

## ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO POR DERIVADOS DA *O*-CARBOXIMETILQUITOSANA HIDROFOBICAMENTE MODIFICADOS

Aline Debrassi, Maria Claudia Tonelli Largura e Clóvis Antonio Rodrigues\*

Núcleo de Investigações Químico-Farmacêuticas, Centro de Ciências da Saúde, Universidade do Vale do Itajaí, CP 360, 88302-202 Itajaí - SC, Brasil

Recebido em 3/5/10; aceito em 6/12/10; publicado na web em 14/3/11

ADSORPTION OF CONGO RED DYE BY HYDROPHOBIC *O*-CARBOXYMETHYL CHITOSAN DERIVATIVES. Hydrophobically modified *O*-carboxymethylchitosan derivatives were synthesized through a reaction with lauroyl chloride and applied for adsorption of congo red dye. The Langmuir-Freundlich isotherm model was found to be the most suitable one for the VC adsorption and maximum adsorption capacity obtained was 281.97 mg g<sup>-1</sup> at a pH value of 7.0 for HL 1.0. The adsorption process follows the pseudo-second-order kinetics and the corresponding rate constants were obtained. The thermodynamic parameters showed that adsorption process is spontaneous (positive  $\Delta H^\circ$ ) and favorable (negative  $\Delta G^\circ$ ). The hydrophobic derivatives are able to adsorb the dye even in high pH values.

Keywords: adsorption; congo red; *O*-carboxymethylchitosan.

### INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados em diferentes indústrias, como têxteis, de plásticos, borrachas, couro, cosméticos e papel, resultando numa intensa produção de efluentes com componentes altamente tóxicos e de sério impacto ambiental. Devido à maioria dos corantes ser de origem sintética, apresentar em sua estrutura anéis aromáticos e grupamentos azo, ser pouco susceptível ao catabolismo oxidativo e não ser biodegradável são necessárias técnicas para remoção desses componentes dos efluentes industriais.<sup>1,2</sup>

Diferentes métodos químicos, físicos, físico-químicos e biológicos foram desenvolvidos com o intuito de remover corantes e pigmentos de resíduos industriais. Dentre estes métodos, um dos mais populares é a adsorção, também conhecida como extração em fase sólida. Vários adsorventes têm sido desenvolvidos para essa aplicação, como a turfa,<sup>3</sup> alumina,<sup>4</sup> sepiolita,<sup>5,6</sup> zeólita,<sup>7</sup> espuma de poliuretano,<sup>8,9</sup> derivados de celulose<sup>10</sup> e membranas de casca de ovo.<sup>11</sup> O carvão ativado é o adsorvente mais eficaz,<sup>12-14</sup> entretanto, seu alto custo impede a ampla utilização para o tratamento de efluentes em grande escala.

O aumento no interesse pelos biopolímeros na aplicação como adsorventes é devido às suas características biodegradáveis e custo acessível. A quitosana (QTS), um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina, e seus derivados têm sido amplamente empregados para a remoção de íons metálicos<sup>15,16</sup> e corantes.<sup>17-19</sup> A presença das hidroxilas e grupamentos amino desse polímero favorece a adsorção através de interações iônicas.<sup>20</sup>

Este estudo teve o objetivo de avaliar a adsorção do vermelho congo (VC), um corante aniônico, pela QTS, *O*-carboximetilquitosana reticulada (OC-ret) e seus derivados modificados hidrofobicamente com diferentes graus de substituição através da variação do pH e da temperatura.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Síntese dos polímeros

A *O*-carboximetilquitosana (O-CMQts) foi sintetizada conforme método descrito na literatura, através da reação da QTS (Purifarma, grau de desacetilação 85% e massa molar viscosimétrica  $M_v$  8,0 x 10<sup>5</sup>) com o ácido monocloroacético.<sup>21</sup> Para a síntese dos derivados da O-CMQts modificados hidrofobicamente foram dispersos 5 g de O-CMQts em 300 mL de água e o pH foi ajustado para aproximadamente 7,0. Em seguida, adicionou-se o cloreto de laurofla (Sigma-Aldrich), mantendo-se a mistura sob agitação por 6 h. Posteriormente, o pH foi novamente ajustado para 6,8-7,0 e o polímero foi precipitado com acetona. O derivado foi filtrado, lavado com acetona e seco a vácuo. Os reagentes remanescentes foram removidos pelo método de Soxhlet por 48 h com metanol. A síntese foi realizada na proporção de 1:0,25; 1:0,5 e 1:1 (QTS:cloreto de laurofla) formando, respectivamente, os derivados HL 0,25; HL 0,50 e HL 1,00.<sup>22</sup>

A *O*-carboximetilquitosana reticulada (OC-ret) foi obtida através da reticulação da O-CMQts pela agitação do polímero em solução de glutaraldeído 2,5% em acetona durante 24 h. O sólido foi removido por filtração, lavado com água para a remoção do glutaraldeído e seco a vácuo.

