de material adsorvente foram adicionados a 100 mL de água destilada, após, diferentes volumes de solução de corante contendo 7 g L^{-1} foram adicionados nas soluções de adsorvente, as quais foram completadas até 200 mL com água destilada. As soluções foram colocadas em frascos de 500 mL e agitadas a 100 rpm usando um agitador termostatizado (Fanem, 315 SE, Brasil) por 48 h. Finalmente, o líquido foi filtrado (papel filtro Whatmann n° 40, o qual não possui interação com o corante) e a quantidade adsorvida foi determinada por espectrofotometria (Quimis modelo Q108 DRM, Brasil)¹. Todos os experimentos foram realizados em réplica. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada pela Equação 2:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (2)$$

onde, C_0 e C_e são as concentrações inicial e final na fase líquida (mg L^{-1}), respectivamente, m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

Modelos de isotermas de adsorção

Para estabelecer a correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio em todas as temperaturas para cada corante, cinco modelos de isotermas foram utilizados: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich.^{1,5,8,20,21}

A teoria de Langmuir assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de corante, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional.⁵ O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 3:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

onde, q_m é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}) e k_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação (R_L)¹ como mostra a Equação 4:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível⁵.

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato^{20,21} e é apresentada na Equação 5:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

onde, k_F é a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

A isoterma de Redlich-Peterson é usada para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos, devido sua versatilidade.^{1,22} O modelo de Redlich-Peterson é apresentado na Equação 6:

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (6)$$

onde, k_R e a_R são as constantes de Redlich-Peterson (L mg^{-1}) e (L mg^{-1}) ^{β} e β é o expoente que varia de 0 a 1.²²

A isoterma de Temkin contém um fator que mostra como ocorrem as interações entre o adsorbato e o adsorvente. Esta isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido a interações adsorbato-adsorbato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.^{23,24} A isoterma de Temkin é representada pela Equação 7:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad (7)$$

onde, k_T é a constante de equilíbrio de ligação (L mg^{-1}), b é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Outra equação utilizada para a análise de isotermas foi proposta por Dubinin e Radushkevich:²⁵

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (8)$$

onde, q_s é a constante de Dubinin-Radushkevich (mg g^{-1}) e ε é definido na Equação 9:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (9)$$

onde, a constante B ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$) é função da energia livre média de adsorção por molécula de adsorbato, E (kJ mol^{-1}) quando este é transferido da fase líquida para a superfície do sólido, como mostrado na Equação 10:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (10)$$

Os parâmetros das isotermas foram determinados através de regressão não linear utilizando o software Statistic 6.0 (StatSoft, USA.). A qualidade do ajuste foi verificada de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e erro médio relativo, Equação 11:

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{obs}}|}{q_{i,\text{obs}}} \quad (11)$$

onde, q_{exp} e q_{obs} são os valores experimentais e estimados pelo modelo, respectivamente.

Termodinâmica de adsorção

As características termodinâmicas da adsorção foram expressas

em diferentes temperaturas e concentrações, através das variações de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, com o objetivo de verificar os possíveis mecanismos de adsorção.⁵ A energia livre de Gibbs pode ser calculada pela Equação 12:

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (12)$$

onde, k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico ($L g^{-1}$). k_D pode ser obtido plotando-se q_e/C_e versus q_e e extrapolando q_e para zero.²³

De acordo com a termodinâmica, a energia livre de Gibbs é a diferença entre a variação da entalpia de adsorção (ΔH) e a variação da entropia de adsorção (ΔS), a uma temperatura constante.²³ Aplicando este conceito na Equação 12, os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS podem ser determinados de acordo com a Equação 13:

$$\ln k_D = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (13)$$

onde, R é a constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$) e T é a temperatura (K).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Escolha do adsorvente

A Figura 1 apresenta os percentuais de remoção dos corantes (a) azul brilhante, (b) amarelo crepúsculo e (c) amarelo tartrazina, em relação ao tipo de adsorvente e ao pH.

Na Figura 1 podem-se observar três aspectos principais: a influência do pH em relação ao comportamento do adsorvente; a influência do corante em relação ao percentual de remoção e, a influência do tipo de adsorvente no percentual de remoção de corante.

