



AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM QUITOSANA UTILIZANDO METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.

Beatriz Ferreira da Cunha Pudo^{1*} (IC) e Roberta Signini¹ (PQ).

*beatrizfcpudo@gmail.com

¹ Universidade Estadual de Goiás – Campus Central – Sede Anápolis - CET

Resumo:

Nos últimos anos um dos problemas em potencial da esfera ambiental é a contaminação dos recursos hídricos. Os corantes destacam-se entre os contaminantes, e existem métodos para reduzi-los, como a adsorção, se destaca devido ao alto potencial de redução dos traços dos contaminantes, além da aplicação de adsorventes, como a quitosana. Assim, neste trabalho, realizou um estudo de adsorção utilizando metodologia de superfície de resposta (MSR) visando obter o ponto ótimo em relação a maior capacidade de adsorção do corante azul de metileno em quitosana. Para tal primeiramente foi determinado o ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) a fim de determinar os pontos para o planejamento fatorial. O valor encontrado pH_{pcz} foi de 6,9. Os resultados dos métodos estatísticos por Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), foi possível identificar que somente a variação do pH linear possui significância, na qual a condição ótima experimental prevista pela MSR é de pH 9,5 e tempo de 60 minutos, com valor de remoção (q) de 77,5%.

Palavras-chaves: Adsorção; quitosana e metodologia de superfície de resposta.

Introdução

O processo de adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste na transferência de massa através de interações físicas ou químicas de componentes chamados de adsorvatos para a superfície de diferentes compostos, chamados de adsorventes. Os adsorventes podem ser qualquer tipo de material, desde que o mesmo interaja com o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Existem vários tipos de adsorventes utilizados, sendo eles: carvão ativado (LIN, LIU, 2000), polímeros (ZHAO *et al.*, 2017), ligno-celulósicos (ALMEIDA *et al.*, 2018), quitosana (WONG *et al.*, 2003), etc.

A quitosana é uma alternativa para ser utilizada na remoção de corantes, devido aos grupos amino e hidroxila em suas moléculas. Neste trabalho, realizou um estudo de adsorção de azul de metileno em quitosana utilizando metodologia de superfície de resposta (MSR) visando obter o ponto ótimo em relação a maior capacidade de adsorção (qe).





Material e Métodos

Para o estudo de ponto de carga zero (pH_{pcz}) preparou-se uma suspensão de 20 mg do adsorvente (quitosana) em 20 mL de solução aquosa de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Variou-se o pH da solução de 1 a 11, utilizando soluções de HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), sendo que o pH ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) foi medido com pHmetro. Inseriu-se as amostras durante 24 horas em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, a 25°C , após este tempo as soluções serão filtradas e o pH foi novamente medido (pH_{final}). Para encontrar o pH_{pcz} foi confeccionado um gráfico de pH final (eixo y) em função do $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (eixo x), sendo que o pH_{pcz} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

A partir dos valores de pH_{pcz} estabeleceu-se um delineamento experimental completo com dois fatores e três níveis (3^2) variando pH e tempo de contato, sendo a variável resposta analisada é a capacidade de adsorção (q_e).

Escolheu-se um ponto, obtido do delineamento fatorial e, então pesou-se em uma balança analítica uma massa de 25 mg do adsorvente e adicionou-se a 25 mL solução de corante (azul de metileno) $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, ajustando o pH ao pH do ponto escolhido no planejamento fatorial com auxílio de um pHmetro. A suspensão com corante e adsorvente foi levada ao banho termostático, sob agitação de 100 rpm, temperatura de 25°C pelo tempo determinado no ponto escolhido. Após este tempo, tirou-se uma amostra (mais ou menos 5 mL) e levou para uma centrífuga de 3 a 5 minutos, em 2500/3000 rpm. Em seguida, uma alíquota de 2 mL dos sobrenadantes foi retirada para ser analisada no espectrofotômetro de UV - Perkin Elmer Lambda 35 UV-Visible Spectrometer ($\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$). Este procedimento repetiu-se para os outros pontos obtidos do delineamento fatorial.

A capacidade de adsorção (q_e), em mg g^{-1} , foi calculada mediante a equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$



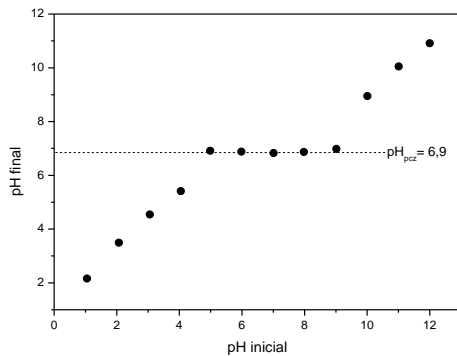


Sendo: C_0 a concentração da solução inicial (antes do processo de adsorção – solução mãe) em mg L^{-1} , C_e a concentração da solução em equilíbrio (após a adsorção) em mg L^{-1} , m é a massa em g e V o volume da solução em L.

