

## **Design de experimento no estudo comparativo de adsorção de corante sintético em quitosana e em carvão ativado comercial**

### **Design of experiment in the comparative study of synthetic dye adsorption on chitosan and on commercial activated carbon**

DOI:10.34117/bjdv8n4-400

Recebimento dos originais: 21/02/2022

Aceitação para publicação: 31/03/2022

#### **Dayane Caroline Tenório e Silva**

Bacharela em Engenharia Química (UFPE)

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Avenida Prof. Artur de Sá, s/n, CEP 50740-590, Cidade Universitária – Recife PE

E-mail: dayane.caroline@ufpe.br

#### **Michael Lopes Mendes da Silva**

Graduando em Engenharia Química (UFPE)

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Avenida Prof. Artur de Sá, s/n, CEP 50740-590, Cidade Universitária – Recife PE

E-mail: michael.lopes@ufpe.br

#### **Eliane Bezerra de Moraes Medeiros**

Doutora em Engenharia Química (INPL/Nancy-França)

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Avenida Prof. Artur de Sá, s/n, CEP 50740-590, Cidade Universitária – Recife PE

E-mail: eliane.medeiros@ufpe.br

#### **Nelson Medeiros de Lima Filho**

Doutor em Engenharia Química (INPL/Nancy-França)

Instituição: Universidade Federal de Pernambuco

Endereço: Avenida Prof. Artur de Sá, s/n, CEP 50740-590, Cidade Universitária – Recife PE

E-mail: nelson.limafo@ufpe.br

#### **RESUMO**

Neste trabalho experimental, foi realizado um estudo comparativo da adsorção de corante Remazol Brilliant Blue R (RB) em quitosana e carvão ativado como adsorventes, e avaliação da cinética de adsorção do corante RB em quitosana, segundo os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Resultados mostraram que, dependendo das condições experimentais, a quitosana mostrou capacidade de remoção tão altas como o carvão ativado, chegando a >99% de remoção do corante da fase aquosa. Estudo dos gráficos de Pareto e de superfície de resposta mostraram que o pH e a dosagem de adsorvente foram os parâmetros que mais influenciaram no processo de adsorção com a quitosana. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para descrever a cinética do processo adsorptivo.

**Palavras-chave:** adsorção, corante sintético, quitosana, carvão ativado, cinética.

## ABSTRACT

In this experimental work, a comparative study of the adsorption of Remazol Brilliant Blue R (RB) dye on chitosan and activated carbon as adsorbents, and evaluation of the adsorption kinetics of RB dye on chitosan according to the pseudo-first-order and pseudo-second-order models was carried out. Results showed that, depending on the experimental conditions, chitosan showed removal capacity as high as activated carbon, reaching >99% removal of the dye from the aqueous phase. Study of Pareto and response surface plots showed that pH and dosage of adsorbent were the parameters that most influenced the adsorption process with chitosan. The pseudo-second order model was the most appropriate to describe the kinetics of the adsorptive process.

**Keywords:** adsorption, synthetic dye, chitosan, activated carbon, kinetics.

## 1 INTRODUÇÃO

O impacto ambiental produzido pelo desenvolvimento industrial é um fator de preocupação, uma vez que poluentes tóxicos e recalcitrantes causam contaminação no meio ambiente, prejudicando a fauna, a flora e a saúde dos seres humanos. Os corantes orgânicos sintéticos são exemplos destes poluentes. Utilizados pelas indústrias de tecido, de papel, de couro, de plásticos, seus efluentes apresentam toxicidade e alta demanda química e bioquímica de oxigênio, sólidos suspensos e cor (Ada *et al.*, 2009; Vakili *et al.*, 2014). Dentre os corantes sintéticos, o *Remazol Brilliant Blue R (RB)*, corante da classe dos antracenos, é um composto bastante utilizado como material de partida na produção de outros corantes sintéticos, sendo um dos representantes dos organopoluentes (Ada *et al.*, 2009).