#### Grau de substituição (GS)

O GS dos derivados foi determinado através da espectroscopia no infravermelho, conforme descrito previamente na literatura, utilizando um espectrômetro Bomem MB 100.<sup>23</sup> A O-CMQts apresentou 32,5% de carboximetilação e o GS dos derivados modificados com cloreto de laurofla foi de 3,2; 8,5 e 9,2% para os derivados HL 0,25; HL 0,50 e HL 1,00, respectivamente.

#### Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção do corante VC (Nuclear) foram obtidas

\*e-mail: crodrigues@univali.br

utilizando banho termostático com agitação orbital Nova Ética, com 20 mL de solução do corante com concentração entre 50 e 500 mg L<sup>-1</sup> em tampão fosfato (pH 6,0; 7,0 e 8,0) ou biftalato (pH 5,5) 0,2 M, utilizando 25 mg de adsorvente e tempo de agitação de 1 h. A concentração do corante foi determinada em espectrofotômetro Spectro Vision modelo DB-18805 no comprimento de onda de 500 nm.

### Cinética de adsorção e parâmetros termodinâmicos

A cinética de adsorção do corante foi realizada a 15, 25 e 35 °C em solução tamponada pH 6,0 com a QTS e os derivados HL 0,25; HL 0,50 e HL 1,00. As soluções de VC (20 mL a 400 mg L<sup>-1</sup>) foram mantidas sob agitação em banho termostático com 25 mg do adsorvente estudado, foram retiradas alíquotas em determinados intervalos, o adsorvente foi separado por centrifugação e o corante foi quantificado espectrofotometricamente no sobrenadante no comprimento de onda de 500 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Isotermas de adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorbato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente. As isotermas foram obtidas através da relação entre a quantidade de corante adsorvida ( $C_s$ , mg g<sup>-1</sup>) e a concentração de corante no equilíbrio ( $C_e$ , mg L<sup>-1</sup>), sendo que a forma das isotermas, além de fornecer informações sobre a afinidade entre

adsorbato e adsorvente, reflete o possível mecanismo de adsorção (Figura 1). Diferentes modelos têm sido propostos para descrever os processos de adsorção, dentre eles os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson, os parâmetros das isotermas foram obtidos aplicando o modelo não linear (Tabela 1).

A isoterma de Langmuir é utilizada para processos de adsorção de monocamada em superfícies homogêneas, nas quais a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente.<sup>24,25</sup>

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 1:

$$C_s = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

onde  $C_s$  é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $C_e$  é a concentração de corante no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>),  $K_L$  é a constante de adsorção de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>), relacionada com a energia de adsorção e  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>).

Outro modelo frequentemente aplicado é a isoterma de Freundlich,<sup>26</sup> empregada para descrever sistemas heterogêneos e representada pela Equação empírica 2:

$$C_s = K_F C_e^{(1/c)} \quad (2)$$

onde  $C_s$  é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $C_e$  é a concentração de corante no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>),  $K_F$  (L g<sup>-1</sup>) é a constante de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção e  $c$  é o fator de heterogeneidade. Por descrever processos de adsorção em superfícies heterogêneas, considera-se que os sítios de adsorção

**Tabela 1.** Parâmetros das isotermas dos polímeros estudados em diferentes valores de pH

	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich				Redlich-Peterson			
	$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r^2$	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$c$	$r^2$	$K_{LF}$ (L g <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$c$	$r^2$	$K_{RP}$ (mL g <sup>-1</sup> )	$a_{RP}$ (L mg <sup>-1</sup> )	$c$	$r^2$
pH 5,5														
HL 0,25	1,08x10 <sup>-2</sup>	303,10	0,978	13,19	1,92	0,944	4,11x10 <sup>-3</sup>	248,03	1,34	0,984	9,10x10 <sup>-4</sup>	2837,92	1,40	0,984
HL 0,50	3,16x10 <sup>-2</sup>	31,22	0,889	6,03	3,71	0,942	-	-	-	-	-	-	-	-
HL 1,00	-	-	-	0,092	0,70	0,943	2,88x10 <sup>-14</sup>	165,84	6,76	0,999	-	-	-	-
OC-ret	6,47x10 <sup>-2</sup>	638,81	0,942	62,19	1,71	0,936	6,29x10 <sup>-2</sup>	782,68	0,87	0,944	-	-	-	-
QTS	7,99x10 <sup>-2</sup>	137,69	0,990	23,55	2,58	0,947	4,12x10 <sup>-2</sup>	120,86	1,43	0,999	6,72x10 <sup>-3</sup>	1128,66	1,49	0,999
pH 6,0														
HL 0,25	5,88x10 <sup>-3</sup>	461,85	0,874	9,56	1,62	0,850	2,38x10 <sup>-7</sup>	240,31	3,68	0,963	-	-	-	-
HL 0,50	2,38x10 <sup>-2</sup>	65,38	0,916	10,27	3,28	0,836	3,10x10 <sup>-4</sup>	54,64	2,33	0,955	1,13x10 <sup>-2</sup>	116,35	1,10	0,920
HL 1,00	1,53x10 <sup>-2</sup>	111,23	0,974	9,34	2,44	0,898	1,67x10 <sup>-3</sup>	90,52	1,70	0,999	9,20x10 <sup>-4</sup>	1308,23	1,43	0,996
OC-ret	5,67x10 <sup>-1</sup>	385,25	0,952	156,38	4,19	0,753	5,83x10 <sup>-1</sup>	349,65	1,69	0,985	3,60x10 <sup>-1</sup>	506,66	1,08	0,961
pH 7,0														
HL 0,25	2,50x10 <sup>-1</sup>	177,03	0,919	92,46	0,12	0,720	1,20x10 <sup>-1</sup>	172,03	1,47	0,931	1,65x10 <sup>-1</sup>	220,10	1,04	0,931
HL 0,50	1,71x10 <sup>-3</sup>	244,54	0,838	0,799	1,22	0,804	5,60x10 <sup>-13</sup>	84,24	5,99	0,971	-	-	-	-
HL 1,00	-	-	-	3,56x10 <sup>-8</sup>	0,23	0,944	2,33x10 <sup>-18</sup>	281,97	7,34	0,973	-	-	-	-
OC ret	5,60x10 <sup>-4</sup>	1072,41	0,914	0,687	1,05	0,910	4,85x10 <sup>-11</sup>	145,70	5,07	0,989	-	-	-	-
QTS	2,94x10 <sup>-2</sup>	74,17	0,862	12,14	3,19	0,757	1,00x10 <sup>-5</sup>	61,01	3,41	0,999	1,54x10 <sup>-3</sup>	909,62	1,46	0,915
pH 8,0														
HL 0,25	-	-	-	7,59x10 <sup>-3</sup>	0,56	0,963	-	-	-	-	-	-	-	-
HL 0,50	2,77x10 <sup>-3</sup>	415,66	0,919	2,62	1,32	0,891	3,26x10 <sup>-6</sup>	175,58	2,82	0,986	-	-	-	-
QTS	4,34x10 <sup>-1</sup>	55,92	0,892	32,28	9,39	0,984	5,30x10 <sup>-1</sup>	85,90	0,246	0,991	2,24	36,60	0,92	0,994

