



## ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM TECIDO DE ALGODÃO FUNCIONALIZADO

### STUDY OF METHYLENE BLUE ADSORPTION ONTO FUNZIONALIZED COTTON FABRIC

Edson Castro dos Santos Junior<sup>1</sup>, André Luiz Tessaro<sup>2</sup>,  
Fabio Alexandre Pereira Scacchetti<sup>3</sup>, Rafael Block Samulewski<sup>4</sup>

#### RESUMO

O algodão é a fibra têxtil natural mais utilizada no mundo e o acabamento com moléculas funcionais agregam valor ao produto final. A fim de aumentar a interação do tecido com moléculas antimicrobianas, este estudo teve como objetivo estudar a adsorção em tecido de algodão carboxilado utilizando corante azul de metileno e comparar os resultados obtidos em experimentos de cinética e termodinâmica com o tecido sem modificação. Os resultados cinéticos mostraram que a carboxilação do tecido leva a diminuição da energia de ativação do sistema, favorecendo a interação do corante com o tecido. Os dados termodinâmicos mostraram boa adequação das isotermas de adsorção ao modelo de SIPs, apresentando maiores valores de capacidade de adsorção para tecido carboxilado. Também se observou uma contribuição entrópica maior para a adsorção após a modificação. Assim, é possível demonstrar que a reação e carboxilação é uma via válida como modificação de tecido para aumentar a interação e favorecer a funcionalização.

**PALAVRAS-CHAVE:** Algodão. Azul de metileno. Carboxilação.

#### ABSTRACT

Cotton is the most used natural textile fiber in the world and finishing with functional molecules enhances value to the final product. To increase the fabric's interaction with antimicrobial molecules, this study designed to study the methylene blue dye adsorption on carboxylated cotton fabric and compare the kinetic and thermodynamic experiments results with the fabric without modification. Kinetic results showed that carboxylation primes to a decrease the system's activation energy, favoring the interaction of the dye with the fabric. Thermodynamic data showed good adequacy of the adsorption isotherms to the SIPs model, presenting higher adsorption capacity values for carboxylated tissue. A greater entropic contribution to adsorption after modification was also observed. Thus, it is possible to demonstrate that the carboxylation reaction is a valid pathway for tissue modification to increase interaction and favor functionalization.

**KEYWORDS:** Cotton. Methylene blue. Carboxylation.

<sup>1</sup> Bolsista da FUNTEF-PR - Fundação de Apoio à Educação, Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: edsonjunior.2019@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 3043212454983716.

<sup>2</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química/Coordenação de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: andreteessaro@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7041730332413143.

<sup>3</sup> Docente no Curso de Engenharia Têxtil/Coordenação de Engenharia Têxtil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: fabioscacchetti@utfpr.edu.br. ID Lattes: 9257961917837785.

<sup>4</sup> Docente no Curso de Licenciatura em Química/Coordenação de Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: samulewski@utfpr.edu.br. ID Lattes: 1426872141867092



## INTRODUÇÃO

O algodão é tratado como a fibra têxtil mais consumida no mundo (LAMAS, 2021). É usado para fins têxteis há mais de 5.000 anos (ABAPA, 2018) porém sua aplicação não se resume somente para a produção de tecido. O tecido de algodão tem características benéficas como conforto, suavidade, boa respirabilidade e alto poder de adsorção (ABAPA, 2018). O Brasil está entre os quintos maiores países a produzir e o segundo a exportar esta fibra natural (LAMAS, 2021).

