



## EFICIÊNCIA DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO LARANJA 16

*Mitiko Yamaura<sup>1</sup>, Andréia S. Horita<sup>2</sup> e Hugo T. Y. Oda<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP: 05508-000, e-mail: myamaura@ipen.br

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Av. Professor Lineu Prestes, 580, São Paulo-SP, Brasil, CEP: 05508-000

**Resumo:** Partículas magnéticas de quitosana foram desenvolvidas a partir de quitosana e nanopartículas de magnetita e foram estudadas como adsorvente magnético. Verificou-se a remoção do corante têxtil Reativo Laranja 16 de soluções aquosas por adsorção na quitosana magnética. O equilíbrio químico foi atingido em 60 min com uma remoção de 99,9%. A isoterma de adsorção, estudada no intervalo de 30 a 240 mg L<sup>-1</sup>, foi melhor descrita pelo modelo de isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção foi estimada em 16,5 mg g<sup>-1</sup>. O adsorvente magnético apresentou uma boa resposta magnética de atração proporcionando uma rápida e eficiente separação magnética entre o sólido e o líquido usando um ímã. Os resultados indicaram o potencial do adsorvente magnético de quitosana como uma tecnologia eficaz e de baixo custo para o tratamento de efluentes têxteis contaminados com o corante Reativo Laranja 16.

**Abstract:** Magnetic chitosan particles have been developed from chitosan and magnetite nanoparticles and have been proposed as magnetic sorbent. The removal of the textile dye Reactive Orange 16 from aqueous solution by the magnetic chitosan was investigated. The equilibrium time was achieved in 60 min with a removal of 99.9%. The adsorption isotherm in the range of 30 to 240 mg L<sup>-1</sup> was better described by the model of Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity was estimated at 16.5 mg g<sup>-1</sup>. The magnetic sorbent exhibited a high magnetic attraction and it was possible to obtain a rapid and efficient magnetic separation between the solid and the liquid using a magnet. The results indicated the potential of magnetic sorbent of chitosan as a low cost and effective technology for the treatment of textile effluents contaminated with dye Reactive Orange 16.

### **Introdução**

Atualmente, um material sintético chamado adsorvente magnético que combina as propriedades adsorptiva e magnética está se tornando conhecido no tratamento de águas residuárias (Kochen e Navratil, 1997, Leun e Sengupta, 2000, Ngomsik *et al.*, 2005, Dong *et al.*, 2008, Zhao *et al.*, 2008). O adsorvente magnético possui sítios ativos que promovem adsorção dos contaminantes dos efluentes e nanopartículas magnéticas que possibilita a retirada do sólido do meio líquido por aplicação de um campo magnético. Essa tecnologia dispensa o sistema de filtração ou centrifugação necessária para separar sólido de líquido, facilitando e reduzindo os custos de operações do tratamento de águas residuárias.

Ferritas magnéticas compõem as nanopartículas magnéticas, sendo a mais usada a ferrita de ferro ou magnetita, de baixo custo e de fácil preparação. As ferritas magnéticas quando preparadas em partículas de tamanho em escala nanométrica adquirem a propriedade superparamagnética (Yamaura *et al.*, 2004), característica ímpar e intrínseca das nanopartículas magnéticas, ou seja, não apresentam a coercitividade e portanto não retêm a magnetização (Cullity, 1972). Devido ao fenômeno, os adsorventes magnéticos suspensos em meio líquido são atraídos por um ímã e podem

ser recuperados por técnica de separação magnética. Com a retirada do imã, os adsorventes podem ser resuspenso em outro meio líquido, pois não ficam magnetizados, possibilitando a reutilização.

Vários tipos de sítios ativos provenientes de inúmeros materiais podem combinar com as nanopartículas magnéticas para compor os adsorventes magnéticos, como por exemplo, agentes extratores (Shaibu *et al.*, 2006, Yamaura *et al.*, 2005), silanos (Huang e Hu, 2008, Donia *et al.*, 2008), polímeros (Bradbury *et al.*, 1995), hexacianoferrato (Ambashtaa *et al.*, 2003), hidrotalcitas (Conceição *et al.*, 2007) zeólitas (Oliveira *et al.*, 2004) e microorganismos (Safarik *et al.*, 2007).

