

ESTUDO BIBLIOGRÁFICO SOBRE A EFICIÊNCIA DA QUITOSANA PARA A REMOÇÃO DE ALGUNS CORANTES E METAIS DA ÁGUA

Karoline Saraiva Macêdo¹, Zilvam Melo dos Santos², Francisco Wilton Miranda da Silva³

1 – Autor; 2 – Orientador; 3 – Coorientador

Resumo: O estudo sobre a remoção de poluentes de efluentes industriais é de fundamental importância para a preservação do meio ambiente e dos seres vivos. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre a capacidade de remoção da quitosana em diferentes formas para diversos poluentes, avaliando as diferentes condições a que foram submetidas. A partir disso, foram explanadas as condições e as capacidades de adsorção para cada adsorvato. Assim, foi possível identificar que a melhor remoção de corante obtida pela quitosana em pó foi do amarelo crepúsculo, com quantidade adsorvida de 1156,54 mg g⁻¹, já para a quitosana em grânulos foi adsorvido 259,04 mg g⁻¹ de corante azul ácido 25. Para os metais, a quantidade adsorvida foi de 281,93 mg g⁻¹ para o vanádio(IV) em quitosana na forma de flocos e as membranas de quitosana adsorveram melhor o cobre(II), obtendo 95,03 mg g⁻¹.

Palavras-chave: Quitosana; Adsorção; Poluentes; Metais Pesados; Corantes

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o bem estar do meio ambiente, proporciona uma maior iniciativa em busca por meios ecológicos e sustentáveis, que possibilitem sua devida manutenção e preservação. Relacionado a isso, temos a poluição de recursos hídricos que se apresenta como um exemplo de motivação para busca por novos processos de conservação. Visto que, os efluentes industriais, que passam pelas Estações de Tratamento de Esgoto, acabam não recebendo um tratamento eficiente para a completa remoção de seus poluentes antes de retornarem aos corpos d'água [1].

A fim de atender as dadas necessidades, as indústrias que apresentam efluentes com acúmulo de poluentes orgânicos e inorgânicos que não se degradam naturalmente com facilidade [2], procuram mecanismos para fazer com que estes causem o mínimo de prejuízo ambiental [3]. Com o intuito de otimizar a remoção dos contaminantes, métodos como ozonização, osmose reversa e oxidação avançada já estão sendo utilizados [4]. Dentre eles, um dos métodos encontrados que chama a atenção pela sua simplicidade e que tem como finalidade a remoção, com baixo custo e sem a necessidade de grandes gastos de energia, é a adsorção. Este tem sua alta eficiência ligada a fatores como temperatura, velocidade de agitação e ao material que será cotado como adsorvente, ou, ao material que agirá como removedor [3].

O carvão ativado, por exemplo, é um dos materiais mais utilizados e conhecidos, como adsorvente, para a remoção de poluentes. Características como a área superficial, que é favorecida pela alta porosidade, e a facilidade para sofrer modificações químicas, para que, com a alteração de algumas de suas propriedades, ele se adeque melhor à remoção de um material específico, lhe permite ser um adsorvente eficiente para diversos tipos de contaminantes. Entretanto, com as dificuldades de descarte, recuperação e alto custo para adquirir um material de boa qualidade, faz-se interessante a busca por outros tipos de adsorvente [20].

A quitosana torna-se relevante, como adsorvente, por apresentar características como a biodegradabilidade e a alta solubilidade em soluções ácidas diluídas, o que detém grande interesse para a aplicação industrial [5]. Contudo, a literatura é, por vezes, escassa em relação as melhores condições para processo de adsorção, a fim de obter a melhor eficiência para a remoção de determinados poluentes, faz-se necessário um levantamento sobre o que já foi feito em pesquisas anteriores.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica acerca da eficiência da quitosana como adsorvente em diferentes formas de apresentação (pó, membrana e flocos) para diversos adsorvatos (corantes, metais pesados). De forma a sintetizar as informações dos estudos já realizados e elencar as condições de melhor performance no processo adsorvivo.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Fundamentação Teórica

2.1.1. Corantes

Os corantes são aplicados com o intuito de atribuir, intensificar ou restaurar a cor de vários substratos, como plásticos, cosméticos e alimentos [6,7]. Sua capacidade de fixação se dá, por exemplo, por retenção mecânica, adsorção física, ligações covalentes, entre outros. Já a atribuição de cor relaciona-se com sua capacidade em absorver luz visível na faixa de 400 a 700 nm [7].

Possuem dois grupos principais. O grupo funcional, é responsável por atribuir a capacidade de fixação. E os grupos cromóforos, que definem a cor que absorverá a luz, como antraquinona, nitro e azo. O grupo de azo-corantes ostenta a maior gama de aplicações, cerca de 60%, também como, pelo menos 3000 corantes com efeitos cancerígenos [7].

Existem vários grupos relacionados a capacidade de fixação para corantes têxteis. Os corantes reativos, são aqueles que substituem o grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose, a partir de ligações covalentes causadas pelo grupo eletrofílico, também, apresentam alta solubilidade em água como propriedade. Corantes diretos, são aqueles que a fixação se dá pelas interações de Van Der Waals, apresentando propriedades como solubilidade em água e alto grau exaustão. Os corantes azóicos, por serem insolúveis em água, seu processo de fixação é feito diretamente sobre a fibra, caracterizado por ser resistente a luz e a umidade. Já os corantes ácidos, são aniônicos que apresentam, no máximo, três grupos sulfônicos, solubilidade em água, alto grau fixação e vasta faixa de coloração [8].