Por estas características, o algodão também pode ajudar na proliferação de microrganismo, o que leva possibilidade de inserção de compostos antimicrobianos como, por exemplo, a MOF HKUST-1 (COSTA, 2021). A fim de aumentar a interação destes agentes antimicrobianos com o algodão, pode-se adicionar grupos funcionais mais reativos à superfície do algodão por reações química como a carboxilação. A fim de aprimorar o entendimento da adsorção no algodão e quais seriam os resultados após a reação de carboxilação, este projeto utilizou o corante azul de metileno como molécula modelo de adsorvato. Desta forma, é possível observar se a inserção de grupos funcionais no tecido de algodão pode levar a uma maior interação entre o tecido e a molécula com propriedades antimicrobianas. Ao utilizar o corante azul de metileno, pode-se entender a físico-química envolvida no processo de adsorção e utilizar os resultados como parâmetros modelo para a adição de outras moléculas que possam funcionalizar o tecido de alguma forma.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é comparar se tecidos de algodão modificado tem resultados mais satisfatórios que um tecido de algodão normal analisando a adsorção dos mesmos em corante de azul de metileno com diferentes concentrações e temperaturas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O tecido utilizado neste projeto foi 100% algodão com gramatura de  $210 \pm 5$  g m<sup>-2</sup>. Os tecidos de algodão foram previamente lavados com detergente neutro, enxaguados e secos em local seco e arejado. Após secos, foram cortados em pequenos pedaços com massa final de  $0,020 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ . Para a reação de carboxilação da fibra do algodão continuou-se em uso a metodologia descrita por Daul e colaboradores (1952). As amostras de algodão foram embebidas em solução aquosa de ácido monocloroacético com concentração de 15% (m:v) por 5 minutos, em seguida foram rapidamente realocadas em solução aquosa de hidróxido de sódio 40% (m:v) em temperatura de aproximadamente 70°C por 45 segundos. Após este tempo, foram banhadas com solução alcoólica de ácido acético, lavadas com etanol absoluto, água corrente e posteriormente secas à sombra.

Os estudos cinéticos foram realizados utilizando concentração fixa de azul de metileno e variação do tempo de reação entre 0 e 90 minutos em três temperaturas distintas. Foram utilizados tubos com amostras de tecido de 0,020 g (Normal e Carboxilado) e 2 mL de solução de azul de metileno. O gradiente de tempo de amostragem foi de 5 minutos e foram realizados experimentos em triplicata para cada valor de tempos. Os valores de absorvância foram mensurados utilizando o espectrofotômetro Cary 60 do Laboratório Multiusuário de Apucarana (LAMAP). A partir dos dados de cinética foi possível mensurar o tempo de equilíbrio do sistema e, a partir



dele, foram realizados os experimentos de construção das isotermas de adsorção. Estes experimentos foram realizados utilizando mesma razão massa de tecido e volume da solução, contudo a concentração de azul de metileno foi variada. Os valores obtidos foram submetidos a modelagem matemática por regressão não linear utilizando modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e Difusão intrapartículas. Os modelos termodinâmicos das isotermas utilizados foram Freundlich, Langmuir e SIPs (SCREMIN, 2015).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Cinética de Adsorção

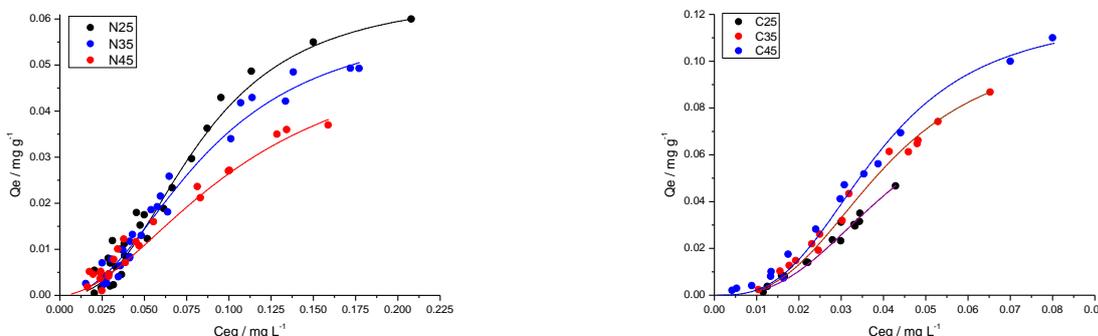
Estudos cinéticos de adsorção mostraram melhores ajustes ( $R^2$ ) Pseudo Segunda Ordem (PSO), embora apresente valores de ajuste próximos para os modelos de Pseudo Primeira Ordem e Elovich em alguns casos. Isto representa um indicativo que possa estar ocorrendo interação química, pois o modelo prevê formação de ligação entre a molécula e o adsorvente. Para o sistema em tecido normal observa-se que há diminuição da adsorção com a temperatura, efeito inverso quando o tecido é carboxilado. Também se nota que a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) aumenta quando há carboxilação, indicando que a carboxilação favorece a interação da molécula com o tecido.

Usando os dados de constante de velocidade do modelo de pseudosegunda ordem em diferentes temperaturas e a equação de Arrhenius foi possível calcular os valores de energia de ativação com boa correlação linear ( $R^2=0,9926$  para o tecido normal e  $R^2=0,9989$  para o carboxilado). Os valores de energia de ativação foram de 0,53 kJ/mol para o tecido carboxilado e 1,08 kJ/mol para o tecido normal, indicando que há diminuição da energia de ativação necessária para ocorrer o fenômeno de adsorção quando ocorre a carboxilação do tecido.