Para todos os corantes estudados, os percentuais de remoção relativos ao carvão ativado e à terra diatomácea não foram influenciados pelo pH (Figura 1). Provavelmente, este comportamento é devido ao carvão ativado e à terra diatomácea possuírem estrutura inerte, com ausência de grupos reativos, sendo então a adsorção de natureza física e independente do pH.^{9,26} Por outro lado, as eficiências da quitina, da quitosana e da terra ativada foram largamente influenciadas pelo pH. Este comportamento pode ser explicado devido a estes adsorventes possuírem grupos reativos na sua estrutura (quitina e quitosana possuem grupos amino e hidroxila e a terra ativada possui grupamentos ácidos na superfície). De acordo com Gupta e Suhas,² estes grupos pode ser protonados ou desprotonados dependendo do pH do meio, fato que pode causar mudanças na eficiência de adsorção.

Para todos os adsorventes estudados pode-se observar, na Figura 1, que o aumento da massa molar dos corantes causou uma diminuição no percentual de remoção. Isto ocorreu, pois, um aumento na massa molar, na cadeia carbônica e uma estrutura mais ramificada causam dificuldade na difusão do corante.^{5,6} Este comportamento foi observado por Cestari e colaboradores,⁶ na adsorção de corantes aniônicos por esferas de quitosana. Em seu estudo, mostraram que a adsorção de corantes por quitosana é influenciada pelas dimensões das cadeias carbônicas dos corantes, quantidade e posicionamento dos grupamentos sulfonados.

Os maiores percentuais de remoção dos corantes foram observados em meio ácido, particularmente em pH 3 (Figura 1). Em pH 3 a quitosana foi o melhor adsorvente para os três corantes estudados, seguida pelo carvão ativado, quitina, terra diatomácea e terra ativada. Isto ocorreu, pois, em pH 3, o corante é primeiramente dissolvido e os grupamentos sulfonados são dissociados e convertidos em anions; em seguida, na presença de H^+ , os amino grupos da quitosana são