Nessa categoria, também estão presentes os corantes à cuba, que apresentam insolubilidade em água, onde, só se tornam solúveis quando estão em sua forma reduzida, exibindo altas capacidades de fixação. Corantes de enxofre, são insolúveis em água e precisam ser submetidos a uma pré-redução para que se tornem solúveis, porém, quando reoxidados, voltam a ser insolúveis. Corantes dispersivos, são insolúveis em água, de forma que são aplicados em fibras hidrofóbias e de celulose por suspensão. Corantes pré-metallizados, formam complexos metálicos por apresentar grupos hidroxila ou carboxílica na posição orto com relação ao cromóforo azo. Corantes branqueadores, proporcionam alta reflexão da luz em tecidos brancos, transformando comprimentos de ondas não visíveis em visíveis [8].

Outra forma de classifica-los seria por sua estrutura química, onde eles se dividiriam em três tipos: aniônicos, catiônicos e não iônicos. Relacionando com a capacidade de fixação, aniônicos são, por exemplo, os corantes ácidos, reativos, diretos. Já os catiônicos são corantes básicos e os não iônicos são os corantes à cuba [21]. A Figura 1 exemplifica as estruturas de corantes como, o vermelho ácido (a) que é aniônico e ácido, o acriflavina (b) que é um corante catiônico e básico, e o verde oliva B colloisol indranthren (c) um corante não iônico à cuba.

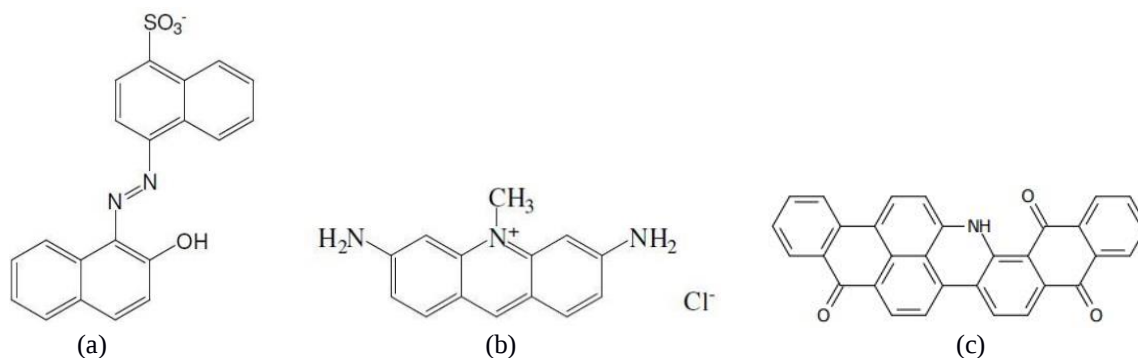


Figura 1. Estrutura molecular dos corantes vermelho ácido 88 (a), acriflavina (b) e verde oliva B colloisol indranthren (c) [7,21].

2.1.2. Metais Pesados

Os metais pesados são elementos químicos, que apresentam densidades maiores que 5 g cm^{-3} e mesmo quando encontrados em baixas concentrações, possuem alta capacidade de acumulação. Portanto de toxicidade suficiente para causar disfunção, por exemplo, nos sistemas neurológico e cardiovascular, também como um alto potencial cancerígeno. Alguns metais pesados são: níquel, chumbo, alumínio e cádmio [3].

Existem metais que, em pequenas quantidades, operam importantes funções no metabolismo dos seres vivos, assim como, metais que além de não prestarem nenhuma função acabam causando os problemas já citados. Dessa forma, a legislação brasileira impõe uma concentração limite para a presença de cada metal, de forma que haja um controle sobre descarte dos efluentes que são derivados de indústrias mineradoras, curtumes, manufaturas de produtos eletrônicos, entre outros [9].

2.1.3. Quitosana

A quitina representa o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza. Ela pode ser encontrada no exoesqueleto de crustáceos e insetos a partir dos processos de desproteinização, desmineralização e despigmentação. Contudo, o material que apresenta características marcantes, como a solubilidade em meio aquoso ácido, para diversas áreas de aplicação vem de sua forma desacetilada e é chamada de quitosana [6,7].

A quitosana, assim como a quitina, apresenta propriedades como a flexibilidade estrutural da cadeia, capacidade hidrofílica, alta quantidade de grupos funcionais com grande reatividade química. O que atribui a quitosana um maior destaque, frente a quitina, é a presença do grupamento amina livre. Este é o responsável pela solubilidade em meio aquoso e pela maioria de suas aplicações [7].

Para que se torne quitosana, a quitina precisa atingir grau de desacetilação (GD) superior a 50%. Isso ocorre quando há substituição dos grupos acetil, no carbono 2 dos anéis, pelos grupos amino [6]. A quitosana tem sua fórmula estrutural retratada pela Figura 2:

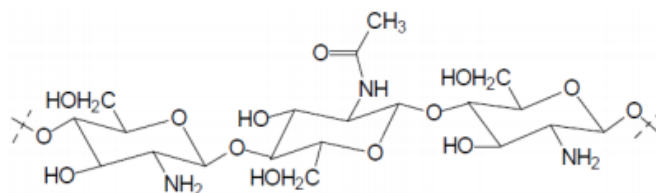


Figura 2. Fórmula estrutural da quitosana [5].