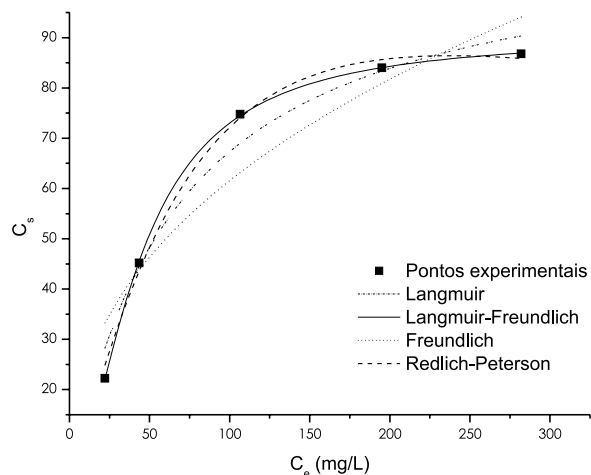


Figura 1. Isoterma de adsorção do corante VC pelo derivado HL 1,00 (25 °C, pH 6,0)

possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície.<sup>27</sup> Quando o valor do expoente  $1/c$  para este modelo é igual a 1, a adsorção é considerada linear, com energias de adsorção idênticas em todos os sítios.<sup>28</sup> Quanto maior o valor de  $1/c$ , mais forte é a interação entre o adsorvente e o adsorbato.<sup>29</sup> A maioria dos valores de  $1/c$  é menor que 1 (Tabela 1), caracterizando adsorção favorável.<sup>30</sup>

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich deu origem ao modelo de Langmuir-Freundlich, também conhecido como modelo de Sips,<sup>31</sup> representado pela Equação 3:

$$C_s = \frac{K_{LF} q_m C_e^c}{1 + K_{LF} C_e^c} \quad (3)$$

onde  $C_s$  é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_{LF}$  é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $c$  é o parâmetro de heterogeneidade. Este modelo, quando em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação. Quando o valor do parâmetro de heterogeneidade é 1, o modelo assume a Equação de Langmuir; para  $c > 1$ , considera-se uma cooperatividade positiva e quando  $0 < c < 1$  se espera uma cooperatividade negativa de adsorção.<sup>32</sup>

A isoterma de Redlich-Peterson<sup>33</sup> é outro modelo matemático utilizado para caracterizar processos de adsorção. É representada pela Equação 4:

$$C_s = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^c} \quad (4)$$

onde  $C_s$  é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_{RP}$  é a constante de adsorção de Redlich-Peterson ( $\text{L mg}^{-1}$ ),  $a_{RP}$  é o coeficiente de afinidade ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $c$  é o parâmetro de heterogeneidade. Se o valor de  $c$  é igual a 1, a isoterma de Redlich-Peterson é reduzida para a de Langmuir e, quando o termo  $a_{RP} C_e^c$  é muito maior que 1, o modelo aproxima-se da Equação de Freundlich.<sup>34</sup>

A isoterma de Langmuir-Freundlich foi o modelo que apresentou melhor correlação com os dados experimentais, como pode ser observado através da Figura 1 e dos valores de  $r^2$  na Tabela 1. Estes resultados mostram que os adsorventes não têm um único sítio de

adsorção, como seria esperado para a adsorção através da interação eletrostática entre o VC e os adsorventes, conforme relatado na literatura para a adsorção de corantes na quitosana e em seus derivados, podendo envolver diferentes processos, incluindo quimiossorção, difusão e complexação.<sup>35</sup> O valor de  $c > 1$  indica um cooperativismo positivo, isto é, a adsorção de corante favorece ainda mais a adsorção, mostrando que não ocorre saturação do adsorvente.