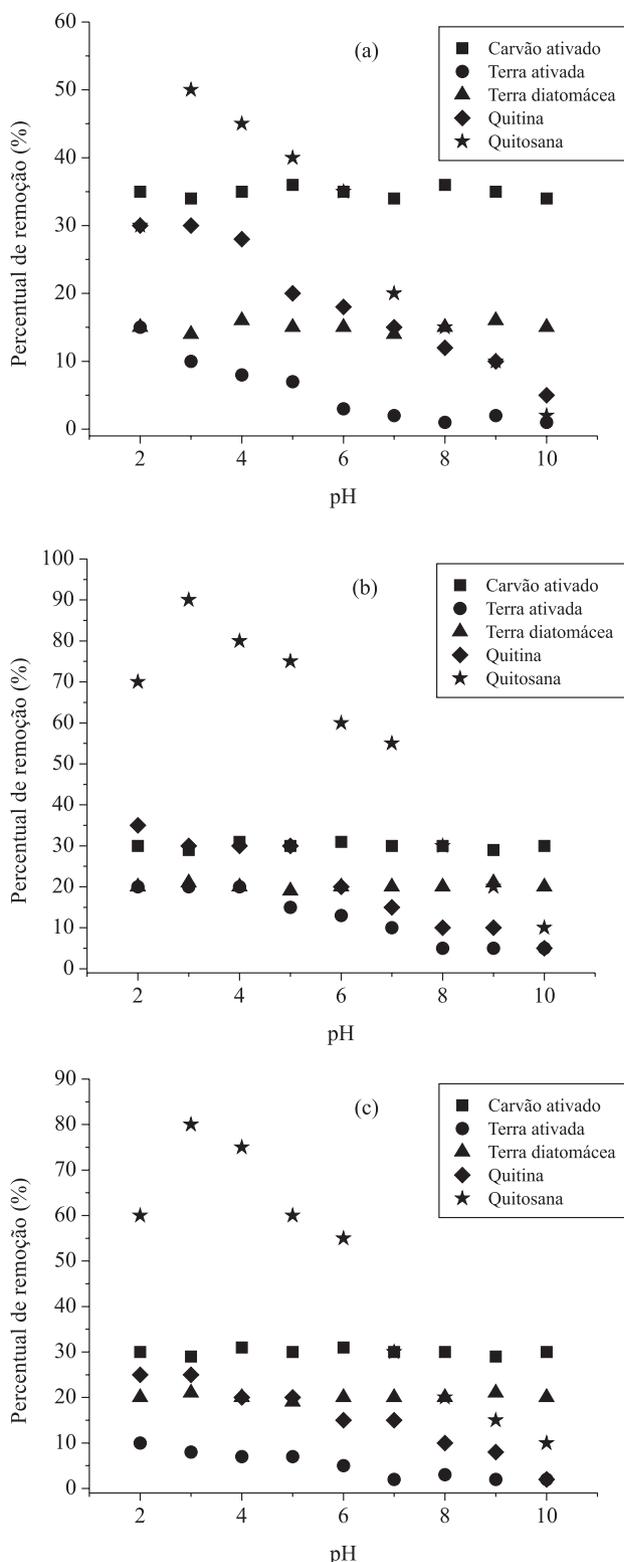


Figura 1. Comparação dos percentuais de remoção dos adsorventes em diferentes valores de pH: (a) azul brilhante, (b) amarelo crepúsculo, (c) amarelo tartrazina

protonados e, finalmente, o processo de adsorção ocorre devido à atração eletrostática destes íons de cargas opostas.⁵

A interação química quitosana-corante em meio ácido foi reportada por Cheung e colaboradores,¹¹ estudando a adsorção de corantes ácidos. Eles confirmaram a interação entre os amino grupos da quitosana e os grupamentos sulfonados dos corantes. Os menores

percentuais de remoção dos outros adsorventes podem ser explicados pela ausência de grupos reativos no carvão ativado, causando a adsorção física, a qual é menos efetiva que a interação química quitosana-corante.^{3,4}

A quitina possui menos amino grupos em relação à quitosana (o grau de desacetilação da quitina é $45 \pm 1\%$ e o da quitosana é $85 \pm 1\%$), portanto, o percentual de remoção foi menor. O baixo percentual de remoção da terra diatomácea pode ser explicado pela sua estrutura inerte (alto percentual de sílica) e baixa área superficial específica.⁹ Apesar da alta porosidade da terra ativada,¹⁰ esta possui grupos ácidos na superfície,¹⁰ os quais podem ter causado a repulsão dos grupamentos sulfonados dos corantes, explicando o baixo percentual de remoção deste material.

De acordo com Crini e Badot,⁵ a escolha do melhor adsorvente depende de diversos fatores, incluindo a estrutura química do corante e o pH. Cada adsorvente possui vantagens e desvantagens. Nesta pesquisa, os resultados mostraram que, para todos os corantes investigados, a quitosana foi o melhor adsorvente, preferencialmente em pH 3, apresentando percentuais de remoção de 50, 90 e 80% para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente.

Isotermas de adsorção

Como a quitosana em pH 3 foi o melhor adsorvente para todos os corantes, as isotermas de equilíbrio foram construídas nesta condição. Com o intuito de verificar o efeito da temperatura, as isotermas foram obtidas na faixa de 298 até 328 K. A Figura 2 apresenta os dados experimentais de equilíbrio em todas as temperaturas estudadas para os corantes (a) azul brilhante, (b) amarelo crepúsculo e (c) amarelo tartrazina, respectivamente.

Na Figura 2 pode-se observar que as curvas de equilíbrio apresentaram uma etapa inicial de aumento na capacidade de adsorção (indicando a grande afinidade entre a quitosana e os corantes e o grande número de sítios acessíveis), seguida de um platô, representando a máxima capacidade de saturação na monocamada. Isto confirma a formação de uma camada de corante sobre a superfície das partículas de quitosana. Para todos os corantes estudados o aumento da temperatura causou uma diminuição na capacidade de adsorção (Figura 2). Isso ocorreu devido à adsorção de corantes por quitosana em meio ácido ser um processo exotérmico.⁵ Efeito similar foi observado na adsorção de índigo carmim por quitosana⁸ e na adsorção de vermelho congo por hidroesferas de quitosana.⁷

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 2 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina em todas as temperaturas estudadas.

Os valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,98$) e do erro médio relativo ($EMR < 5\%$) apresentados na Tabela 2 demonstram que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio. Isso mostra que a adsorção dos três corantes estudados ocorreu em sítios homogêneos e específicos da quitosana e indica que a adsorção foi de natureza química. Deste modo, o modelo de isoterma de Langmuir pode ser utilizado para representar os dados experimentais de equilíbrio da adsorção dos corantes estudados por quitosana.