2.1.4. Adsorção

A adsorção, é um dos métodos mais eficientes e bastante utilizados pelas indústrias para o tratamento e purificação de seus efluentes [2]. É um processo exotérmico de separação, a partir da transferência de massa, onde um material em fase sólida (adsorvente/adsorbente) é capaz de concentrar, em sua superfície, componentes de uma substância em fase líquida ou gasosa (adsorvato/adsorbato) [2,3].

Possui a capacidade de ocorrer por dois tipos de forças, ou, interações: química ou física. Na quimissorção, a reação entre o fluido com a superfície do sólido é irreversível, isto se deve as ligações fortes que são geradas após o compartilhamento de elétrons entre os dois materiais, formando a camada única na superfície do adsorvato. Já na fisissorção, a causa das fracas interações é atribuída as forças intermoleculares, como, de Van Der Waals, pontes de hidrogênio, íon dipolo, entre outros, de forma a tornar a reação reversível [2,3].

Existem vários fatores capazes de influenciar na eficiência do processo de adsorção. Tais como, as propriedades do adsorvente (área superficial, porosidade, etc.) e do adsorvato (polaridade), e as condições do meio (pH e temperatura) [2]. A Figura 3 exemplifica um tipo de adsorvente (a), esfera de quitosana modificadas com glutaraldeído, e um adsorvato (b), solução de corante vermelho ácido 57. Já a Figura 4 apresenta uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) que mostra a superfície da quitosana antes e depois da adsorção de um corante.

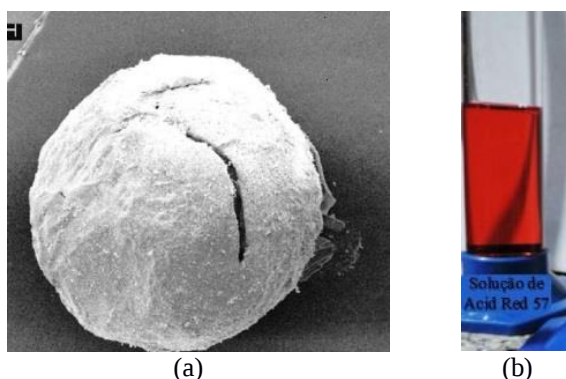


Figura 3. Componentes da adsorção: esfera de quitosana modificada (adsorvente) (a) e solução de corante vermelho ácido 57 (adsorvato) (b) [15,21].

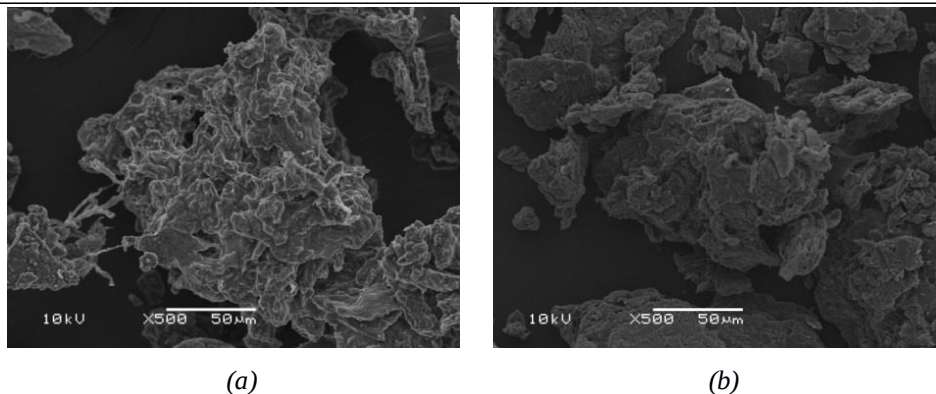


Figura 4. MEV da quitosana antes (a) e após adsorção de corante (b) [6].

2.1.5. Equilíbrio de adsorção

Para o processo de adsorção, a transferência de massa ocorre até que a concentração de soluto líquido se torne constante, isto é, atinja o ponto de equilíbrio. Este é o estado onde é possível calcular a capacidade de adsorção de determinado adsorbente [2]. As isotermas de equilíbrio são relações entre a concentração e a capacidade de adsorção, que determinam a capacidade máxima de adsorção de um adsorbente para determinado fluido em uma condição específica [6]. São chamadas de isotermas, justamente, pelos experimentos serem executados em uma temperatura fixa, e das equações de isotermas propostas para calcular a capacidade de adsorção, a de Langmuir e a de Freundlich são as que possuem maior destaque [2].

Langmuir propõe que o sólido possui uma quantidade determinada de sítios que comportam, apenas, uma molécula adsorvida, são homogêneos, sem que haja interação entre as moléculas adsorvidas e a adsorção ocorre na monocamada [2]. A isoterma é representada pela Equação 1:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

q : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorbente no equilíbrio (mg g^{-1});

$q_{\max}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de interação adsorvato/adsorbente (L mg^{-1});

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio (L mg^{-1}).