Considerando os valores de capacidade máxima de adsorção, através do modelo de Langmuir-Freundlich é possível observar que os derivados hidrofóbicos apresentam maior capacidade de adsorção do que a QTS. Resultados semelhantes foram encontrados por Chatterjee e colaboradores<sup>36</sup> na adsorção do VC em esferas de hidrogel de quitosana impregnadas com brometo de cetiltrimetilamônio, com a capacidade máxima de adsorção média de  $433 \text{ mg g}^{-1}$  e outros tensoativos não iônicos e aniônicos, com capacidade máxima de  $378 \text{ mg g}^{-1}$ .<sup>37</sup> Como é possível observar na Tabela 1, a capacidade máxima de adsorção encontrada neste estudo foi de  $782,68 \text{ mg g}^{-1}$  para a OC-ret em pH 5,5, resultado melhor que o encontrado para a *N,O*-carboximetilquitosana para adsorção do mesmo corante em estudo realizado previamente, no qual foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de  $579,00 \text{ mg g}^{-1}$  em pH 4,0, a melhor condição encontrada no estudo.<sup>38</sup> O comportamento encontrado no presente trabalho pode ser atribuído ao intumescimento do polímero em valores de pH abaixo de 6,0, resultando num aumento da área de contato entre o adsorvente e o VC, provocando além da adsorção o processo de coagulação, resultando na remoção do corante. O processo de reticulação diminui a solubilidade do polímero em meio ácido, uma vez que diminui a disponibilidade de grupos  $\text{NH}_2$  para serem protonados.

Não foi possível estabelecer uma relação direta entre o GS dos derivados modificados com cloreto de laurofla e a capacidade máxima de adsorção, como pode ser observado na Figura 2. Entretanto, a presença do grupo lauril ligado ao polímero é fundamental para o desempenho do adsorvente quando se avalia em todos os aspectos do processo de adsorção como pH e temperatura. O aumento da capacidade de adsorção dos derivados contendo o substituinte lauril pode ser atribuído às interações hidrofóbicas entre o adsorvente e o corante. Este comportamento foi recentemente relatado para a adsorção do VC em esferas de quitosana impregnadas com tensoativos catiônico, aniônico e não iônico de cadeia longa e os autores atribuem tal resultado à elevada interação entre a cadeia alifática do tensoativo presente nas esferas de quitosana e o VC.<sup>36,37</sup> A presença de grupos alquílicos de cadeia longa favorece as interações do tipo van der Waals conforme mostrado para a adsorção do corante Vermelho Reativo 120 em bentonita modificada com detergentes catiônicos.<sup>39</sup>

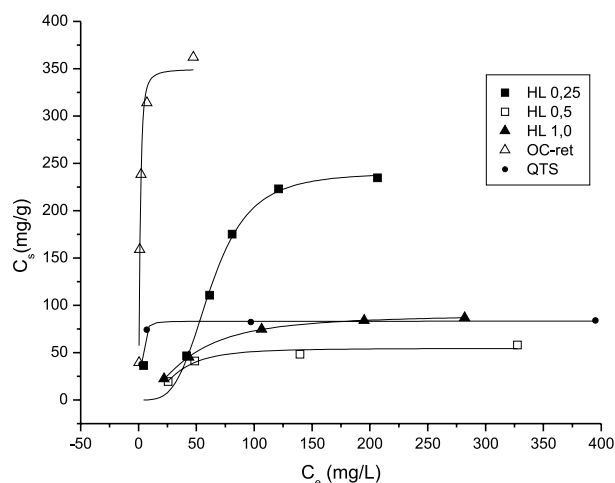


Figura 2. Isotermas de adsorção do corante VC pelos derivados estudados (25 °C, pH 6,0)

### Efeito do pH

A influência do pH na adsorção do VC pode ser observada na Figura 3 e na Tabela 1. Percebe-se que a adsorção do corante pela OC-ret sofre uma influência maior do pH que os outros polímeros, com redução da capacidade máxima de adsorção de 782,68 mg g<sup>-1</sup> em pH 5,5 para 349,65 mg g<sup>-1</sup> em pH 6,0 e 172,03 mg g<sup>-1</sup> em pH 7,0, sugerindo que o principal mecanismo envolvido na adsorção seja a interação eletrostática entre os grupamentos protonados (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) do polímero e os grupos sulfonatos negativamente carregados do corante. A reticulação dos derivados da quitosana envolve a reação entre o glutaraldeído e os grupos NH<sub>2</sub> do polímero. Na quitosana, este processo tem como resultado um material insolúvel em toda a faixa de pH. Para o derivado OC-ret, o processo de reticulação teve como resultado um material que foi insolúvel em meio básico e sofreu um processo de intumescimento em meio levemente ácido (pH 5,5), indicando a presença de grupos aminos que não foram utilizados no processo de reticulação.