Como forma a diminuir este impacto, tratamento de remoção desses poluentes por processo adsorptivos são realizados. Dos diversos materiais avaliados como adsorventes, o carvão ativado se mostra como o mais aplicado (Cardoso *et al.*, 2011). Objetivando a busca de processos mais econômicos, com alta eficiência e ambientalmente corretos, outros materiais mostram seu potencial para aplicação, como a quitosana, um biopolímero atóxico e biodegradável (Theerakarunwong, Boontong, 2020).

Desta forma, um estudo comparativo se faz importante na otimização do processo com novos materiais adsorventes. Uma abordagem utilizada para realizar esses estudos é o Planejamento Experimental, que permite a identificação sistemática das variáveis que afetam a resposta do sistema (Korzekwa *et al.*, 2021). Dentre os métodos existentes, o planejamento de *Box-Benhken* apresenta a vantagem da dispensa de ensaios de combinações de níveis extremos (Ferreira *et al.*, 2007).

Portanto, o objetivo deste trabalho consistiu num estudo comparativo preliminar da adsorção de corante sintético, *Remazol Brilliant Blue R (RB)* (DyStar), em quitosana e em

carvão ativado comercial, como adsorventes, avaliando parâmetros como concentração inicial de corante em solução, pH e massa de adsorvente. Adicionalmente, a cinética de adsorção do corante RB em quitosana foi investigado.

## 2 METODOLOGIA

Para cada adsorvente, quitosana (Q) e carvão ativado comercial (CA), foi realizado um planejamento *Box-Behnken* (três níveis e três fatores), com 12 ensaios e triplicata do ponto central, para analisar a influência da concentração inicial do corante, pH e massa de adsorvente no processo adsorvivo, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis do estudo no planejamento fatorial.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração inicial de corante (mg.L <sup>-1</sup> )	25	62,5	100
pH	4	6,5	9
Carga de adsorvente (g.L <sup>-1</sup> )	2,7	4	5,7

Outros parâmetros foram mantidos constantes, tais quais a temperatura (28°C), a agitação (150 RPM) e o tempo de ensaio (90 minutos). Foram realizados ensaios de banho finito, os quais ao adsorvente foi adicionado 100 mL de solução de corante *Remazol Brilliant Blue R* (RB), de acordo com as concentrações determinadas pelo planejamento da Tabela 1, previamente preparadas e pH ajustado com NaOH 2,0 M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,0 M.

Foram coletadas amostras no início (t = 0) e no fim do ensaio (t = 90min). As concentrações iniciais e finais foram determinadas através da técnica de espectroscopia do UV-Vis (Espectrofotômetro Cary 50), cujo comprimento de onda de análise foi de 595 nm. A resposta obtida foi a Porcentagem de Remoção (%R), de acordo com a Equação 1.

$$\%R = \left( \frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

sendo C<sub>0</sub> e C<sub>f</sub> a concentração inicial e final de corante (mg.L<sup>-1</sup>), respectivamente.

Os resultados foram analisados de acordo com o diagrama de Pareto dos efeitos normalizados, coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) e Superfície de Resposta, com auxílio do software *Statistica*®.

Após a comparação entre as eficiências de adsorção entre a quitosana e o carvão ativado, foi avaliada a cinética de adsorção do corante RB em quitosana.

Para esta parte do estudo, em um reator de vidro foram adicionados a quitosana e 1,000 L de solução aquosa do RB. A cada tempo pré-determinado, foram coletadas amostras e estas tiveram sua concentração determinada por espectroscopia do UV-Vis, de forma análoga à primeira parte do experimento. A concentração e o pH da solução de RB, assim como a dosagem de adsorvente foram determinadas a partir da melhor condição experimental do planejamento experimental. De posse dos resultados obtidos, a capacidade adsorptiva foi calculada, de acordo com a Equação 2, e então, a modelagem matemática foi analisada de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 4).

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} \cdot V \quad (2)$$

sendo  $q$  é a quantidade de corante removida pelo adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_o$  é a concentração de corante inicial na fase líquida ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de corante após a adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (g).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_f \cdot t)] \quad (3)$$

sendo  $q_t$  a capacidade adsorptiva no tempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_e$  a capacidade adsorptiva do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $k_f$  é a constante do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo (min).