Freundlich propõe uma isoterma para sistemas não ideais, onde a adsorção não ocorre na monocamada, mas sim, em multicamadas na superfície de um sólido heterogêneo. A equação proposta é exponencial para que retrate os múltiplos sítios de adsorção [2]. É representado pela Equação 2:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$);

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

3. ADSORÇÃO DE CORANTES POR QUITOSANA EM DIFERENTES FORMAS DE APRESENTAÇÃO

A literatura retrata a adsorção de diversos corantes, em destaque para a classe de azo-corantes, em quitosana, onde, por vezes é utilizada em diferentes formas, como, pó e grânulos. A Tabela 1 apresenta a capacidade adsorvida de variados corantes em quitosana em pó, a uma temperatura de 30-40 °C e concentração de equilíbrio de aproximadamente 200 mg L^{-1} . Já a Tabela 2 apresenta essa capacidade de adsorção utilizando a quitosana na forma de grânulos, a uma temperatura de 30 °C e concentração de equilíbrio de aproximadamente 25 mg L^{-1} . Para a Tabela 1, a adsorção de todos os corantes ocorre por quimissorção, exceto para o vermelho reativo, que ocorre tanto por quimissorção como por fisissorção, onde, a fisissorção, Figura 5. (a), ocorre por forças similares as de aproximação e a quimissorção, Figura 5. (b), pela formação de ligações entre o adsorbato e a superfície do adsorbente [6]. Seguidamente, serão explicitadas as técnicas utilizadas para a adsorção de obtenção dos potenciais de remoção para alguns dos corantes apresentados, assim como, o potencial de adsorção.

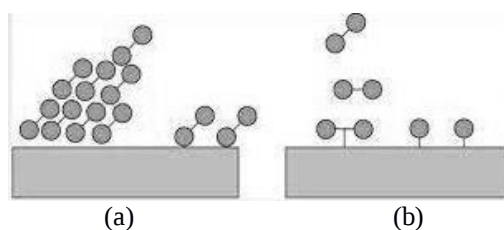


Figura 5. Fisissorção (a) e quimissorção (b) [17].

Tabela 1. Capacidade de adsorção de corante em quitosana em pó na concentração de equilíbrio de 200 mg L⁻¹ e temperatura de 30-40 °C.

Adsorvatos	Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)	pH	Grau de desacetilação (%)	Referências
Azul brilhante	579,87	3	85	[6]
Amarelo crepúsculo	1156,54	3	85	[6]
Azul R 160% Remazol	858,50	6	83,87	[7]
Violeta brilhante 5R Remazol	635,13	6	83,87	[7]
Vermelho reativo	79,37	11	90	[10]

Tabela 2. Capacidade de adsorção de corantes por quitosana em grânulos na concentração de equilíbrio de 25 mg L⁻¹ e temperatura de 30 °C.

Adsorvatos	Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)	pH	Grau de desacetilação (%)	Referências
Azul ácido 25	259,04	4	87,94	[11]
Vermelho ácido 37	125,09	6	87,94	[11]
Vermelho reativo 120	112,44	4	- *	[12]

* Dado não disponível

3.1. Adsorção do azul brilhante e amarelo crepúsculo

Dotto (2010) tinha como objetivo utilizar a quitosana para adsorver três corantes alimentícios [6]. A quitina extraída do exoesqueleto de camarão-rosa foi desacetilada e transformada em quitosana em pó. A caracterização da quitosana foi feita a partir de ensaio de elutriação para determinar o tamanho da partícula (70 µm) e análise de infra vermelho para verificar o grau de desacetilação (85±1 %). Também foram verificadas a massa molar e as curvas termogravimétricas.

Foi, primeiramente, realizado um estudo sobre o efeito do pH na adsorção, a partir da variação do pH de 2 à 10, em um aparato jar test a 100 rpm e 25 °C por 48 h. Foi possível verificar uma alta influência do pH por causa dos grupos reativos da quitosana, mostrando, também, que a adsorção ocorre por atração eletrostática e que é um processo exotérmico, sendo o pH 3 o de melhor remoção. Para o experimento de equilíbrio, foi preparada uma solução, primeiramente, dissolvendo 50 mg de adsorvente em 100 mL de água destilada, seguida pela adição de solução de corante com 2 g L⁻¹ e 200 mL de água destilada. Com um agitador termostatizado, FANEM modelo 315 SE, a solução foi agitada a 100 rpm por 48 h em diferentes temperaturas e a quantidade adsorvida foi determinada por espectrofotometria. A partir desse experimento foi possível identificar que o aumento da temperatura diminui a capacidade de adsorção, de forma que a capacidade de adsorção na monocamada foi de 579,87 mg g⁻¹ e 1156,54 mg g⁻¹ para o azul brilhante e amarelo crepúsculo, respectivamente, a 35 °C pelo modelo de Langmuir.

Também foram calculados os parâmetros termodinâmicos como entalpia, energia livre de Gibbs e entropia, mostrando, respectivamente, que o processo ocorre por adsorção química e exotérmica, é espontâneo e favorável, e que a desordem diminui. A partir dos picos explanados pela espectrometria de infravermelho, foi possível verificar que a adsorção é de natureza química. Os modelos cinéticos adequados foram o pseudo-segunda ordem e Elovich.

3.2. Adsorção do azul R 160% Remazol e do violeta brilhante 5R Remazol

Chaves (2009) estudou a adsorção de quitosana em diversos corantes têxteis, isto, por causa dos efeitos nocivos que seu descarte tinha sob o meio ambiente, onde o azul R 160% Remazol e do violeta brilhante 5R Remazol são corantes reativos [7]. O grau de desacetilação da quitosana (83,87%) foi obtido a partir de um condutivímetro da Digimed, modelo 21-D, onde uma solução contendo adsorvente, HCl e NaCl foi agitada por 24 h e titulada com NaOH para determinar os pontos de inflexão. O tamanho das partículas do pó variou entre 88 e 177 μm . A investigação de pH, cinética e isothermas foram realizadas em batelada, com temperatura e agitação constantes, utilizando 10 mg de quitosana e 10 mL de solução do corante variando a concentração de 100 e 1000 mg L^{-1} .