Conforme há o aumento do pH, o número de sítios carregados positivamente diminui, aumentando os sítios carregados negativamente e, consequentemente, reduzindo a adsorção do corante devido à repulsão eletrostática. Dessa forma, em valores de pH mais elevados a adsorção pode ser atribuída às ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio e nitrogênio do VC e as hidroxilas dos polímeros e às interações hidrofóbicas entre os anéis aromáticos do corante e a cadeia alquílica dos derivados.<sup>2</sup> Além disso, em pH alcalino há excesso de íons OH<sup>-</sup> competindo com o VC pelos sítios de adsorção.<sup>39</sup> Foi observado comportamento semelhante em estudos anteriores com derivados da quitosana e o mesmo corante.<sup>2,37-41</sup> A elevação do pH do meio acima de 7,0 provoca a mudança da coloração do VC na presença da OC-ret (a solução fica rosa), tornando os cálculos incorretos e impedindo, desta forma, a análise nesta condição. Como a OC-ret apresentou um comportamento diferente dos outros adsorventes, ela não foi utilizada nos outros estudos.

Para os derivados modificados com cloreto de laurofla, o pH não exerceu influência tão significativa, provavelmente pelo processo de adsorção envolver outro mecanismo, como quimiossorção ou através de interações hidrofóbicas.<sup>38</sup> A introdução dos grupos hidrofóbicos na O-CMQts, mesmo com GS baixo, diminui a sua solubilidade em pH baixo, possibilitando a sua utilização para a remoção de corantes aniônicos em pH no qual a QTS ou a O-CMQts são solúveis. Por outro lado, a introdução destes grupos também permite que não ocorra uma diminuição muito grande na capacidade de adsorção dos adsorventes com o aumento do pH como ocorre com a QTS (Tabela

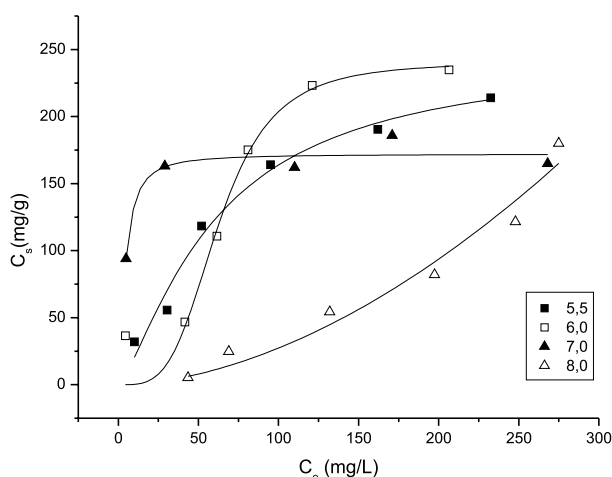


Figura 3. Isotermas de adsorção do corante VC pelo derivado HL 0,25 em diferentes valores de pH (25 °C)

1), *N,O*-CMQts,<sup>41</sup> nanocompósitos *O*-CMQts/montmorilonita<sup>38</sup> e esferas de QTS.<sup>11</sup> Os efeitos da mudança do pH na adsorção do VC pelos derivados da série HL são menos pronunciados que aqueles relatados para a quitosana modificada com os tensoativos brometo de cetiltributilamônio (CTBA),<sup>36</sup> Triton X-100 e dodecilsulfato de sódio.<sup>37</sup> A manutenção da capacidade de adsorção em valores mais altos de pH permite o emprego dos derivados principalmente na remoção do corante de efluentes têxteis, que apresentam pH básico devido às substâncias utilizadas no processo de coloração.

### Cinética de adsorção

Com o objetivo de estabelecer um tempo de equilíbrio para a adsorção máxima, diferentes modelos matemáticos têm sido empregados para explicar a cinética de adsorção de corantes.

O modelo de pseudoprimeira ordem, também conhecido como Equação de Lagergren, é representado pela Equação 5:<sup>34</sup>

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

onde  $k_1$  é a constante de adsorção de primeira ordem (min<sup>-1</sup>),  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas (mg g<sup>-1</sup>) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente.

O modelo de pseudossegunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay, é representado pela Equação 6:<sup>42</sup>

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

onde  $k_2$  é a constante de adsorção de segunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>),  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas (mg g<sup>-1</sup>) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente.

O outro modelo matemático empregado foi o de difusão intrapartícula, representado pela Equação 7, com o objetivo de identificar um possível mecanismo de difusão intrapartícula como etapa limitante:<sup>43</sup>

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (7)$$

onde  $K_p$  é a constante de difusão intrapartícula (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1/2</sup>),  $C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g<sup>-1</sup>) e  $q_t$  é a quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>) no tempo  $t$  (min).

