

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO E CROCONATO AMARELO PELO BIOPOLÍMERO QUITINA

Elisane Longhinotti, Lígia Furlan, Mauro C. M. Laranjeira, Valfredo T. de Fávère*

QUITECH - Grupo de Pesquisa em Quitinas e Aplicações Tecnológicas - Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - CP 476 - CEP 88040-900 - Florianópolis - SC

Norberto Sanches Gonçalves

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - 01498-970 - São Paulo - SP

Recebido em 25/4/95; aceito em 19/1/96

ADSORPTION OF DYES METHYLENE BLUE AND YELLOW CROCONATE ON BIOPOLYMER CHITIN. Adsorption is an important field of study for heterogeneous catalysis, chromatographic analysis, dyeing of textiles and clarification of various effluents. The present investigation describes the adsorption of methylene blue, a cationic organic dye, and yellow croconate, an anionic organic dye, on chitin. The adsorption parameters were obtained from Langmuir isotherms utilizing a linear regression plot as the best fit to the data. The maximum adsorption capacities of chitin for methylene blue and yellow croconate are $(2,60 \pm 0,20)$ and $(7,69 \pm 1,54)$ mg.g^{-1} , respectively. The adsorption was found to be pH dependent. A possible mechanism involves the amino groups as active sites for adsorption.

Keywords: chitin; dyes; adsorption.

INTRODUÇÃO

A quitina, $\beta(1 \rightarrow 4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicano, é um biopolímero encontrado em invertebrados marinhos, insetos, fungos e leveduras. De uma forma geral aparece associada às proteínas, formando glicoproteínas, sendo uma espécie de reservatório de carboidratos e nitrogênio. Além disso, a quitina serve como material estrutural e protetor. As carapaças de crustáceos, tais como lagostas, caranguejos e camarões, contêm em torno de 15-20% de quitina, 25-40% de proteínas, e 40-45% de carbonato de cálcio^{1,2}. A fórmula estrutural da quitina é muito similar à da celulose; no carbono dois (C_2) apresenta o grupo acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$), enquanto a celulose o grupo hidroxila ($-\text{OH}$). A quitina nativa possui em torno de 10% p/p de grupos aminos ($-\text{NH}_2$) livres^{1,2}.

As biomassas têm despertado grande interesse de cientistas e tecnólogos por serem fontes renováveis de energia. A celulose, polissacarídeo mais abundante produzido pela fotossíntese das plantas, compõe a maior porção, em torno de 50% do total das biomassas. A quitina é a segunda fonte, sendo que a maior parte de sua produção aparece na forma de exoesqueletos de animais marinhos^{1,2}. Desta forma, pode-se considerar o mar como a principal fonte de quitina, uma vez que ela, comparativamente à celulose, não requer grandes espaços para a sua produção. Conclui-se então que os animais marinhos apresentam uma maior vantagem, em relação aos vegetais, em termos de fonte renovável e sustentável de biopolímeros. Deve ser considerado também que a quitina é um subproduto da indústria pesqueira, e praticamente não é aproveitada em nosso país; com a sua decomposição, libera aminas tóxicas, provocando a contaminação do meio ambiente.

Outro fator importante a ser ressaltado é a crescente utilização de polímeros naturais para remoção de metais pesados de águas contaminadas^{3,5}. A adsorção de vários metais pela quitina e pelas quitinas modificadas tem sido bastante estudada^{3,6}. No entanto, há poucos trabalhos publicados sobre a adsorção de corantes por estes polímeros⁷⁻¹⁰.

O azul de metileno (Fig. 1a) é um corante orgânico catiônico muito utilizado como traçador de águas contaminadas¹¹, desinfetante e anti-séptico, e empregado ainda na verificação do nível de bactérias no leite, nas análises de ácido

ascórbico, detergentes, percloratos e peróxidos, e também usado como fotossensibilizador¹².

Os derivados do oxocarbono, tais como croconatos amarelo, violeta e azul, constituem uma nova classe de corantes solúveis em água^{13,14}. O croconato amarelo¹⁵ (Fig. 1b) é utilizado como sonda espectroscópica no estudo da interação coordenativa com metais de transição, enquanto os demais croconatos citados apresentam excelentes propriedades condutoras.