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{1 + k_s q_e t} \quad (4)$$

sendo  $q_t$  a capacidade adsorptiva no tempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_e$  a capacidade adsorptiva do adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $k_s$  é a constante do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  o tempo (min).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as porcentagens de remoção, de cada adsorvente para cada ensaio do planejamento experimental. Para a quitosana (Q) como adsorvente, a remoção de corante variou de 21 a 99%, com a melhor condição no ensaio 2. Para o carvão ativado comercial (CA), a remoção se manteve acima de 87%, em que dois resultados se mostraram acima de 100% (ensaio 1CA e 11CA), o que pode estar relacionado a erros operacionais.

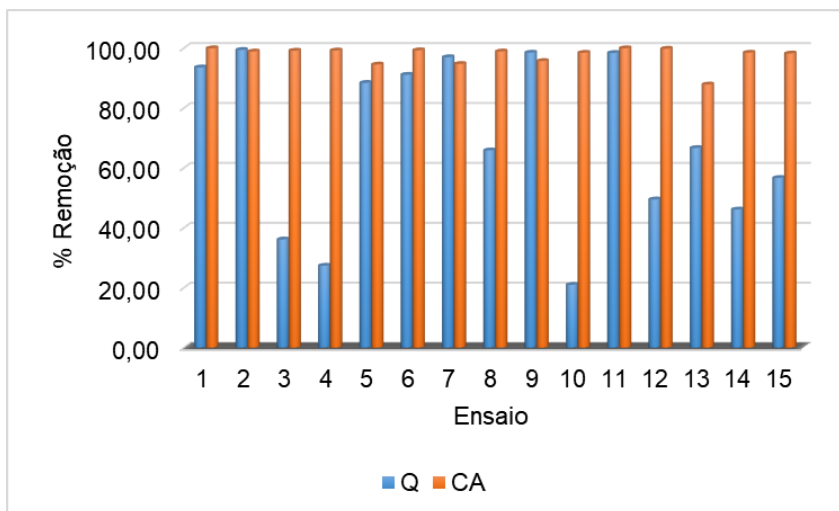
As altas porcentagens de remoção para o carvão ativado se mostra coerente com resultados já publicados na literatura (Cardoso *et al.*; 2011, Belaid *et al.*, 2013). Embora tais trabalhos tenham sido realizados numa faixa de concentração e de dosagem de carvão ativado inferior aos trabalhos no presente trabalho, os resultados aqui encontrados confirmam sua eficiência. Já para a quitosana, a remoção dependerá de alguns fatores além daqueles inerentes ao processo adsorptivo, tais como sua morfologia, seu grau de acetilação e a presença de modificadores em sua estrutura (Vakili *et al.*, 2014). Entretanto, é possível observar que os resultados aqui obtidos são promissores.

Tabela 2. Porcentagem de remoção para cada adsorvente.

Ensaio	Variáveis independentes			Variável dependente	
	C (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	M (g)	%R (Quitosana)	%R (Carvão ativado)
1	25	4	0,40	93,60	>100
2	100	4	0,40	99,44	98,92
3	25	9	0,40	36,17	99,20
4	100	9	0,40	27,40	99,26
5	25	6,5	0,27	88,44	94,56
6	100	6,5	0,27	91,15	99,31
7	25	6,5	0,53	97,02	94,76
8	100	6,5	0,53	65,89	98,93
9	62,5	4	0,27	98,52	95,74
10	62,5	9	0,27	21,01	98,49
11	62,5	4	0,53	98,43	>100
12	62,5	9	0,53	49,52	99,83
13	62,5	6,5	0,40	66,69	87,90
14	62,5	6,5	0,40	46,16	98,51
15	62,5	6,5	0,40	56,71	98,25

Ainda observando as colunas %R(Q) e %R (CA) da Tabela 2, vemos que, embora o carvão ativado mostrou uma eficiência de remoção maior na maioria das condições aqui estudadas (Figura 1), a quitosana mostrou sua potencialidade como adsorvente, revelando uma alta eficiência de remoção em algumas condições, embora estudos com outros corantes devam ser realizados. Além disso, já foi reportado na literatura a capacidade de reutilização de materiais à base de quitosana em processos adsorptivos (Rodrigues *et al.*, 2018; Theerakarunwong, Boontong, 2020). Assim, o uso da quitosana como material adsorvente poderia significar redução de custos de processos, uma vez que o precursor da quitosana, a quitina, é um material abundante (Vakili *et al.*, 2014), e também menor geração de rejeitos, devido à sua possível reutilização.