As máximas capacidades de adsorção na monocamada (q_m) foram 1134, 1684 e 1977 mg g^{-1} para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente, obtidos à 298 K (Tabela 2). A capacidade máxima de adsorção é influenciada por

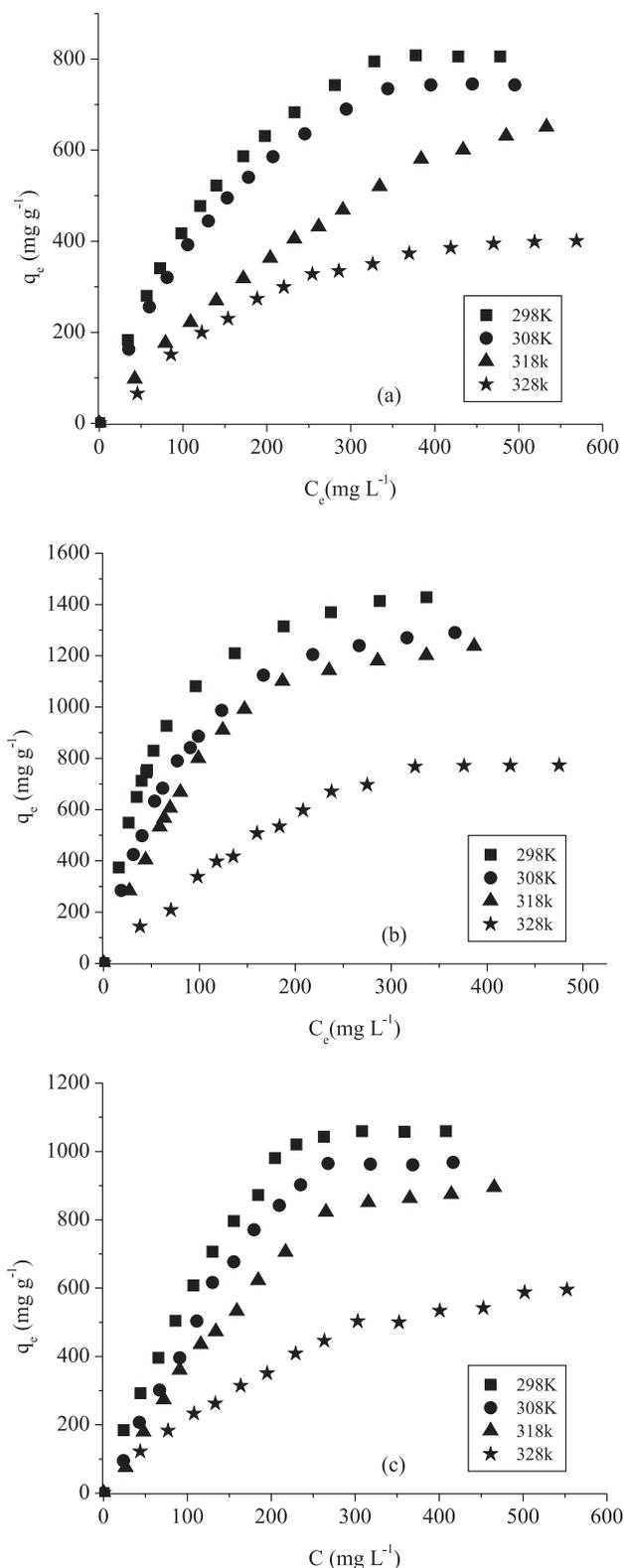


Figura 2. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos corantes por quitosana: (a) azul brilhante, (b) amarelo crepúsculo, (c) amarelo tartrazina

diversos fatores como, por exemplo, características da quitosana, variáveis do processo, química do corante e condições da solução.⁵ A literatura mostra que o valor de q_m em sistemas de adsorção de corantes por quitosana pode variar entre 50 e 2500 mg g^{-1} .^{1,5-8,11} Em vista disso pode-se afirmar que a quitosana utilizada neste trabalho possui boa capacidade de adsorção.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas para os três corantes estudados, em todas as temperaturas