Foi observado no estudo do pH, que quanto menor for o pH maior será a protonação da quitosana e, consequentemente, maior será a adsorção, porém em pH muito ácido a adsorção diminui pois a quitosana tende a formar gel. Dessa forma, o pH 6 foi usado para os estudos das isothermas e da cinética a 28 °C. Os equilíbrios de adsorção foram atingidos após 10 min para o azul R 160% Remazol e 20 min para o violeta brilhante 5R Remazol e se adequaram ao modelo de segunda ordem. As isothermas foram construídas com a quantidade adsorvia a partir da variação da concentração inicial, adequando-se ao modelo de Langmuir e sugerindo que a adsorção ocorre por quimissorção, com resultados de 858,449 mg g^{-1} para o azul e 635,127 mg g^{-1} para o violeta a uma concentração de 200 mg L^{-1} .

3.3. Adsorção do vermelho reativo

Sakkayawong, Thiravetyan, Nakbanpote (2005) realizaram um trabalho que tinha como objetivo estudar a viabilidade da adsorção para um corante reativo sintético utilizando a quitosana [10]. A quitosana utilizada veio do camarão e eles efetuaram um processo de tingimento do corante, a fim de utilizar a água residual como amostra para o estudo. Procederam em um frasco de 15 mL com 1% (w/v) de quitosana e 10 mL de SRDW que foi agitado a 150 rpm. O efeito do pH estudado a 30 °C por 24 h, com o ajuste de 1,0 M HCL e NaOH. E para a isoterma foi variando a temperatura entre 20, 40 e 60 °C, assim como a quantidade de quitosana de 0,1 à 1,75% (w/v).

Para o estudo dos efeitos do pH, verificou que em meio ácido a adsorção foi de 99% e, de 96%, para o meio alcalino (pH 10). As análises ATR-FTIR mostraram que os grupos amino são eficazes para a remoção do corante em meio ácido e que o grupo hidroxila é eficiente para as condições causticas. Já para as isothermas de equilíbrio, foi utilizado o pH 11, onde, verificou-se que a quitosana pode adsorver o corante em altas temperaturas, porém, tem maior afinidade para corantes em baixas concentrações e baixas temperaturas. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que ocorre um processo exotérmico, espontâneo e favorável, a desordem diminuiu e a adsorção foi principalmente química.

3.4. Adsorção do azul ácido 25 e vermelho ácido 37

Azlan, Wan Saime, Lai Ken (2009) tinham como objetivo verificar se os grânulos de quitosana eram eficazes na remoção do azul ácido 25 e do vermelho ácido 37 [11]. Foi dissolvido 2g de flocos de quitosana, que veio da casca do camarão, em 60 mL de solução de ácido acético a 5%, depois pulverizada em 500 mL de NaOH 0,50 mol/L para neutralizar o ácido e formar grânulos de gel de quitosana que, seguidamente, foram lavadas com água destilada para remoção do NaOH, postas num moinho de jarras quando secas e finalmente peneiradas até atingir um tamanho menor que 250 μm . A classificação dos poros dos grânulos de quitosana se encaixou em mesoporos, com diâmetros de 4,759 nm e área superficial (S_{BET}) de 0,96 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. As soluções dos corantes foram preparadas com água destilada. Foi utilizado 0,05 g de quitosana em 50 mL da solução de corante.

O estudo do pH revelou que, a partir do pH 4 e 6 para o azul e vermelho, respectivamente, a capacidade de adsorção diminui. Isso acontece, pois em pH elevado, vão existir mais grupos OH^- para competir com os grupos sulfônicos. Para a isoterma de equilíbrio foi variada as concentrações iniciais de 50 a 500 mg L^{-1} , onde, por Langmuir, foram obtidos 128,21 e 263,15 mg g^{-1} para o vermelho e azul, respectivamente. O período de agitação ótimo foi de 100 min e, a partir da análise FT-IR, foi possível verificar que a remoção ocorre por adsorção física.

3.5. Adsorção do vermelho reativo 120

Mubarak, Jawad e Nawawi (2017) tinham como objetivo criar uma quitosana em grânulos eficientes na remoção de corantes têxteis com alto peso molecular [12]. O corante foi diluído com água ultra pura até atingir as concentrações iniciais de 30 à 400 mg L^{-1} . Os grânulos foram preparados dissolvendo 2 g de flocos de quitosana em 90 mL de solução de ácido acético 5% e, diferentemente de Azlan, Wan Saime, Lai Ken (2009) que

pulverizaram, eles utilizaram uma seringa de 10 mL em 1000 mL de NaOH 0,50 mol L⁻¹ para a formação dos grânulos e, por fim, secas e peneiradas até 212 µm.

O estudo do efeito da dosagem de adsorvente foi feito variando de 0,02 a 1,5 g de quitosana para a adsorção de corante concentração inicial de 100 mg L⁻¹ durante 180 min a 30 °C, com pH de 5,22. A partir dele, foi possível verificar que a remoção aumenta de 19,5 para 95,8% quando a dosagem varia de 0,02 para 0,3 g. Também foi percebido que em pH muito básico há uma queda na adsorção, tomando o pH 4 como o ideal para o estudo. Variando as temperaturas de 30, 40 e 50 °C, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se adequou ao estudo, obtendo o 112,44 mg g⁻¹ de adsorção para a temperatura de 30 °C. O estudo termodinâmico avaliou que a natureza da adsorção é endotérmica, química e espontâneo.

4. ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR QUITOSANA EM DIFERENTES FORMAS DE APRESENTAÇÃO

Há vários estudos relacionados a adsorção de metais pesados utilizando a quitosana das mais variadas formas de agregação. A partir disso, a Tabela 3 representa a capacidade de adsorção do mercúrio e do cobre em membrana natural de quitosana a uma temperatura de 25 °C, pH 5 e 6 e concentração de 70 mg L⁻¹. E, por fim, a Tabela 4 apresenta a adsorção por flocos de quitosana a uma temperatura de 20-30 °C, pH 4 e concentração aproximada de 50 mg L⁻¹.

Tabela 3. Capacidade de adsorção de metais por membrana de quitosana na concentração de equilíbrio de 70 mg L⁻¹ e 25 °C.

Adsorvatos	Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)	pH	Grau de desacetilação (%)	Referências
Hg(II)	18,02	6	81	[13]
Cu(II)	95,03	5	85	[14]
Hg(II)	18,07	6	- *	[15]

* Dado não disponível

Tabela 4. Capacidade de adsorção de metais em flocos de quitosana na concentração de equilíbrio de 50 mg L⁻¹ e 20-30 °C.

Adsorvatos	Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)	pH	Grau de desacetilação (%)	Referências
Cu(II)	99,615	- *	80,9	[16]
Cr(VI)	5,62	4	85	[18]
V(IV)	281,93	4	80	[19]

* Dado não disponível.

4.1. Adsorção do Hg(II) pela membrana de quitosana

Vieira (2004) tinha como objetivo estudar a adsorção e dessorção dos íons mercúrio(II) utilizando a quitosana [13]. O material adsorvente foi obtido da casca do caranguejo, as membranas foram preparadas em uma placa de Petri que foi silanizada com óleo de silicone para diminuir a rugosidade do vidro, e, posteriormente, mantida na estufa a 60°C até que não houvesse mais variação na massa. O grau de desacetilação (81%) foi obtido por titulação potenciométrica, para a espessura (1,10 mm) foi utilizado um micrômetro e a porosidade (51%) foi definida a partir de um método que consistia em medir a quantidade de água nos poros, pesando-os quando úmidos e quando secos após os poros serem preenchidos com vácuo.

A determinação da carga nula da quitosana foi obtida por titulação potenciométrica, onde o objetivo era saber qual pH seria maior que o pH_{zpc} (6,1) pare que a superfície da membrana fosse não-protonada, ou, básica. Teoricamente a capacidade de adsorção deveria ter sido mais baixa para os pHs 5 e 6 e mais alta para o pH 7, porem ocorre uma “solubilização” do complexo metal-quitosana, diminuindo a capacidade de adsorção. O estudo das isotermas de adsorção foi desenvolvido a uma temperatura de 25°C e 150 rpm, com o pH variando de 5 a 7, onde a capacidade de adsorção, a uma concentração inicial de 70 mg L⁻¹ e pH 6, foi de 18,02 mg g⁻¹ e melhor se adequou ao modelo de Langmuir.

4.2. Adsorção do Cu(II) pela membrana de quitosana

Sartori et al. (2015) pretendiam estudar o equilíbrio de adsorção do cobre(II) por filmes de quitosana [14]. A quitosana utilizada, com grau de desacetilação de 85±1%, foi obtida da casca do camarão-rosa. Os filmes foram produzidos utilizando a técnica casting e sua espessura (68±2 µm) foi mensurada a partir de um micrômetro digital

com resolução de 0,0010 μm . Operando um texturômetro, com carga de 50 N e velocidade de alongação de 2 mm s^{-1} , também foram verificadas a tensão de ruptura ($22,1 \pm 1,1$ MPa) e o alongamento ($10,5 \pm 2,1\%$).

O experimento de adsorção foi realizado por um agitador do tipo Wagner, com o pH 5, a temperatura variando de 25 a 55 °C e 100 rpm até o equilíbrio. A capacidade de adsorção do filme, para a concentração de 70 mg L^{-1} e temperatura de 25°C, foi de 95,03 mg g^{-1} . Aplicando o Statistic 7.0 às regressões não lineares, foi possível identificar que a isoterma se adequou melhor ao modelo de Freundlich.

4.3. Adsorção do Hg(II) pela membrana quitosana

Vieira e Beppu (2006) estudaram a adsorção e a dessorção do mercúrio(II) em membranas e esferas de quitosana [15]. As membranas foram preparadas, a partir de uma solução de 22 g, sob uma placa de Petri que foi mantida a 60 °C até a redução de 50% do peso inicial. A porosidade (74,7%) foi verificada pelo mesmo método explanado no tópico 4.1, a espessura foi mensurada e apresentada como sendo $1,15 \pm 0,06$ mm.

O estudo da adsorção, tanto para a membrana quanto para a esfera, foi realizado encharcando 30 g de quitosana em 25 mL de solução de adsorvato, em pH 6 e temperatura de 25 °C, por 24 h a uma agitação de 200 rpm. A capacidade de adsorção pela membrana, para uma concentração de Hg(II) igual a 70 mg L^{-1} , foi de 18,07 mg g^{-1} e convergiu com o modelo de isoterma de Langmuir.

4.5. Adsorção do Cu(II) por flocos de quitosana

Wu, Tseng e Juang (2000) estudaram a adsorção de cobre(II) e de um corante em flocos e contas de quitosana obtida da casca de diferentes resíduos de pesca [16]. O maior grau de desacetilação calculado dentre os três tipos e resíduos utilizados no trabalho (camarão, caranguejo e lagosta) foi de 80,9% para a quitosana proveniente do camarão.