A Equação de Elovich,<sup>44,45</sup> representada pela Equação 8, é adequada para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas:

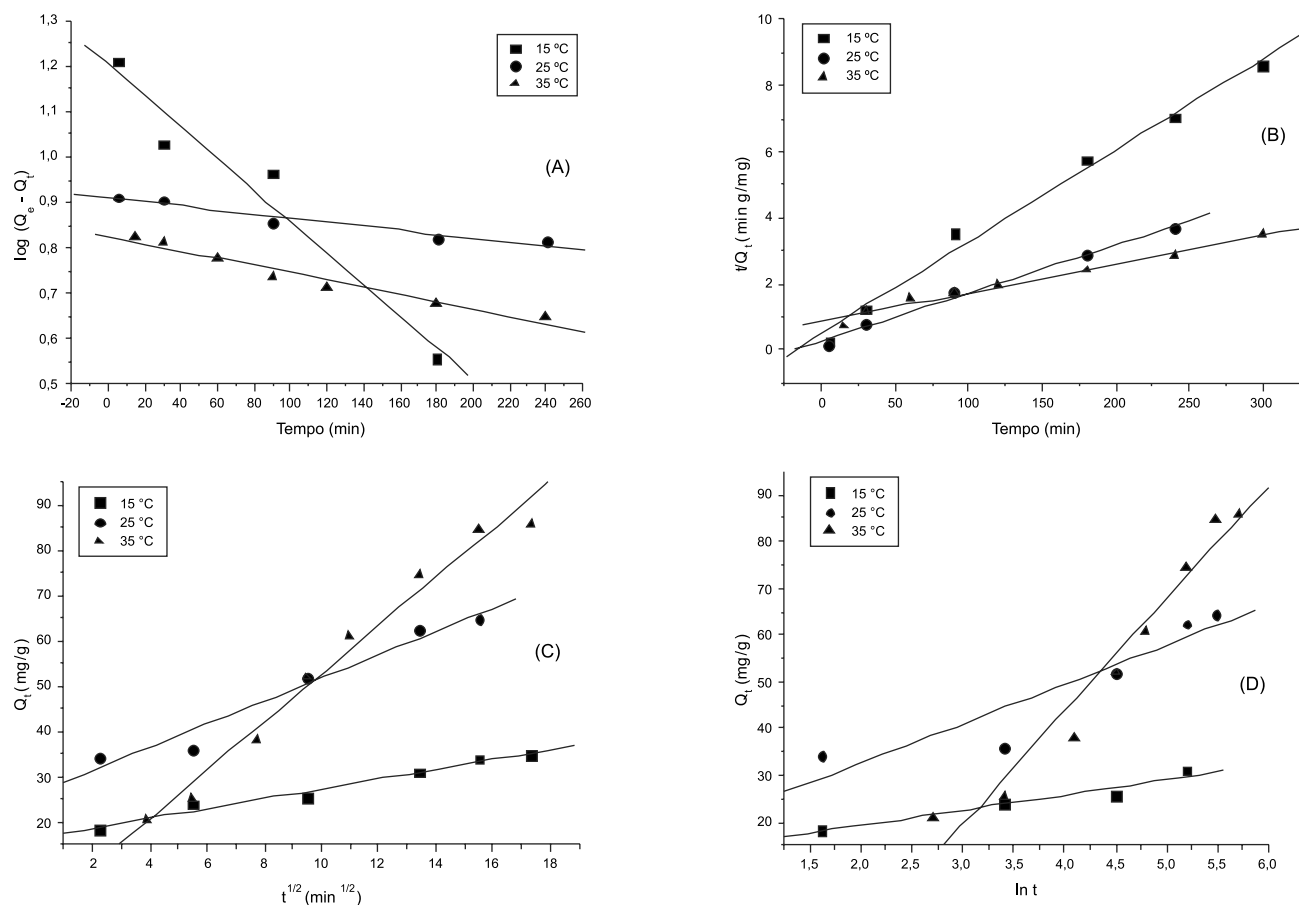
$$q_t = \beta (\ln \alpha \beta) + \beta (\ln t) \quad (8)$$

onde  $\beta$  é a constante de desorção (g mg<sup>-1</sup>),  $\alpha$  é taxa inicial de adsorção (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e  $q_t$  é a quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>) no tempo  $t$  (min).

Os gráficos dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich do derivado HL 0,50 nas temperaturas de 15, 25 e 35 °C são apresentados na Figura 4. Os resultados da cinética para todos os derivados nas três temperaturas estudadas são mostrados na Tabela 2.