| Modelo de isoterma | Azul brilhante | | | | Amarelo crepúsculo | | | | Amarelo tartrazina | | | |
|--|-----------------|--------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------|--------------------|--------|--------|--------|
| | Temperatura (K) | | | | Temperatura (K) | | | | Temperatura (K) | | | |
| | 298 | 308 | 318 | 328 | 298 | 308 | 318 | 328 | 298 | 308 | 318 | 328 |
| Langmuir | | | | | | | | | | | | |
| $k_L \times 10^3 (\text{L mg}^{-1})$ | 6,1 | 5,6 | 1,8 | 4,3 | 18,4 | 11,9 | 8,4 | 2,5 | 3,5 | 3,7 | 6,9 | 3,1 |
| $q_m (\text{mg g}^{-1})$ | 1134 | 1077 | 1070 | 595 | 1684 | 1627 | 1612 | 1602 | 1977 | 1878 | 1208 | 961 |
| R_L | 0,25 | 0,26 | 0,51 | 0,29 | 0,14 | 0,19 | 0,23 | 0,46 | 0,41 | 0,39 | 0,24 | 0,37 |
| R^2 | 0,994 | 0,994 | 0,998 | 0,989 | 0,999 | 0,998 | 0,986 | 0,996 | 0,984 | 0,981 | 0,994 | 0,994 |
| EMR (%) | 2,5 | 2,9 | 1,4 | 4,9 | 0,8 | 1,6 | 4,0 | 3,0 | 4,7 | 4,6 | 2,7 | 2,9 |
| Freundlich | | | | | | | | | | | | |
| $k_F ((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$ | 49,2 | 43,3 | 9,8 | 19,2 | 193,5 | 125,3 | 91,6 | 17,9 | 27,5 | 29,9 | 60,3 | 17,5 |
| n | 2,1 | 2,1 | 1,5 | 2,0 | 2,8 | 2,4 | 2,2 | 1,5 | 1,6 | 1,6 | 2,2 | 1,8 |
| R^2 | 0,968 | 0,966 | 0,992 | 0,957 | 0,961 | 0,967 | 0,948 | 0,965 | 0,945 | 0,937 | 0,965 | 0,960 |
| EMR (%) | 8,2 | 8,5 | 4,7 | 11,4 | 8,9 | 9,0 | 10,3 | 9,1 | 18,6 | 19,9 | 8,4 | 9,0 |
| Redlich-Peterson | | | | | | | | | | | | |
| $k_R (\text{L mg}^{-1})$ | 9,5 | 7,8 | 6,2 | 19,3 | 29,5 | 18,2 | 14,2 | 6,8 | 7,9 | 8,3 | 9,8 | 2,9 |
| $a_R (\text{L mg}^{-1})^\beta$ | 0,027 | 0,024 | 0,240 | 0,760 | 0,184 | 0,119 | 0,084 | 0,059 | 0,010 | 0,018 | 0,018 | 0,031 |
| β | 0,82 | 0,81 | 0,44 | 0,54 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,60 | 0,85 | 0,77 | 0,87 | 1,00 |
| R^2 | 0,988 | 0,987 | 0,994 | 0,961 | 0,999 | 0,999 | 0,985 | 0,991 | 0,968 | 0,960 | 0,991 | 0,994 |
| EMR (%) | 4,7 | 4,6 | 3,8 | 11,0 | 0,8 | 1,6 | 5,3 | 5,3 | 13,6 | 14,5 | 3,5 | 2,9 |
| Temkin | | | | | | | | | | | | |
| $k_T (\text{L mg}^{-1})$ | 0,05 | 0,05 | 0,02 | 0,03 | 0,18 | 0,11 | 0,07 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,06 | 0,03 |
| RT/b | 263 | 246 | 237 | 140 | 362 | 364 | 400 | 333 | 405 | 389 | 270 | 205 |
| R^2 | 0,987 | 0,986 | 0,964 | 0,989 | 0,992 | 0,991 | 0,975 | 0,974 | 0,960 | 0,954 | 0,985 | 0,975 |
| EMR (%) | 3,7 | 3,9 | 10,5 | 2,9 | 2,3 | 3,1 | 5,2 | 9,3 | 16,1 | 15,7 | 4,6 | 6,7 |
| Dubinin-Radukshevic | | | | | | | | | | | | |
| $q_s (\text{mg g}^{-1})$ | 771 | 719 | 618 | 393 | 1308 | 1178 | 1196 | 863 | 1089 | 1075 | 835 | 564 |
| $B (\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2})$ | 0,0042 | 0,0046 | 0,0120 | 0,0070 | 0,0008 | 0,0013 | 0,0022 | 0,0080 | 0,0070 | 0,0065 | 0,0032 | 0,0086 |
| $E (\text{kJ mol}^{-1})$ | 11,0 | 10,4 | 6,4 | 8,5 | 25,0 | 19,6 | 15,1 | 7,9 | 8,5 | 8,7 | 12,5 | 7,6 |
| R^2 | 0,868 | 0,877 | 0,872 | 0,931 | 0,843 | 0,851 | 0,911 | 0,904 | 0,941 | 0,945 | 0,852 | 0,867 |
| EMR (%) | 15,8 | 15,4 | 19,8 | 12,4 | 14,9 | 16,9 | 12,9 | 17,6 | 20,0 | 19,0 | 16,5 | 16,9 |