Recentemente, os subprodutos de atividades agrícolas e industriais considerados resíduos que apresentam propriedades adsorptivas com grande potencial de aplicação em tratamento de águas residuárias têm sido utilizados na preparação de adsorventes magnéticos. Bagaço de cana de açúcar (Yamaura *et al.*, 2004a), cascas de arroz (Yang *et al.*, 2008), quitosana (Yamaura *et al.*, 2007, Yen *et al.*, 1981) e cinzas de carvão mineral de usina termoeletrica (Yamaura *et al.*, 2008) conjugados com nanopartículas de magnetita mostraram bom desempenho como adsorventes magnéticos de metais e compostos orgânicos. O uso de resíduos abundantes e de baixo custo é contribuir com uma política ambiental sustentável, reciclando possíveis poluentes de impacto ambiental e agregando valores com um destino nobre.

A presença de corantes sintéticos têxteis nas águas residuárias pode apresentar riscos ao homem e ao meio ambiente, e efeitos indesejáveis como a coloração nas águas naturais receptoras (Guaratini e Zanoni, 2000). De modo que é altamente desejável a remoção desses produtos das águas residuárias por meio de uma tecnologia de tratamento de efluentes eficaz e de baixo custo como de adsorventes magnéticos, antes de serem lançados ao meio ambiente.

Neste trabalho, desenvolveu-se um adsorvente magnético a partir de um biopolímero, a quitosana, e nanopartículas de magnetita e estudou-se a adsorção do corante Reativo Laranja 16 utilizado em processos de tingimento pela indústria têxtil.

A quitosana, um biopolímero catiônico e biodegradável com comprovada propriedade adsorptiva (Guibal, 2004, Crini e Badot, 2008), tem grande aplicação em tratamento de águas residuárias. É um polissacarídeo composto principalmente por unidades D-glucosamina, apresenta na sua estrutura polimérica grupos amino (-NH<sub>2</sub>), os quais interagem com os íons metálicos e moléculas orgânicas. A quitosana está presente em muitos fungos, algas e leveduras. Comercialmente, a quitosana é preparada da quitina, a qual é encontrada especialmente nos exoesqueletos de invertebrados marinhos e insetos. Entretanto, a quitosana é manufaturada da quitina somente dos crustáceos, como camarão, lagosta e carangueijo, principalmente por causa da grande quantidade dos exoesqueletos disponíveis como subproduto de indústria de alimentos.

As aplicações da quitosana são as mais diversas, como na agricultura, medicina, biotecnologia e indústrias farmacêuticas (Chan *et al.*, 2005, Amorim *et al.*, 2001, Costa *et al.*, 2006) por causa das suas extraordinárias propriedades bactericidas, fungicidas, cicatrizantes, bioadesivas, além de ser biocompatível, biodegradável, atóxica e agente hemostático.

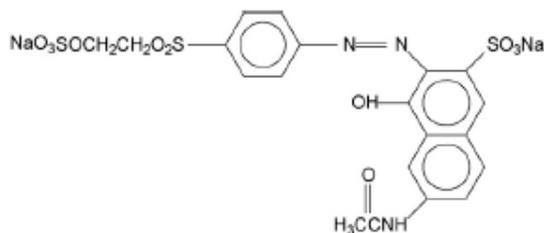
## **Experimental**

### *Preparação das partículas de quitosana magnética*

As nanopartículas de magnetita foram preparadas por precipitação simultânea, segundo o procedimento descrito por Yamaura (2004b), de íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> com adição de NaOH até atingir pH 11. O precipitado negro de magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, foi lavado com água destilada até a obtenção do pH 7-8 na água de lavagem. O precipitado foi resuspenso em água destilada e foi vertido lentamente à solução de quitosana 10 g L<sup>-1</sup> em ácido acético (2%) (Yamaura *et al.*, 2007). A mistura foi homogeneizada por 2 h na mesa agitadora, Q225M, Quimis. Em seguida, uma solução de NaOH foi adicionado lentamente, sob agitação, até atingir o pH 10 a fim de solidificar a quitosana formando uma camada sobre as nanopartículas de magnetita. O produto foi lavado várias vezes com água destilada e seco à temperatura ambiente. Foi moído e as partículas de tamanhos maiores do que 32 mesh foram guardadas para os estudos de adsorção. O adsorvente obtido foi denominado quitosana magnética. Os reagentes utilizados foram de marca Merck e Sigma-Aldrich.

### Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos com dose de adsorvente  $10 \text{ g L}^{-1}$ , ou seja, foram colocados 50 mg de quitosana magnética em contato com 5 mL de uma solução aquosa de corante Reativo Laranja 16, pH 5, sob agitação de 360 rpm, durante um intervalo de tempo utilizando uma mesa agitadora, Q225M da Quimis. Após o contato, foi deixado em repouso por 15 min, sobre um imã, para a separação de fases sólido e líquido. As concentrações do corante da fase líquida antes e após o contato foram determinadas por espectrofotometria utilizando o espectrofotômetro de UV-Vis, B582, Micronal. Utilizou-se o comprimento de onda igual a 494 nm. Para a concentração do corante Reativo Laranja 16 (Sigma-Aldrich) considerou-se o grau de pureza de 50%, segundo as especificações do reagente. A Figura 1 mostra a estrutura do Reativo Laranja 16.



**Figura 1** – Estrutura química do corante Reativo Laranja 16. Fórmula molecular:  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_3$ .

### Análise dos ensaios

A eficiência de adsorção da quitosana magnética foi calculada com base nos valores de porcentagem de corante removido da fase aquosa, calculados pela equação (1).

$$\% \text{ removida} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

sendo:

$C_i$  = concentração inicial do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na fase aquosa

$C_f$  = concentração do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na fase aquosa após o contato

A quantidade de corante adsorvido pela quitosana magnética, no equilíbrio, foi determinada pela equação (2).

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_i - C_{\text{eq}}) \times V}{M} \quad (2)$$

sendo

$q_{\text{eq}}$  = quantidade ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de corante adsorvido, no equilíbrio

$C_{\text{eq}}$  = concentração do corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) na fase aquosa após o equilíbrio

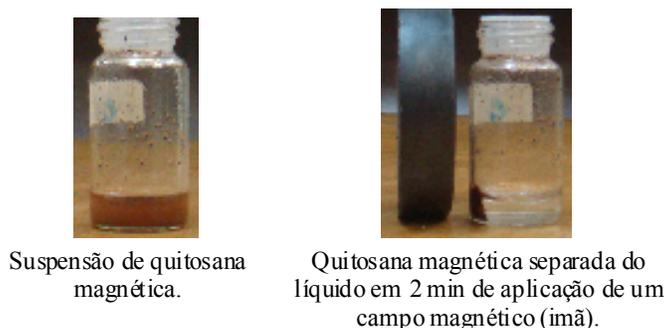
$V$  = volume (L) da solução de corante em contato com a quitosana magnética

$M$  = massa (g) de quitosana magnética em contato com a solução de corante.

O fenômeno de adsorção foi avaliado quantitativamente por meio da isoterma de adsorção, segundo os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich, os mais frequentemente usados para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes (Faust e Aly, 1987).

### Resultados e Discussão

A quitosana magnética exibiu uma forte atração magnética pelo imã. Quando o frasco contendo as partículas de quitosana magnética suspensas em meio líquido foi colocado em contato com um imã, as partículas foram facilmente atraídas, separando-se rapidamente do líquido, como mostra a Figura 2.

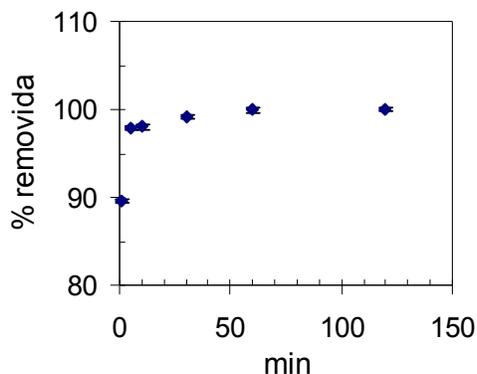


**Figura 2** – Efeito do campo magnético sobre as nanopartículas de quitosana magnética suspensas em meio líquido.

#### Efeito do tempo de contato

A adsorção do corante Reativo Laranja 16 de concentração  $20 \text{ mg L}^{-1}$  foi verificada em função do tempo de contato para determinar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção e o resultado está apresentado na Figura 3.