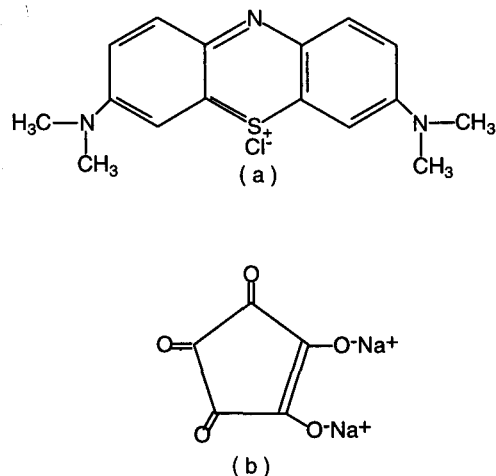


Figura 1. Estrutura dos corantes: (a) azul de metileno, (b) croconato amarelo.

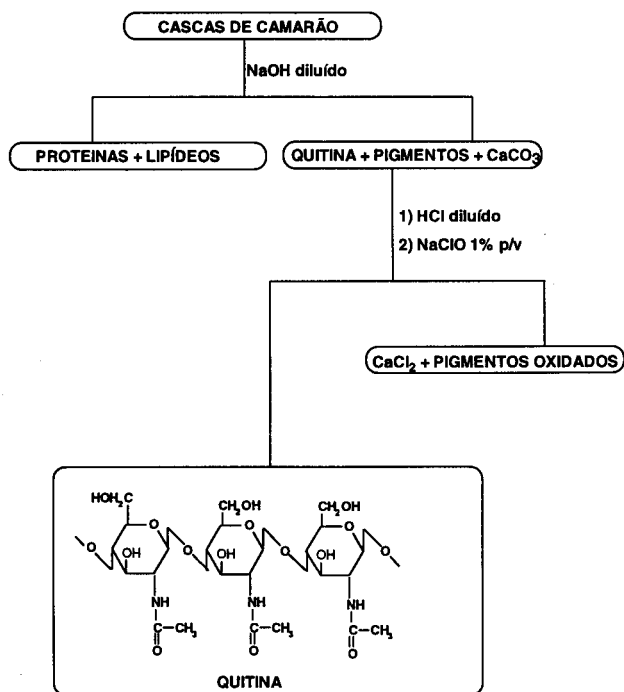
O estudo de adsorção de corantes é uma área importante para o entendimento de processos tais como coloração de tecidos e remoção de cor de efluentes líquidos. O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui a etapa inicial nas investigações do uso de um adsorvente em um processo de separação. As isothermas são úteis para descrever a capacidade de adsorção, selecionar o adsorvente mais adequado, bem como para estabelecer as quantidades requeridas numa determinada aplicação. Além disso, as isothermas desempenham um papel importante

na construção de modelos para análise e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas¹⁶⁻¹⁸.

No presente trabalho estudou-se a adsorção do corante catiônico azul de metileno e do corante aniônico croconato amarelo pelo biopolímero quitina, com a finalidade de servir como modelo para a remoção de corantes ácidos e básicos contidos em efluentes industriais.

PARTE EXPERIMENTAL

A quitina foi extraída de exoesqueleto de camarão com NaOH 1M durante 24 horas. Este processo foi repetido com álcali por três vezes. O material foi lavado com água até pH neutro, e então realizada a desmineralização com HCl 2M à temperatura ambiente. Os pigmentos foram oxidados com NaClO 1% p/v e, após a lavagem, o material foi seco a 100°C e pulverizado para se obter partículas de 75 - 150 µm (Esquema 1)¹⁹.



Esquema 1. Extração da quitina.

As curvas analíticas do azul de metileno e do croconato amarelo foram construídas a partir da leitura da absorvância em 660 e 363 nm respectivamente, num espectrofotômetro Hitachi U3000, empregando soluções aquosas contendo concentrações de 1,25 a 20,00 mg/L dos corantes¹¹. As absorvâncias foram geralmente medidas a partir de apenas uma leitura.