O parâmetro k_L do modelo de Langmuir, que corresponde ao inverso da concentração na fase líquida onde a capacidade de adsorção é $0,5 q_m$, mostrou que maiores valores de saturação na monocamada (q_m) foram obtidos em maiores concentrações de equilíbrio (C_e), o que resulta na presença de uma maior quantidade de corante na solução final.

O fator de separação R_L da isoterma de Langmuir variou de 0,14 a 0,51 (Tabela 2), mostrando que a adsorção dos três corantes estudados é um processo favorável.

Termodinâmica de adsorção

A Tabela 3 apresenta os valores destes parâmetros para o processo de adsorção.

Na Tabela 3 podem-se observar valores negativos de ΔG (de -8,52 a -2,24 kJ mol⁻¹) indicando que a adsorção dos três corantes estudados sobre quitosana foi um processo espontâneo e favorável. Além disso, o aumento de ΔG em função do aumento da temperatura indica que a adsorção ocorre mais facilmente em baixas temperaturas. Comportamento semelhante foi obtido por Cestari e colaboradores,²⁷

na adsorção de índigo carmim sobre *cross-linked* quitosana. Eles obtiveram valores de ΔG entre -16,4 e -5,8 kJ mol⁻¹ e assumiram que valores nesta faixa são consequência da difusão do corante na estrutura da quitosana.

Valores negativos de ΔH (Tabela 3) confirmam a natureza exotérmica do processo de adsorção. De acordo com Crini e Badot,⁵ valores de entalpia de adsorção na faixa de -40 a -800 kJ mol⁻¹ caracterizam adsorção química. Os valores negativos de ΔS (Tabela 3) indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da adsorção. Os valores negativos de ΔH e ΔS sugerem que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a obtenção de valores negativos de ΔG . Um comportamento termodinâmico similar foi obtido por Anjos e colaboradores,⁸ na adsorção de índigo carmim por quitosana.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foram comparados quitosana, carvão ativado, terra ativada, quitina e terra diatomácea como adsorventes para a remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas com diferentes pHs. Os resultados apresenta-

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos

| Corante | Temperatura (K) | ΔG (kJ mol ⁻¹) | ΔH (kJ mol ⁻¹) | ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|--------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| Azul brilhante | 298 | -4,78 ± 0,01 | -34,2 ± 0,9 | -0,10 ± 0,01 |
| | 308 | -4,56 ± 0,01 | | |
| | 318 | -2,39 ± 0,02 | | |
| | 328 | -2,24 ± 0,01 | | |
| Amarelo crepúsculo | 298 | -8,52 ± 0,02 | -51,7 ± 1,2 | -0,14 ± 0,01 |
| | 308 | -7,59 ± 0,02 | | |
| | 318 | -6,98 ± 0,01 | | |
| | 328 | -3,85 ± 0,03 | | |
| Amarelo tartrazina | 298 | -7,23 ± 0,02 | -45,4 ± 0,7 | -0,13 ± 0,01 |
| | 308 | -5,75 ± 0,01 | | |
| | 318 | -5,61 ± 0,01 | | |
| | 328 | -2,97 ± 0,03 | | |

dos mostraram que a quitosana em pH 3 foi o melhor adsorvente para todos os corantes, removendo 50, 90 e 80% dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente.

Utilizando quitosana em pH 3, foram realizados estudos de equilíbrio em diferentes temperaturas (298 a 328 K) e os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados experimentais. Foi observado que o aumento da temperatura causou uma diminuição na capacidade de adsorção. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste com os dados experimentais ($R^2 > 0,98$ e $EMR < 5\%$) e as máximas capacidades de adsorção na monocamada foram 1134, 1684 e 1977 mg g⁻¹ para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente, obtidas a 298 K.