A Figura 3 indica uma cinética de adsorção rápida no início, com 5 min de contato foi observado uma remoção de 97,5%. Após esse tempo, a adsorção ocorre lentamente e o equilíbrio químico é atingido em 60 min com uma remoção de 99,9% de corante para concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  a  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .

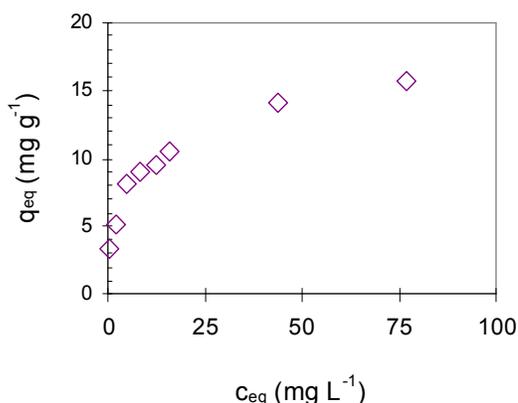


**Figura 3** – Efeito do tempo de contato na remoção do corante de Reativo Laranja 16 pela quitosana magnética. Concentração do corante =  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , dose de adsorvente =  $10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .

#### Estudo da isoterma de adsorção

A isoterma de equilíbrio foi obtida para avaliar a capacidade de adsorção e o fenômeno físico-químico envolvido no processo de adsorção. Estudou-se no intervalo de concentração inicial de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $240 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 5, à temperatura ambiente ( $26 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Utilizou-se o tempo de equilíbrio de 60 min de contato entre 5 mL de solução e 50 mg de biossorvente. Os valores de concentração de

corante Reativo Laranja 16 na solução,  $C_{eq}$ , em equilíbrio com a quantidade adsorvida,  $q_{eq}$ , foram colocados em um gráfico mostrado na Figura 4, obtendo-se a curva da isoterma de equilíbrio de adsorção. Observa-se que a adsorção apresenta duas inclinações com o aumento da concentração de corante: no primeiro estágio, a quantidade adsorvida evoluiu rapidamente com o aumento da concentração de equilíbrio até  $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ ; no segundo estágio, em concentrações de equilíbrio acima de  $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ , o aumento da quantidade adsorvida foi menor tendendo à estabilização, indicando uma possível saturação do bioadsorvente, nas condições deste estudo.



**Figura 4** – Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante de Reativo Laranja 16 pela quitosana magnética. Intervalo de concentração do corante =  $30 \text{ mg L}^{-1}$  a  $240 \text{ mg L}^{-1}$ . Dose de adsorvente =  $10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .

A isoterma de equilíbrio foi avaliada segundo os modelos de Langmuir e de Freundlich. O modelo de Langmuir é descrito pela equação (3):

$$q_{eq} = \frac{Q k_L C_{eq}}{(1 + k_L C_{eq})} \quad (3)$$

Sendo:

$q_{eq}$  = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), no equilíbrio

$C_{eq}$  = concentração de equilíbrio da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$Q$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_L$  = constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) relacionada à constante de equilíbrio químico (Liu, 2005)

A equação (3) pode ser rearranjada e representada pela sua expressão linear (4) e as constantes de capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ) e de Langmuir ( $k_L$ ) determinadas pelo coeficiente angular e coeficiente linear da reta, respectivamente.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Qk_L} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (4)$$

O modelo de Freundlich é representado pela equação (5):

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

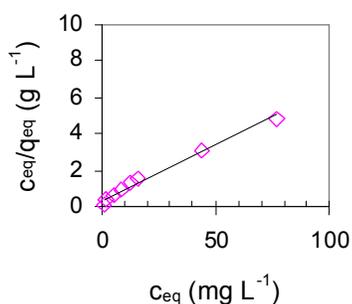
Sendo:

$k_F$  = constante de Freundlich  $[(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}]$  que está relacionada à capacidade de adsorção  
 $1/n$  = intensidade de adsorção relacionada à energia de adsorção. Se  $1/n$  é menor que 1, a adsorção é considerada favorável.