Os tempos necessários para o sistema sólido-líquido atingir o equilíbrio de adsorção foram determinados pela adição de 1,0 g de quitina, 50 mL de solução de corante 25 mg/L, 10 mL de tampão (preparado para o pH ótimo de cada sistema) e 400 mL de água destilada. Alíquotas das misturas reacionais foram retiradas em intervalos de tempo de 5, 10, 20, 40, 60, 120, 180 e 300 minutos, e centrifugadas para posterior leitura de absorvância. As quantidades dos corantes adsorvidos foram determinadas pela equação 1:

$$\{QC\} = (C_i - C_f)/m \quad (1)$$

onde {QC} é a quantidade de corante em miligramas adsorvido por grama de quitina, C_i é concentração inicial de corante em miligramas na solução, C_f é a concentração final de corante

em miligramas no sobrenadante e m é massa do adsorvente em gramas.

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método da batelada, empregando 100 mg do adsorvente, 25 mL de soluções dos corantes, pH e tempo de agitação constante a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. As amostras foram então centrifugadas e as concentrações dos corantes foram determinadas no sobrenadante por espectrofotometria UV-Vis. As quantidades dos corantes adsorvidos foram determinadas de acordo com o procedimento descrito acima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para os polímeros naturais capazes de adsorver corantes em solução, a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorbato em solução em equilíbrio é frequentemente interpretada pela isoterma de Langmuir¹⁶⁻¹⁸. Este modelo de isoterma, embora proposto há muito tempo, é o mais amplamente utilizado para descrever o processo de adsorção, válido para uma superfície contendo um número finito de sítios idênticos, formando uma monocamada de adsorção. O sucesso desta isoterma é demonstrado pela possibilidade de ajustar uma grande variedade de dados de adsorção. A equação 2 representa a isoterma de Langmuir:

$$\{QC\} = \frac{K_L \{C_m\} [C]}{1 + K_L [C]} \quad (2)$$

onde $\{C_m\}$ é a quantidade máxima de corante adsorvido em mg por grama de quitina, K_L é a constante de Langmuir e $[C]$ é a concentração de equilíbrio de corante em solução.

A figura 2 apresenta os resultados experimentais relativos ao equilíbrio de adsorção do azul de metileno e do croconato em função do pH. Os resultados mostram que a capacidade de adsorção dos corantes pela quitina depende do pH. Nas condições utilizadas, os grupos hidroxilas não são sítios ativos para adsorção por se encontrarem altamente hidratados, bem como os grupos N-acetila. A maior adsorção ocorreu em $\text{pH} > 7$ para o azul de metileno, enquanto o corante aniônico croconato apresentou um pH ótimo de adsorção em torno de 4. A figura 3 apresenta os resultados experimentais relativos à isoterma de adsorção dos corantes a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

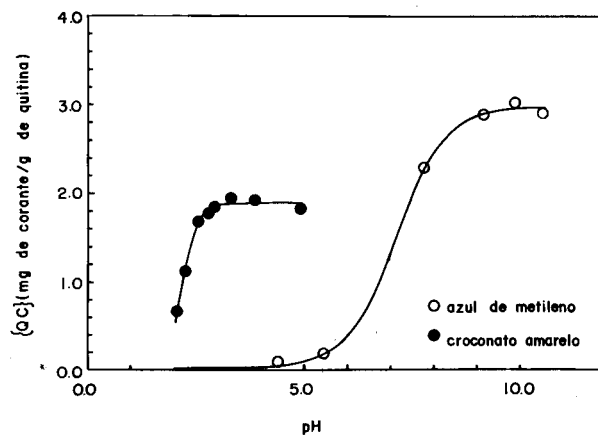


Figura 2. Efeito do pH na adsorção dos corantes pela quitina.

A equação 2 pode ser transformada na sua forma linear e assim os dois parâmetros ajustáveis, $\{C_m\}$ e K_L , são facilmente estimados graficamente. Esta linearização pode ser feita de várias maneiras. As duas formas mais comuns de linearização são: a regressão linear recíproca, equação 3, e a duplamente recíproca, equação 4. Transformando a equação 2 para a forma linear recíproca, obtém-se:

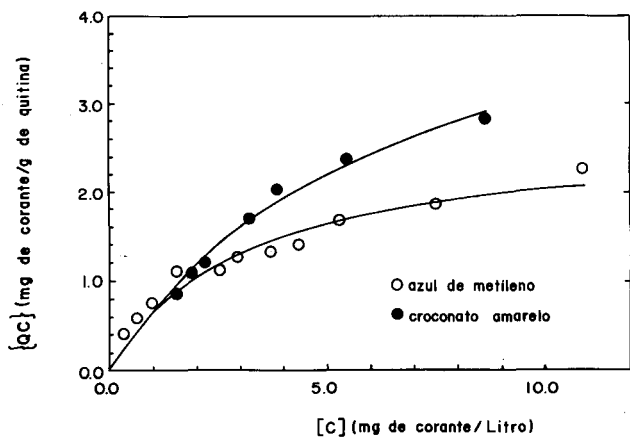


Figura 3. Isoterma de adsorção dos corantes pela quitina: azul de metileno, pH = 8,5 e croconato amarelo, pH = 3,5; ambos a T = 25,0 ± 0,5 °C.

$$\frac{[C]}{\{QC\}} = \frac{1}{K_L\{C_m\}} + \frac{[C]}{\{C_m\}} \quad (3)$$

Construindo o gráfico de $[C]/\{QC\}$ versus $[C]$, obtém-se uma reta com coeficiente angular $1/\{C_m\}$ e interseção $1/K_L\{C_m\}$. Da mesma forma, transformando a equação 2 para a forma linear duplamente recíproca, obtém-se a equação 4:

$$\frac{1}{\{QC\}} = \frac{1}{\{C_m\}} + \frac{1}{K_L\{C_m\}[C]} \quad (4)$$

A partir do gráfico de $1/\{QC\}$ versus $1/[C]$, obtém-se os coeficientes angular $1/K_L\{C_m\}$ e linear $1/\{C_m\}$. Os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção foram calculados em relação ao melhor ajuste dos dados experimentais, isto é, melhor coeficiente de correlação linear (r) e menor desvio padrão (sd). A tabela 1 apresenta os parâmetros de adsorção dos corantes para a quitina. Para o azul de metileno foi observado um coeficiente de correlação (r) relativamente baixo utilizando a isoterma de Langmuir. No entanto, empregando o modelo de Freundlich, este coeficiente torna-se ainda mais baixo, apresentando um maior desvio da linearidade, portanto não adequado para o sistema estudado. As Figuras 4 e 5 ilustram as respectivas linearizações.

Tabela 1. Valores dos parâmetros de adsorção calculados pela isoterma de Langmuir.

corante	coef. correl. (r)	des. pad. (sd)	K_L (L . mg ⁻¹)	$\{C_m\}$ (mg: g ⁻¹)
azul de metileno	0,976	0,295	0,38 ± 0,06	2,6 ± 0,2
croconato amarelo	0,996	0,031	0,08 ± 0,02	7,7 ± 1,5

A partir das constantes calculadas das isotermas, verificou-se que a adsorção para o azul de metileno é maior em pH alcalino, onde os grupos amino do polímero estão desprotonados. Para o croconato amarelo, por outro lado, o meio ácido é mais favorável, pois os grupos amino estão protonados. A maior adsorção, observada para o corante aniônico, se justifica em face de o biopolímero quitina apresentar, em meio ácido, a cadeia polimérica carregada positivamente, confirmando que os sítios prováveis de adsorção do polímeros são os grupos amino.

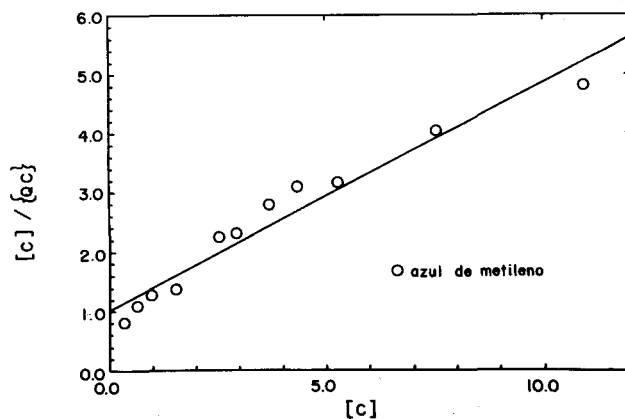


Figura 4. Linearização da isoterma para forma recíproca.