O comportamento termodinâmico da adsorção para os três corantes foi avaliado de acordo com a entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Valores negativos de ΔG , ΔH e ΔS mostraram que a adsorção dos três corantes por quitosana foi exotérmica, espontânea, favorável, e que a desordem do sistema diminuiu durante o processo de adsorção.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre. As características das partículas adsorventes são muito importantes para auxiliar na explicação de como ocorrem as interações adsorvente/adsorbato. O material suplementar fornece algumas características importantes relativas às partículas adsorventes utilizadas (Tabela 1S).

AGRADECIMENTOS

À CAPES (Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior) e ao CNPQ (conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Piccin, J. S.; Vieira, M. L. G.; Gonçalves, J.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A.; *J. Food Eng.* **2009**, *95*, 16.
- Gupta, V. K.; Suhas; *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 2313.
- Sanghi, R.; Bhattacharya, B.; *Color Technol.* **2002**, *118*, 256.
- Srinivasan, A.; Viraraghavan, T.; *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*, 1915.
- Crini, G.; Badot, P. M.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 399.
- Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Santos, A. G. P.; Mota, J. A.; Almeida, V. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280*, 380.
- Chatterjee, S.; Chatterjee, S.; Chatterjee, B. P.; Guha, A. K.; *Colloids Surf., A* **2007**, *299*, 146.
- Anjos, F. S. C.; Vieira, E. F. S.; Cestari, A. R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *253*, 243.
- Erdem, E.; Çölgeçen, G.; Donat, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *282*, 314.
- Tsai, W.; Chang, C. Y.; Ing, C. H.; Chang, C. F.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 72.
- Cheung, W. H.; Szeto, Y. S.; McKay, G.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2897.
- Longhinotti, E.; Furlan, L.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; Gonçalves, N. S.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 221.
- Lima, I. S.; Ribeiro, E. S.; Airoidi, C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 501.
- Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 433.
- Carvalho, T. E. M.; Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 358.
- Asadullah, M.; Asaduzzaman, M.; Kabir, M. S.; Mostofa, M. G.; Miyazawa, T.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 437.
- Weska, R. F.; Moura, J. M.; Batista, L. M.; Rizzi, J.; Pinto, L. A. A.; *J. Food Eng.* **2007**, *80*, 749.
- Cervera, M. F.; Heinamaki, J.; Rasanem, M.; Maunu, S. L.; Karjalainen, M.; Acosta, O. M. N.; Colarte, A. I.; Yliruusi, J.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *58*, 401.
- Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, C. W.; Maus, L.; Andersen, L. B.; *Principles of unit operations*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1980.
- Massarani, G.; *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados*, Editora UFRJ: Rio de Janeiro, 1997.
- Sing, K. S. W.; Everett, D.H.; Haul, R. A. W.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- Hameed, B. H.; Mahmoud, D. K.; Ahmad, A. L.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *158*, 499.
- Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 381.
- Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 401.
- Demiral, H.; Demiral, E.; Tumsek, F.; Karabacakoglu, B.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 188.
- Demirbas, A.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 1.
- Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Tavares, A. M. G.; Bruns, R. E.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 566.

REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL BRILHANTE, AMARELO CREPÚSCULO E AMARELO TARTRAZINA DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO, TERRA ATIVADA, TERRA DIATOMÁCEA, QUITINA E QUITOSANA: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA

Guilherme Luiz Dotto*, Mery Luiza Garcia Vieira, Janaína Oliveira Gonçalves e Luiz Antônio de Almeida Pinto
Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rua Eng. Alfredo Huch, 475, 96201-900 Rio Grande - RS, Brasil

Tabela 1S. Especificações dos adsorventes

| Adsorvente | Diâmetro de partícula (Dp) (μm)* | Área superficial específica (As) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)* | Esfericidade (ϕ)* | Massa específica (ρ) (g cm^{-3})* |
|------------------|---|--|--------------------------|---|
| Carvão ativado | 68 ± 6 | $650,0 \pm 10,5$ | $0,75 \pm 0,05$ | 1100 ± 10 |
| Terra ativada | 68 ± 6 | $245,5 \pm 5,5$ | $0,75 \pm 0,05$ | 2150 ± 10 |
| Terra diatomácea | 68 ± 6 | $165,0 \pm 7,5$ | $0,75 \pm 0,05$ | 2800 ± 10 |
| Quitina | 68 ± 6 | $1,5 \pm 0,1$ | $0,75 \pm 0,05$ | 1550 ± 10 |
| Quitosana | 68 ± 6 | $4,8 \pm 0,2$ | $0,75 \pm 0,05$ | 1550 ± 10 |

*média \pm erro padrão em três repetições.