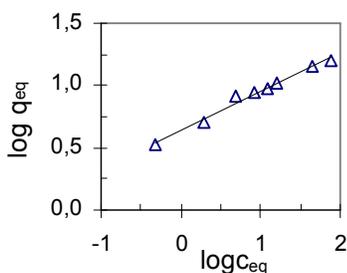
Da mesma forma que o modelo de Langmuir, a equação de Freundlich pode ser rearranjada e representada pela expressão linear (6) para determinar os valores das constantes  $k_F$  e  $1/n$ .

$$\log q_{\text{eq}} = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (6)$$

As curvas das expressões lineares dos modelos foram aplicadas à isoterma de equilíbrio e estão ilustradas nas Figuras 5 e 6. Os valores dos parâmetros foram determinados a partir delas e estão descritos na Tabela 1.



**Figura 5** - Isotherma linear de Langmuir para a adsorção de Reativo Laranja 16 na quitosana magnética. Dose de adsorvente =  $10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figura 6** – Isotherma linear de Freundlich para a adsorção de Reativo Laranja 16 na quitosana magnética. Dose de adsorvente =  $10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .

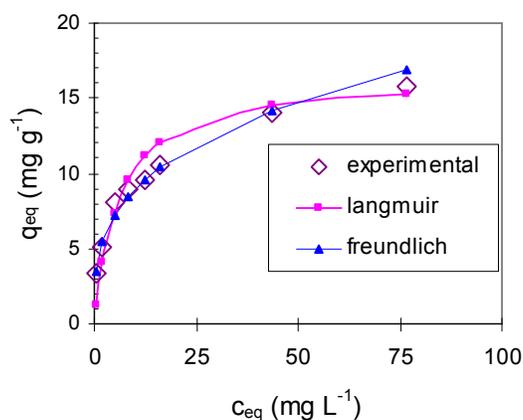
**Tabela 1** – Valores dos parâmetros dos modelos de isoterma de equilíbrio Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção de Reativo Laranja 16 pelo biossorvente de quitosana magnética.

Langmuir			Freundlich		
$r^2$	$Q (\text{mg g}^{-1})$	$k_L (\text{L mg}^{-1})$	$r^2$	$1/n$	$k_F (\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
0,991	16,5	0,169	0,983	0,311	4,390

Encontraram-se valores altos de coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ) das retas e muito próximos entre si indicando uma boa aproximação dos dois modelos para descrever a isoterma de adsorção. Os parâmetros da Tabela 1 foram substituídos nas equações dos modelos e estes estão ilustrados na Figura 7 para uma comparação com a isoterma experimental. Observa-se que o modelo de Freundlich descreve melhor os dados experimentais para concentrações do corante, em equilíbrio, menores do que  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . A curva de Langmuir descreve melhor acima desse valor. Este comportamento sugere que a biossorção em monocamada e superfície heterogênea coexistem no sistema estudado. A biossorção envolve mais do que um mecanismo.

Pelo modelo de Langmuir ocorre uma possível interação entre o adsorbato e o adsorvente por meio de adsorção química em superfície homogênea com formação de monocamada apresentando uma capacidade máxima de adsorção estimada em  $16,5 \text{ mg}$  de corante por  $\text{g}$  de biossorvente.

Pelo modelo de Freundlich, a biossorção ocorre em superfície heterogênea e o valor de  $1/n$  menor que 1 indicou que o processo de adsorção foi favorável.



**Figura 7** - Comparação entre a isoterma de adsorção de Reativo Laranja 16 pelo biossorvente de quitosana magnética e os modelos de Langmuir e Freundlich. Dose de adsorvente =  $10 \text{ g L}^{-1}$ ,  $26 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### Conclusões

A quitosana magnética apresentou-se como um eficiente adsorvente para o corante Reativo Laranja 16 de meio aquoso. Observou-se uma cinética de adsorção rápida atingindo o equilíbrio em 60 min com 99,9% de remoção de Reativo Laranja 16 de concentração  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Apresentou uma capacidade máxima de  $16,5 \text{ mg g}^{-1}$ , a temperatura ambiente. Apresentou uma boa resposta magnética tornando o processo de separação sólido-líquido simples, rápido e eficiente. Os resultados indicaram grande potencial do adsorvente magnético de quitosana como uma tecnologia eficaz e de baixo custo para o tratamento de efluentes têxteis contaminados com o corante Reativo Laranja 16.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

### Referências

Ambashtaa, R.D., Wattala, P.K., Singhb, S., Bahadur, D., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 267, 335–340, 2003.