Figura 1. Comparação entre as porcentagens de remoção utilizando quitosana (Q) e carvão ativado (CA) como adsorventes.



A Figura 2(a) mostra o gráfico de Pareto para a quitosana, que revela que o pH e a massa de adsorvente na solução foram significativas no processo adsorativo do corante na quitosana. Enquanto o pH mostrou influência linear negativa, ou seja, quanto menor o pH, maior a porcentagem de remoção, a massa de adsorvente mostrou influência positiva, como também pode ser visto na superfície de resposta na Figura 2(b). O modelo obtido possui um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9507, o que reforça a boa correlação entre os valores observados e preditos pelo modelo. Esses resultados eram esperados e estão de acordo com a literatura, uma vez que o pH ideal para sua adsorção é de aproximadamente 4, e devido à sua natureza, a capacidade adsorativa do sistema aumenta com sua quantidade no sistema, até um ótimo (Theerakarunwong; Boontong, 2020).

Figura 2. (a) Gráfico de Pareto e (b) superfície de resposta para processo adsorativo de corante RB em quitosana

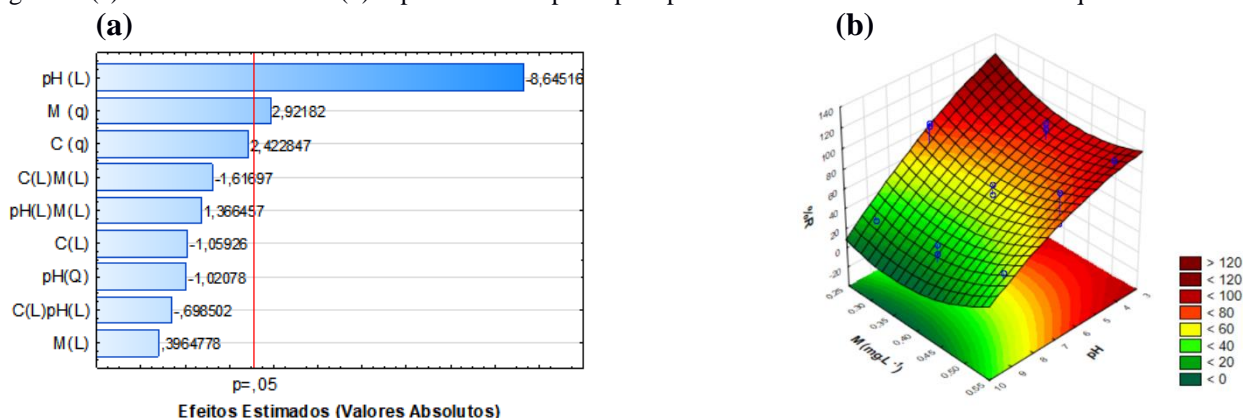
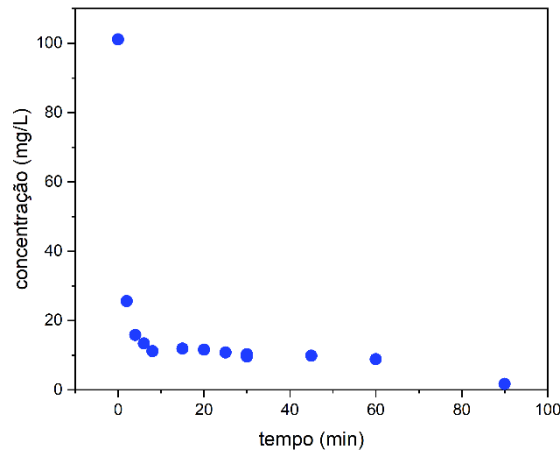




Figura 4. Concentração de corante RB na fase líquida em função do tempo.