Através dos resultados encontrados, percebe-se que a melhor correlação foi obtida para o modelo de pseudossegunda ordem, com um coeficiente de correlação  $r$  entre 0,988 e 0,999. Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudossegunda ordem apresentam como característica a quimiossorção como etapa limitante.<sup>46</sup> Outros estudos com derivados da quitosana para adsorção do VC obtiveram resultados semelhantes.<sup>36,37,41</sup>

Para todos os derivados, exceto o HL 1,00, o aumento da temperatura promoveu aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio, sendo esse efeito mais significativo no derivado HL 0,50 e na quitosana,



**Figura 4.** Modelos cinéticos da adsorção do VC pelo derivado HL 0,50. (A) pseudoprimeira ordem; (B) pseudossegrunda ordem; (C) difusão intrapartícula; (D) Elovich

**Tabela 2.** Parâmetros cinéticos da quitosana e dos derivados modificados com cloreto de laurofla em diferentes temperaturas (pH 6,0)

	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			Difusão intrapartícula			Elovich		
	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$r$	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$r$	$K_p$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$r$	$\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	$r$
<b>HL 0,25</b>												
15 °C	33,39	$6,49 \times 10^{-3}$	-0,967	145,77	$6,66 \times 10^{-4}$	0,998	2,36	102,93	0,986	222,72	10,45	0,984
25 °C	101,40	$2,31 \times 10^{-2}$	-0,990	189,75	$5,01 \times 10^{-4}$	0,999	9,39	77,49	0,991	0,371	24,32	0,970
35 °C	59,80	$1,74 \times 10^{-2}$	-0,919	190,48	$7,85 \times 10^{-4}$	0,998	4,70	124,91	0,969	124,04	14,28	0,937
<b>HL 0,50</b>												
15 °C	19,03	$1,16 \times 10^{-2}$	-0,957	36,02	$1,52 \times 10^{-3}$	0,995	1,08	16,63	0,988	4,04	3,95	0,963
25 °C	40,81	$1,55 \times 10^{-2}$	-0,985	68,63	$7,73 \times 10^{-4}$	0,995	2,56	26,20	0,982	0,0108	25,51	0,993
35 °C	111,66	$1,61 \times 10^{-2}$	-0,950	115,07	$8,71 \times 10^{-5}$	0,988	5,33	12,02	0,989	0,0244	16,70	0,975
<b>HL 1,00</b>												
15 °C	76,02	$1,16 \times 10^{-2}$	-0,953	149,25	$2,74 \times 10^{-4}$	0,999	5,58	53,79	0,930	0,0290	26,52	0,985
25 °C	58,10	$5,41 \times 10^{-3}$	-0,963	144,93	$3,31 \times 10^{-4}$	0,992	4,02	69,66	0,986	0,0320	36,56	0,986
35 °C	26,26	$3,65 \times 10^{-2}$	-0,941	109,05	$3,88 \times 10^{-3}$	0,999	2,15	83,03	0,836	1045,73	7,83	0,950
<b>QTS</b>												
15 °C	14,77	$8,45 \times 10^{-3}$	-0,970	43,08	$1,69 \times 10^{-3}$	0,997	0,843	27,43	0,988	1269,26	2,91	0,932
25 °C	39,41	$1,34 \times 10^{-2}$	-0,985	85,91	$6,50 \times 10^{-4}$	0,999	2,55	41,89	0,957	0,0593	12,19	0,994
35 °C	90,97	$9,28 \times 10^{-3}$	-0,997	139,86	$1,15 \times 10^{-5}$	0,995	6,14	29,96	0,988	0,0708	15,74	0,909

indicando um processo endotérmico. O estudo cinético foi limitado a 35 °C, pois acima desta temperatura a solução do VC na presença dos adsorventes mudava de cor, passando de vermelho para rosa, dificultando os cálculos e comprometendo a análise dos resultados.

#### Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, incluindo energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ), foram calculados

através das Equações 9 e 10:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (10)$$

onde  $R$  é a constante dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $K_D$  é a constante de equilíbrio à temperatura  $T$ , calculada através da Equação 11:

$$K_D = \frac{C_s}{C_e} \quad (11)$$

onde  $C_s$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).<sup>28</sup>

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  (Tabela 3) indicam que o processo de adsorção do VC nos polímeros é espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^\circ$ , mais energeticamente favorável é o processo. Valores de  $\Delta H^\circ$  foram positivos para os polímeros estudados, exceto para o derivado HL 1,00. Valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam um processo de natureza endotérmica, enquanto que valores negativos caracterizam um processo exotérmico. Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  encontrados representam um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção.<sup>28,47</sup>

**Tabela 3.** Parâmetros termodinâmicos de ativação da adsorção do VC pela quitosana e seus derivados modificados com cloreto de lauroíla (pH 6,0)

	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	r
HL 0,25	23,47	134,27	-	-0,903
15 °C			-15,02	
25 °C			-16,95	
35 °C			-17,66	
HL 0,50	41,57	182,74	-	-0,979
15 °C			-10,92	
25 °C			-13,16	
35 °C			-14,49	
HL 1,00	-10,20	16,71	-	0,999
15 °C			-15,01	
25 °C			-15,21	
35 °C			-15,36	
QTS	57,44	239,44	-	-0,999
15 °C			-11,52	
25 °C			-13,90	
35 °C			-16,21	

## CONCLUSÃO

Neste estudo, foram sintetizados derivados da quitosana modificados hidrofobicamente e empregados para a adsorção do corante aniônico VC em solução aquosa. Os estudos mostraram que a OC-ret sofre intensa influência do pH da solução, com redução da capacidade de adsorção com o aumento do pH, sendo necessário um estudo mais aprofundado com este adsorvente. Por sua vez, os derivados modificados com o cloreto de lauroíla não sofrem grande influência do pH. Dentre os modelos matemáticos aplicados, a Equação de Langmuir-Freundlich apresenta melhor correlação para os dados das isotermas,

enquanto a cinética segue o modelo de pseudosegunda ordem. A adsorção é um processo espontâneo, favorável e endotérmico. Os derivados modificados com cloreto de lauroíla revelaram potencial para aplicação principalmente em efluentes indústrias têxteis, que apresentam pH básico devido às substâncias empregadas no processo de coloração, visto que tais polímeros mantêm uma boa capacidade de adsorção mesmo em valores mais altos de pH.