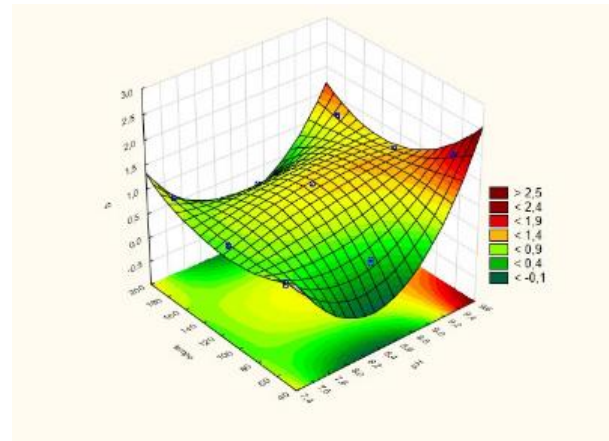
Resultados e Discussão

O estudo de pH_{pcz} , para obter o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, é necessário por tornar possível prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH. Em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ o adsorvente terá predominante sítios de cargas positiva e tenderá adsorver ânions e em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ o adsorvente terá locais carregados predominantemente de cargas negativas e tenderá adsorver cátions, como representado na Figura 1. O valor de pH_{pcz} encontrado na Figura 1(a) foi de 6,9, calculado através de uma base aritmética dos valores de pH. O azul de metileno é um corante básico (catiônico), então o pH da suspensão a ser utilizado no processo de adsorção deverá ser maior que 6,9.

Figura 1: (a) Estudo de ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a Quitosana (b) Gráficos de MSR para a adsorção do corante azul de metileno.



(a)



(b)

A análise de remoção do corante azul de metileno foi realizada através de um delineamento experimental. Avaliou-se as interações com dois fatores e três níveis (3^2) tendo como variáveis independentes pH e tempo de contato e como a variável dependente de resposta é a capacidade de adsorção (q_e).





Na tabela 1 encontram-se os experimentos em ordem, mas é importante lembrar que os experimentos foram realizados de maneira randômica, evitando assim qualquer vício ou erro experimental. Assim, obteve-se os seguintes valores de q_e observados nos experimentos e os valores previstos de q_e calculados, a partir do modelo de regressão quadrática de segunda ordem para o corante azul de metileno, como também a porcentagem de remoção.

Tabela 1 - Planejamento experimental 3^2 com os valores de q_e observados e previstos e porcentagem de remoção observada.

Experimento	pH	Tempo de Adsorção (minutos)	q_e (mg g ⁻¹) Observado	q_e (mg g ⁻¹) Previsto	Remoção (%)
1	9,5	120	1,2 ± 0,04	1,3	51,3 ± 1,75
2	7,5	180	1,0 ± 0,06	1,0	40,1 ± 2,14
3	8,5	120	1,3 ± 0,08	1,2	46,0 ± 3,46
4	9,5	60	1,8 ± 0,02	1,8	75,8 ± 2,39
5	8,5	180	0,5 ± 0,05	0,5	25,1 ± 2,48
6	7,5	60	0,8 ± 0,06	0,8	31,3 ± 2,74
7	7,5	120	0,8 ± 0,02	0,8	32,2 ± 0,95
8	8,5	60	0,4 ± 0,05	0,5	19,6 ± 1,92
9	9,5	180	1,3 ± 0,03	1,3	52,8 ± 1,40
1	9,5	120	1,2 ± 0,04	1,3	51,3 ± 1,75

Na Figura 1(b) é apresentado os gráficos de superfície de resposta. Analisando a Figura 1(b), é possível identificar que o modelo está ajustado de acordo com o modelo de regressão quadrática, pois, apresenta curvatura na figura de MSR. O valor do coeficiente de determinação (R^2) é de 0,9928, o que indica que o mesmo se encontra bem ajustado em relação aos dados experimentais obtidos. Através dos valores experimentais obtidos e do modelo quadrático de previsão é possível identificar os intervalos entre pH e tempo, encontrando o ponto ótimo experimental no pH igual à 9,5 e tempo igual à 60 minutos, com os valores de capacidade de adsorção experimentais obtidos de q_e previsto e observado igual à 1,8. O valor residual obtido é igual à 0,02, podendo se afirmar que a probabilidade de se obter os valores previstos experimentalmente é alta, devido ao baixo valor residual amostral.

Através da análise da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi possível compreender a presença das interações quadráticas entre os fatores





analisados. Diante disso, observa-se na equação 2 o modelo de previsão da capacidade de adsorção do corante azul de metileno proposto pela MSR.

$$q_e = 1,022 + 0,599.pH - 0,413.Tempo - 0,413.pH^2 + 0,117.Tempo - 0,360.pH.Tempo - 0,094.pH.Tempo^2 + 0,136.pH^2.Tempo + 0,465.pH^2.Tempo^2$$

(2)

Considerações Finais

O estudo do ponto de carga zero $pH_{(pcz)}$ determinou o valor de 6,9. No estudo de metodologia de resposta para o corante azul de metileno, observa-se que o ponto ótimo é de pH 9,5 e tempo de 60 minutos, prevendo o valor da capacidade de adsorção máximo ($q_{máx}$) de 77,5%.

Agradecimentos

A Universidade Estadual de Goiás.

Referências

ALMEIDA, N. K. S.; GONÇALVES, G. C.; FURTADO, D. F.; VEIT, M. T. Remoção de corante reativo usando o bagaço de malte. **12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, v. 12, p 242 - 249, 2018.

LIN, C. C., & LIU, H. S.. Adsorption in a centrifugal field: Basic dye adsorption by activated carbon. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 39(1), p. 161-167, 2000.

NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B., MELO, D.Q., RAULINO, G.S.D. **Adsorção: Aspectos teóricos e Aplicações ambientais**. 2 ed. Ceará: Imorensa Universitária, 2014.

WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W. H., & McKay, G.. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. **Langmuir**, v. 19(19), p. 7888-7894, 2003.

ZHAO, Y., CHEN, Y., ZHAO, J., TONG, Z.; JIN, S.. Preparation of SA-g-(PAA-co-PDMC) polyampholytic superabsorbent polymer and its application to the anionic dye adsorption removal from effluents. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 329-340, 2017.