Os experimentos de adsorção foram realizados em um frasco de vidro com rolha, a uma agitação constante, com temperatura de 30 °C durante 5 dias, porém o equilíbrio foi atingido já no terceiro dia. A partir desse estudo foi possível perceber uma maior capacidade de adsorção pelos flocos em comparação com as contas para o metal. Também foi capaz de mostrar uma maior eficiência dos flocos em altas concentrações, já que o Cu(II) acaba entrando mais profundamente na matriz do floco antes que os poros sejam totalmente obstruídos. A capacidade de adsorção do floco de quitosana proveniente do camarão, a uma concentração de 50 mg L^{-1} , foi de 99,615 mg g^{-1} e as isotermas convergiram a Langmuir.

4.6. Adsorção do Cr(VI) por flocos de quitosana

Aydin e Aksoy (2009) estudaram o conjunto de parâmetros que poderiam levar à máxima adsorção de cromo(VI) [18]. A quitosana utilizada no processo foi caracterizada dispondo do grau de desacetilação de 85%, tamanho da partícula de 1300 μm . O experimento de adsorção para as isotermas foi realizado acrescentando 5 mg L^{-1} de flocos de quitosana em soluções de cromo, em diferentes temperaturas e as concentrações foram verificadas a partir de um espectrofotômetro, de modelo Shimadzu UV 1240, a 540 nm.

O efeito do pH foi analisado e disposto como o que possuía maior influência sob a capacidade de adsorção dos flocos. Isso se deve ao fato de que em pHs mais baixos, se tem uma região ácida, já que a partir do pH 4 os grupos amino começam a serem protonados. Em pH 4 e temperatura de 30 °C, a quantidade de cromo adsorvida foi de 5,62 mg g^{-1} para uma concentração de 50 mg L^{-1} , convergindo com o modelo de Langmuir. O cálculo da energia livre mostrou que a adsorção é física e os parâmetros termodinâmicos expuseram a natureza exotérmica e espontânea do processo.

4.7. Adsorção do V(IV) por flocos de quitosana

Jansson-Charrier et al. (1996) tinham como propósito estudar a adsorção de vanádio(IV) e determinar qual mecanismo que predominava nessa operação [19]. A caracterização da quitosana tinha sido previamente realizada, onde o grau de desacetilação se aproximava dos 80%. Os experimentos foram realizados para flocos de diferentes diâmetros e pH 4 e temperatura ambiente ($20 \pm 1^\circ\text{C}$), com o tempo de equilíbrio de 5 dias.

A partir dos experimentos realizados, foi possível observar como o pH influencia na capacidade de adsorção, o pH 4 foi definido como o ótimo para o processo pois é quando influencia no aparecimento de formas hidrolisadas que favorece a reação. O aumento do diâmetro dos flocos não foi capaz de aumentar a capacidade de adsorção, porém causou uma diminuição na capacidade máxima de adsorção, já que a partícula não é completamente saturada e a difusão intraparticular fica restrita à superfície externa. Na faixa de concentração utilizada no trabalho, também, não foi possível perceber grande influência da velocidade de agitação na adsorção. Por fim, a capacidade de adsorção da quitosana, com o floco de diâmetro menor que 120 μm , pH ótimo e concentração de 50 mg L^{-1} , foi de 281,93 mg g^{-1} .

5. CONCLUSÕES

Tendo como referência as informações exploradas na literatura, foi possível observar e analisar a ação da quitosana como adsorvente, em suas variadas formas, para diferentes corantes e metais pesados, com um destaque para a adsorção de corantes.

Dos diversos corantes apresentados, a quitosana em pó foi mais eficiente adsorvendo o amarelo crepúsculo, onde, para uma concentração de adsorvato igual 200 mg L^{-1} , o meio estando em um pH 6 e temperatura de 35°C , a quantidade adsorvida foi de $1156,54 \text{ mg g}^{-1}$. Já o que foi melhor adsorvido pela quitosana em grânulos foi o azul ácido 25, para uma concentração de 25 mg L^{-1} , 30°C e pH 4, com uma área superficial (S_{BET}) de $0,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o tamanho dos mesoporos de $4,759 \text{ nm}$, a quantidade adsorvida foi de $259,04 \text{ mg g}^{-1}$.

Com relação aos metais retratados, a quitosana na forma de membrana foi mais eficiente adsorvendo o Cu(II) na concentração de 70 mg L^{-1} , pH 5 e temperatura de 25°C , obtendo uma quantidade adsorvida de $95,03 \text{ mg g}^{-1}$. O outro metal foi o V(IV) , adsorvido pela quitosana em flocos, no qual, para uma concentração de 50 mg L^{-1} , 20°C e pH 4, a quantidade adsorvida foi de $281,93 \text{ mg g}^{-1}$, para um floco de diâmetro menor que $120 \mu\text{m}$.