## AGRADECIMENTOS

À ProPPEC/UNIVALI e FAPESC pelo financiamento do projeto e CNPq e CAPES pelas bolsas.

## REFERÊNCIAS

- Srinivasan, A.; Viraraghavan, T.; *J. Environ. Manage.* **2010**, *91*, 1915.
- Chatterjee, S.; Chatterjee, S.; Chatterjee, B. P.; Guha, A. K.; *Colloids Surf., A* **2007**, *299*, 146.
- Ip, A. W. M.; Barfor, J. P.; McKay, G.; *J. Colloid. Interf. Sci.* **2009**, *337*, 32.
- Kannan, C.; Sundaram, T.; Palvannan, T.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *157*, 272.
- Eren, E.; Cubuk, O.; Ciftci, H.; Eren, B.; Caglar, B.; *Desalination* **2010**, *252*, 88.
- Sevim, A. M.; Hojiyev, R.; Gül, A.; Çelik, M. S.; *Dyes Pigm.* **2011**, *88*, 25.
- Fungaro, D. A.; Bruno, M.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 955.
- Mori, M.; Cassella, R. J.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2039.
- Robaina, N. F.; Soriano, S.; Cassella, R. J.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 653.
- Gupta, V. K.; Suhas, I. A.; *J. Environ. Manage.* **2009**, *90*, 2313.
- Arami, M.; Limaee, N. Y.; Mahmoodi, N. M.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *139*, 2.
- Mohanty, K.; Naidu, J. T.; Meikap, B. C.; Biswas, M. N.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 5165.
- Kavitha, D.; Namasivayam, C.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *139*, 453.
- Timur, S.; Kantarli, I. C.; Onenc, S.; Yanik, J.; *J. Anal. Appl. Pyrolyses* **2010**, *89*, 129.
- Wang, S.; Yu, D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 733.
- Huang, G.; Zhang, H.; Shi, J. X.; Langrish, T. A. G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2646.
- Xue, X.; Li, L.; He, J.; *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 203.
- Kyzas, G. Z.; Kostoglou, M.; Lazaridis, N. K.; *Langmuir* **2010**, *26*, 9617.
- Ngah, W. S. W.; Ariff, N. F. M.; Hashim, A.; Hanafiah, M. A. K. M.; *Clean-Soil Air Water* **2010**, *38*, 394.
- Crini, G.; Badot, P. M.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 399.
- Chen, X. G.; Park, H. J.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *53*, 355.
- Tien, C. L.; Lacroix, M.; Ispas-Szabo, P.; Mateescu, M. A.; *J. Controlled Release* **2003**, *93*, 1.
- Largura, M. C. T.; Debrassi, A.; Santos, H. H.; Marques, A. T.; Rodrigues, C. A.; *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *45*, 1490.
- Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
- Wong, Y. C.; Szeto, Y. S.; Cheung, W. H.; McKay, G.; *Adsorption* **2008**, *14*, 11.
- Freundlich, H. M. F.; *Z. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385.
- Walker, G. M.; Weatherley, L. R.; *Chem. Eng. J.* **2001**, *83*, 201.
- Bekçi, Z.; Özveri, C.; Seki, Y.; Yurdakoc, K.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 254.
- Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Ju, Y. H.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 616.
- Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Seyedeyn, A. F.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *40*, 217.

31. Sips, R.; *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1024.
32. Praus, P.; Turicová, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 378.
33. Redlich, O.; Peterson, D. L.; *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1024.
34. Liu, Y.; Liu, Y. J.; *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *61*, 229.
35. Gadd, G. M.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2009**, *84*, 13.
36. Chatterjee, S.; Lee, D. S.; Lee, M. W.; Woo, S. H.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2803.
37. Chatterjee, S.; Lee, D. S.; Lee, M. W.; Woo, S. H.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 3862.
38. Wang, L.; Wang, A.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 1403.
39. Tabak, A.; Baltas, N.; Afsin, B.; Emirik, M.; Caglar, B.; Eren, E.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 1199.
40. Namasivayam, C.; Kavitha, D.; *Dyes Pigm.* **2002**, *54*, 47.
41. Wang, L.; Wang, A.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 979.
42. Ho, Y. S.; McKay, G.; *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451.
43. Weber, W. J.; Morris, J. C.; *J. Sanit. Eng. Div.* **1963**, *89*, 31.
44. Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S.; *Chem. Eng. J.* **2009**, *150*, 366.
45. Li, Y.; Yue, Q.; Gao, B.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178*, 455.
46. Ho, Y. S.; McKay, G.; *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451.
47. Chen, A. H.; Chen, S. M.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1111.