### Isotermas de Adsorção

O modelo de isoterma de adsorção que melhor se adequou aos dados experimentais foi o de SIPs, indicando que em baixas concentrações há maior heterogeneidade dos sítios adsorptivos enquanto em altas concentrações preferencialmente há formação de monocamada. (ILLI, 2016) Assim como nos experimentos de cinética, o tecido normal apresenta diminuição da capacidade com o aumento da temperatura enquanto o tecido modificado apresenta o inverso. Os valores de capacidade máxima de adsorção do modelo SIPs são muito parecidos com os apresentados nos dados cinéticos, o que indica uma boa concordância dos dados experimentais. As Tabelas 1 apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos calculados para cada modelo utilizando regressão não linear. As isotermas de adsorção e a linha obtida através da modelagem não linear podem ser visualizadas na Figura 1.

Figura 1 – Isotermas de adsorção de corante azul de metileno em tecido de algodão normal (esquerda) e tecido carboxilado (direita) em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria Própria (2023)

Tabela 1 - Resultados dos parâmetros termodinâmicos para os diferentes modelos de isotermas

MODELO		Temperatura / °C					
		Tecido normal			Tecido carboxilado		
		25	35	45	25	35	45
Langmuir	$K_L$	0,2106	0,0923	0,0203	7,77E-4	5,70E-4	9,31E-4
	$Q_{max}$	1,6030	3,4275	12,660	11,390	21,82	14,88
	$R^2$	0,8885	0,9267	0,9600	0,8165	0,9095	0,9057
Freundlich	$K_F$	0,3732	0,3487	0,2891	13,65	3,756	2,002
	$N$	0,9523	0,9519	0,9504	0,5583	0,7432	0,8885
	$R^2$	0,8903	0,9285	0,9618	0,9704	0,9625	0,9663
SIPs	$K_L$	12,24	11,65	9,43	21,34	22,55	24,35
	$Q_{max}$	0,065	0,061	0,056	0,1036	0,1139	0,1368
	$n$	0,389	0,410	0,531	0,4005	0,4143	0,4463
	$R^2$	0,9706	0,9796	0,9769	0,9751	0,9883	0,9944

Fonte: Autoria Própria (2023).

Para o tecido normal a constante de adsorção ( $K$ ) diminui com a temperatura e o contrário ocorre no tecido modificado, assim como demonstram os dados de cinética. Isso ocorre para os parâmetros de capacidade máxima de adsorção, cujos resultados demonstram que a carboxilação aumenta a capacidade de adsorção do tecido. Com relação ao Fator de Heterogeneidade ( $n$ ) não apresenta grande alteração, indicando que a superfície do algodão apresenta pouca modificação com a temperatura.

Usando as isotermas e plotando os dados  $C_{eq}/Q_e$  vs  $Q_e$ , extrapolando a reta para o eixo y é possível calcular a constante de equilíbrio  $K_{eq}$  para cada situação (Tabela 2). Com a constante de equilíbrio pode-se calcular os valores da variação da Energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) para cada temperatura. Para todos os casos a adsorção é espontânea, pois em todos os sinais da energia são negativos. Usando os valores de temperatura e energia de Gibbs pode-se calcular os valores da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) através da linearização da equação de Gibbs (Equação de Vant's Hoff Eq. (1)).

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (1) \text{ onde } R \text{ é a constante universal dos gases.}$$

Com os resultados de  $K_{eq}$  podemos garantir que há uma boa concordância dos experimentos com a literatura comprovando com valores de  $R^2$  que ficaram bem próximos a 1.

No caso do tecido normal, a espontaneidade da reação ocorre em função da entalpia reacional, pois o processo é exotérmico. Em contrapartida, para o carboxilado há maior contribuição da entropia na adsorção, pois o processo é endotérmico, justificando o aumento da adsorção em função da temperatura. É presumível que a reação de carboxilação altere os sítios de adsorção e aumente a desordem do sistema após a adsorção do corante, mostrando que a carboxilação traz uma vantagem no qual é possível aumentar a capacidade de adsorção de tecido alterando a superfície dele.