Analisando as formas de apresentação do adsorvente e os materiais adsorvatos desse estudo, foi possível observar que é preciso ter conhecimento prévio das características desse adsorbato e do meio no qual está inserido, de modo a verificar quais parâmetros irão fazer com que a adsorção atinja sua máxima eficiência. A revisão também revelou que a quitosana possui grande capacidade para adsorver corantes. E, mesmo ela possuindo certa dificuldade para adsorver metais aniônicos, o estudo revelou que ela pode servir como um bom adsorbente para os metais apresentados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GERMANO, C. A. **PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR QUITOSANA MODIFICADA COM CINAMALDEÍDO**. Florianópolis, 2018.
- [2] NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teórico e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [3] VILAR, W. C. T. **ESTUDO DA REMOÇÃO DE METAL PESADO (NÍQUEL) DE EFLUENTES CONTAMINADOS UTILIZANDO ARGILA NACIONAL**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, p. 103. 2007.
- [4] LIMA, H. H. C. DE et al. **FUNCIONALIZAÇÃO ÁCIDA DE CARVÃO ATIVADO DE DENDÊ NA REMOÇÃO DE PARACETAMOL**. Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. Anais...São Paulo: Editora Edgard Blücher, out. 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/20604>>
- [5] SANTOS, R. H. T. **SÍNTESE DE MATERIAIS ADSORVENTES À BASE DE QUITOSANA, ESCAMAS DE PEIXE E AMIDO DE MILHO – APLICAÇÃO EM REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM MEIOS AQUOSOS**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de materiais) – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, p. 205. 2019.
- [6] DOTTO, G. L. **ADSORÇÃO DE CORANTES ALIMENTÍCIOS PELO BIOPOLÍMERO QUITOSANA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, p. 99. 2010.
- [7] CHAVES, J. A. P. **ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS SOBRE QUITOSANA: CONDIÇÕES, MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO**. Tese (Doutorado em Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA. João Pessoa, p. 120. 2009.
- [8] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2000.
- [9] LIMA, V.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. *Química nova na escola*, v. 33, n. 4, p. 199–205, 2011.
- [10] SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETTYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, n. 1, p. 36–42, jun. 2005.
- [11] AZLAN, K.; WAN SAIME, W. N.; LAI KEN, L. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 3, p. 296–302, jan. 2009.
- [12] MUBARAK, N. S. A.; JAWAD, A. H.; NAWAWI, W. I. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Reactive Red 120 dye adsorption by chitosan beads from aqueous solution. *Energy, Ecology and Environment*, v. 2, n. 1, p. 85–93, 2017.
- [13] VIEIRA, R. S. **Remoção e recuperação de íons Hg (II) utilizando quitosana natural e reticulada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 150. 2004.
- [14] SARTORI, M. et al. **ESTUDO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE COBRE (II) POR FILMES DE QUITOSANA**. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq IC 2015. Anais...São Paulo: Editora Edgard Blücher, jun. 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/19713>>
- [15] VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. Dynamic and static adsorption and desorption of Hg(II) ions on chitosan

-
- membranes and spheres. **Water Research**, v. 40, n. 8, p. 1726–1734, 2006.
- [16] WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 73, n. 1, p. 63–75, mar. 2000.
- [17] SILVA, Maria. **UNIDADE CURRICULAR DE FÍSICA APLICADA**. 2008. 98 slides. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/73359529-Unidade-curricular-de-fisica-aplicada.html>>. Acesso em: 29 out. 2021.
- [18] AYDIN, Y. A.; AKSOY, N. D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 188–194, ago. 2009.
- [19] JANSSON-CHARRIER, M. et al. Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 465–475, fev. 1996.
- [20] CRINI, G. et al. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195–213, 31 mar. 2019.
- [21] CARVALHO, G. K. G. **FLOCULAÇÃO IÔNICA ATRAVÉS DE TENSOATIVOS ANIÔNICOS NA REMOÇÃO DE COBRE E CORANTES**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. Natal, p. 146. 2019.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA
Centro de Ciências Exatas e Naturais – CCEN

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Às 10:00 horas do dia vinte de novembro de dois mil e vinte um, via google meet, reuniu-se a Banca Examinadora de defesa de trabalho de conclusão de curso de autoria do aluno **KAROLINE SARAIVA MACÊDO**, aluno do curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia desta universidade, N° de matrícula **2017011186**, com o título **“ESTUDO BIBLIOGRÁFICO SOBRE A EFICIÊNCIA DA QUITOSANA PARA A REMOÇÃO DE ALGUNS CORANTES E METAIS DA ÁGUA”**. A Banca Examinadora ficou assim constituída por três membros: Prof. Dr. ZILVAM MELO DOS SANTOS (PROFESSOR ORIENTADOR), presidente da banca e orientador do Trabalho de Conclusão de Curso; Prof. Dr. ALESSANDRO ALISSON DE LEMOS ARAÚJO (PRIMEIRO MEMBRO) e Prof. Ms. RANIERE DANTAS VALENÇA (SEGUNDO MEMBRO), como membros. Concluída a defesa, procedeu-se o julgamento pelos membros da banca examinadora, em reunião fechada, tendo o aluno sido considerado **APROVADA**. E para constar, eu, ZILVAM MELO DOS SANTOS, lavrei a presente ata que, após lida e aprovada pelos membros da banca examinadora, será assinada por todos.

Mossoró, 20 de novembro de 2021.

Assinatura dos membros da Banca Examinadora.

Prof. Dr. ZILVAM MELO DOS SANTOS – UFERSA
Presidente e orientador

Alessandro Alisson
de Lemos Araújo

Assinado de forma digital por
Alessandro Alisson de Lemos Araújo
Dados: 2021.11.20 13:37:29 -03'00'

Prof. Dr. ALESSANDRO ALISSON DE LEMOS ARAÚJO – UFERSA
Primeiro Membro

Prof. Ms. RANIERE DANTAS VALENÇA – NEAD/UFERSA
Segundo Membro