Os dados experimentais foram utilizados para modelagem de acordo com os modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 4). O resultado da modelagem se encontra na Figura 5 e na Tabela 3. Observamos que ambos os modelos se adequam bem aos dados experimentais. Entretanto, ao observar os parâmetros  $R^2$  e  $\chi^2$  dos modelos (Tabela 3), verificamos que o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado dentre ambos para descrever o processo adsorptivo, o que traduz numa adsorção controlada pela quimissorção (Ada *et al.*, 2009).

Figura 5. Ajuste não-linear aos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) dos dados experimentais.

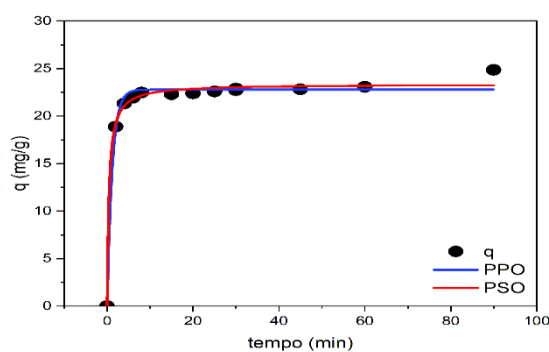


Tabela 3. Parâmetros para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para remoção de RB em quitosana ( $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4$ ).

Modelo	K	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}) \pm \sigma$	$R^2$	$\chi^2$
PPO	$0,8400 \pm 0,0870$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$22,78 \pm 0,23$	0,9865	0,5416
PSO	$0,098 \pm 0,0244$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$23,37 \pm 0,24$	0,9996	0,3235



#### 4 CONCLUSÃO

O planejamento experimental se mostrou uma ferramenta prática e importante na condução do trabalho, se mostrando uma ferramenta poderosa na condução do estudo comparativo. A partir dos dados obtidos, foi possível concluir que ao utilizar a quitosana como material adsorvente para remoção do corante sintético *Remazol Brilliant Blue R*, dependendo das condições do processo, foi possível obter eficiência semelhante ao desempenho do carvão ativado como adsorvente, cuja eficiência já é bastante conhecida na literatura. Foi observado que para a quitosana como adsorvente, o pH e a dosagem de adsorvente são os parâmetros que mais influenciam o processo, na faixa estudada. Os resultados do estudo cinético mostraram que a adsorção segue um modelo de pseudo-segunda ordem. Assim, a quitosana se mostra uma boa alternativa para futuras aplicações como adsorvente de corantes sintético em larga escala.

## REFERÊNCIAS

ADA K, ERGENE A, TAN S, YALÇIN E. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Journal of Hazardous Materials*, v 165, p. 637-644, 2009.

BELAID KD, KACHA S, KAMECHE M, DERRICHE Z. Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v 1, p. 496-503, 2013.

CARDOSO NF, PINTO RB, LIMA EC, CALVETE T, AMAVISCA CV, ROYER B, CUNHA ML, FERNANDES THM, PINTO IS. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, v. 269, n. 1-3, p. 92-103, 2011.

FERREIRA SLC, BRUNS RE, FERREIRA HS, MATOS GD, DAVID JM, BRANDÃO GC, SILVA EGP, PORTUGAL LA, REIS PS, SOUZA AS, SANTOS WNL. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, v 97, 179-186, 2007.

KORZEKWA J, FAL M, GADEK-MOSZCZAK A. DOE application for analysis of tribological properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/IF-WS<sub>2</sub> surface layers. *Open Engineering*, v. 11, n. 1, p. 171-181, 2021.

RODRIGUES DAS, MOURA JM, DOTTO GL, CADAVAL Jr TRS, PINTO LAA. Preparation, Characterization and Dye Adsorption/Reuse of Chitosan-Vanadate Films. *Journal of Polymers and the Environment*. v. 26, n. 7, p. 2917-2924, 2018.

THEERAKARUNWONG CD, BOONTONG D. Removal and recyclable chitosan nanowires: Application to water soluble dyes. *Results in Chemistry*, 2, p. 100024, 2020.

VAKILI M, RAFATULLAH M, SALAMATINIA B, ABDULLAH AZ, IBRAHIM MH, TAN KB, GHOLAMI Z, AMOUZGAR P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers*, v 113, p.115-130, 2014.