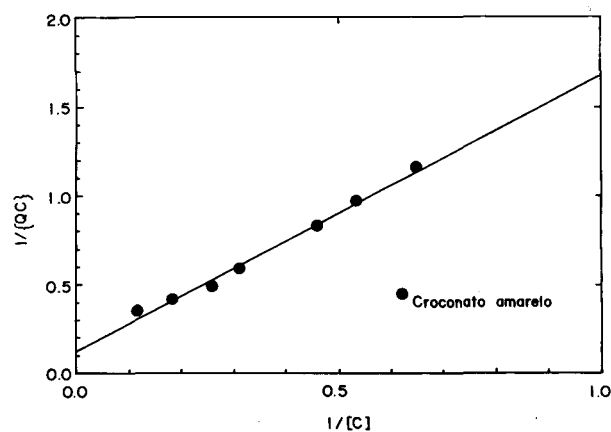


Figura 5. Linearização da isoterma para forma duplamente recíproca.

Estes resultados estão em concordância com os de Maghami e Roberts⁸, que estudaram a interação de corantes aniônicos com a quitosana. Nestes estudos é demonstrado que os sítios de adsorção são os grupos aminos protonados do polímero e a estequiometria do complexo formado é 1:1, independentemente do número de grupos aniônicos presentes nos corantes⁸.

Os corantes sulfonados, 4-hidroxibenzeno 4'-sulfonato de sódio, ácido 2-naftol-6-sulfônico, naftol AS, ponceau 6RB e vermelho do congo, estudados por Giles e Hassan⁷, apresentaram uma capacidade máxima de adsorção pela quitina similares aos corantes estudados neste trabalho. No entanto o vermelho do congo apresentou um valor relativamente mais alto. Isto é atribuído a uma grande área molecular, a um sistema de conjugação elevado e à planaridade do corante, resultando numa maior afinidade pelo adsorvente devido as forças de van der Waals⁷.

Os nossos resultados e os obtidos por McKay e colaboradores⁹ na adsorção dos corantes ácido azul 25, ácido azul 158, mordente amarelo e vermelho 84 pela quitina sugerem a utilização deste biopolímero no processo de clarificação de efluentes industriais líquidos.

O carvão ativado é considerado como o adsorvente mais popular para a remoção de corantes devido sua elevada capacidade de adsorção²⁰. No entanto, comparado ao biopolímero quitina, com capacidade menor, ele é relativamente mais caro. A quitina, por ser um rejeito da indústria pesqueira, torna-se econômica e ecologicamente viável, podendo substituir o carvão ativo na remoção de corantes.

AGRADECIMENTOS

FUNCITEC, FINEP.

REFERÊNCIAS

1. Muzzarelli, R. A. A.; "Chitin", Pergamon Press Ltd., Oxford, England, 1978.
2. Mathur, N. K.; Narang, C. K.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 938.
3. Yang, T. C.; Zall, R. R.; *Ind. Eng. Chem. Res. Div.* **1984**, *23*, 168.
4. Lopes de Alba, P. L.; Pacheco, M. A.; Urbina, B.; Alvarado, Y. C.; *Bol. Soc. Chil. Qui.* **1987**, *32*, 81.
5. Gonzales-Davila, M.; Santana-Casiano, J.; Millero, F. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *137*, 102.
6. Fávere, V. T.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994.
7. Giles, C. H.; Hassan, A. S. A.; *J. Soc. Dyers Colour.* **1958**, *74*, 846.
8. Maghami, G. G.; Roberts, G. A. F.; *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2239.
9. Mckay, G.; Blair, H. S.; Gardner J. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 3043.
10. Moore, G. K.; Roberts, G. A. F.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1980**, *2*, 115.
11. Potgieter, J. H.; *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 349.
12. Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, N. Y. **1979**, 1-24, 742.
13. Fatiadi, A. J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1987**, *18*, 16.
14. Kamat, P. V.; Fox, M. A.; *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *15*, 595.
15. Oliveira, L. F. C.; Mutarelli, S. R.; Gonçalves, N. S.; Santos, P. S.; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 55.
16. Adamson, A. W., "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley Sons, New York, 1976.
17. Kinniburgh, D. G.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 895.
18. Delgado Garcia, R. A.; Cotoruelo Minguez; Rodriguez, J. J.; *Anal. Quim.* **1992**, *88*, 479.
19. Ramachandran, N. K. G.; Madhavan, P.; Gopakumar, K.; *Infofish Marketing Digest* **1986**, *4*, 20.
20. Nawar, S. S.; Doma, H. S.; *Sci. Total Environ.* **1989**, *79*, 271.