Amorim, R.V.S., Souza, W., Fukushima, K., Takaki, G.M.C., *Brazilian Journal of Microbiology*, 32, 20-23, 2001.

Bradbury, D., Tucker, P.M., Elder, G.R., U.S. Patent 5 397 476, 1995.

Chan, H., Chen, M., Chuang, S., Chang, H., Wang, S., Chen, J., Hwang, S., Yuan, G., U.S. Patent 6 890 913, 2005.

Conceição, L., Pergher, S.B.C., Moro, C.C., Oliveira, L. C.A., *Química Nova*, 30, 1077-1081, 2007.

Costa Silva, H.S.R., Santos, K.S.C.R., Ferreira, E.I., *Química Nova*, 29, 776-785, 2006.

Crini, G., Badot, P., *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447, 2008.

Cullity, B.D., *Introduction to magnetic materials*, Addison Wesley Publishing Company, 1972

Dong, J., Xu, Z., Wang, F., *Applied Surface Science*, 254, 3522-3530, 2008.

Faust, S.D., Aly, O.M., *Adsorption processes for water treatment*, Butterworth Publishers, EUA, 1987.

Guaratini, C.I., Zanoni, M.V., *Química Nova*, 23, 71-78, 2000.

Guibal, E., *Separation and Purification Technology*, 38, 43-74, 2004.

Huang, C., Hu, B., *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 437-444, 2008.

Donia, A. M., Atia, A. A., Elwakeel, K. Z., *Journal of Hazardous Materials* 151, 372-379, 2008.

Kochen, R. L., Navratil, J. D., U.S. Patent 5.595.666, 1997.

Leun, D., Sengupta, A. K., *Environmental Science Technology*, 34, 3276-3282, 2000.

Liu, Y., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 274, 34-36, 2006.

Ngomsik, A., Bee, A., Draye, M., Cote, G., Cabuil, V., *Comptes Rendus Chimie*, 8, 963-970, 2005.

Oliveira, L.C.A., Petkowicz, D.I., Smaniotto, A., Pergher, S.B.C., *Water Research*, 38, 3699-3704, 2004.

Safarik, I., Safarikova, M., *China Particuology* 5, 19-25, 2007.

Shaibu, B.S., Reddy, M.L.P., Bhattacharyya, A., Manchanda, V. K., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301, 312-318, 2006.

Yamaura, M., Camilo, R.L., Sampaio, L.C., Macedo, M.A., M. Nakamura, Toma, H.E., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279, 210-217, 2004b.

Yamaura, M., Costa, C.H., Yamamura, A.G.P., in the Proceedings of 2007 International Nuclear Atlantic Conference-*INAC2007*, Santos, CDROM, 2007.

Yamaura, M., Fungaro, D.A., Carvalho, T.E.M., in 7<sup>o</sup> Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 25 a 27 de julho de 2008 (a ser apresentado), Campina Grande, 2008.

Yamaura, M., Silva, L. P., Souza, L. Z., Monteiro, R. A., in the Proceedings of 2005 International Nuclear Atlantic Conference-*INAC2005*, Santos, CDROM, 2005.

Yamaura, M., Souza, A.P.G., Hamaguchi, M., Camilo, R.L.C., BR, PI 0403075-3, 2004a.

Yang, N., Zhu, S., Zhang, D., Xu, S., *Materials Letters*, 62, 645-647, 2008.

Yen, S.S., Rembaum, A., Landel, R.F.L., U.S. Patent 4.285.819, 1981.

Zhao, X., Shi, Y., Wang, T., Cai, Y., Jiang, G., *Journal of Chromatography A*, 1188, 140-147, 2008.