**Tabela 2 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir dos dados obtidos de modelagem não linear utilizando o modelo de SIPs**

	Temperatura / °C					
	Tecido Normal			Tecido Carboxilado		
	25	35	45	25	35	45
$K_{eq}$	8,95	6,43	5,59	15,60	16,49	17,78
$\Delta G /$ kJ mol <sup>-1</sup>	-5,43	-4,77	-4,55	-6,81	-7,18	-7,61
$\Delta H /$ kJ mol <sup>-1</sup>		-18,52			+5,168	
$\Delta S /$ kJ mol <sup>-1</sup>		-44,15			+40,15	
$R^2$		0,9880			0,9960	

Fonte: Autoria Própria (2023).

A inserção da MOF faz parte de um projeto maior. Contudo, como a MOF é difícil de quantificar em função da solubilidade, foi realizado estudo com azul de metileno, sem se importar com possíveis semelhanças estruturais apenas para facilitar a quantificação, e não para servir de modelo de adsorção. Utilizando esta molécula, justificada pela facilidade de aquisição e quantificação, espera-se que o trabalho demonstre que a reação de carboxilação melhora, de alguma forma, a interação do tecido com qualquer molécula que apresente grupos funcionais que possibilitem interações mais fortes do que com as próprias hidroxilas livres do algodão. Neste estudo, faz-se necessário observar se os parâmetros termodinâmicos são alterados, e de que forma eles são alterados, após a reação de carboxilação do tecido. Dependendo da quantidade de grupamentos carboxila podem ocorrer reações cruzadas entre os grupos COOH e a própria estrutura do tecido. A MOF apresenta poucos grupos livres para interação com o tecido e acredita-se que, quando ocorre, seja através da interação com átomos de cobre que não estão ligados com o ácido tímico. Neste sentido, como o grupo carboxílico é mais coordenante que o grupo hidroxila do algodão, estima-se que haja melhor coordenação. Outros trabalhos anteriores já comprovaram uma maior interação com o tecido modificado, mas nenhuma técnica espectroscópica disponível conseguiu visualizar a interação em função da baixa sensibilidade e do excesso de grupos funcionais do algodão.



## CONCLUSÃO

A partir dos estudos e investigações experimentais, é possível afirmar que um tecido modificado através da reação de carboxilação apresenta melhoras na adsorção em função da alteração na superfície do material. Os dados cinéticos apresentaram boa concordância com os dados termodinâmicos, mostrando que a capacidade de adsorção é alterada com a funcionalização do tecido. A reação de carboxilação diminui a energia de ativação do sistema tecido:corante e aumenta a capacidade de adsorção. Embora as moléculas do corante e do HKUST-1 sejam diferentes quimicamente, este estudo demonstra que a carboxilação do tecido pode ser uma via interessante para melhorar a interação do tecido de algodão com moléculas que possam funcionalizar o tecido, desde a pigmentação até a inserção de antimicrobianos.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FUNTEF-PR - Fundação de Apoio à Educação, Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo suporte financeiro (bolsa).

Agradecemos ao LAMAP da UTFPR Câmpus Apucarana pela disponibilização do espectrofotômetro Cary-60.

## REFERENCIAS

[1] DA COSTA, Braian Lobo. **Síntese de HKUST-1 em tecido de algodão e análise da alteração das propriedades mecânicas e químicas**. 2021. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Têxtil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2021.

[2] DAUL, George C.; REINHARDT, Robert M.; REID, J. David. Studies on the partial carboxymethylation of cotton. **Textile Research Journal**, v. 22, n. 12, p. 787-792, 1952. <https://doi.org/10.1177/004051755202201204>.

[3] GARÇÃO, M. I. L., Tessaro, A. L., & Gracetto, A. C. (2021). **Estudos de adsorção de azul de metileno em algodão / Methylene blue adsorption studies on cotton**. *Brazilian Journal of Development*, 7(2), 16499–16507. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n2-327>.

[4] ILLI, JÚLIA CAROLINA, FERIS, Liliana Amaral; **Utilização de rejeito de carvão mineral modificado com HDTMA-Br como sólido solvente no tratamento de águas contaminadas com nitrato**. LUME, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/157754>. Acesso em: 17 set. 2023.

[5] LAMAS, Fernando M.; **Artigo - O mercado global do algodão - efeitos da pandemia decorrente do novo coronavírus**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/51799538/artigo---o->

**XIII Seminário de Extensão e Inovação  
XXVIII Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UTFPR**

Ciência e Tecnologia na era da Inteligência Artificial: Desdobramentos no Ensino Pesquisa e Extensão  
20 a 23 de novembro de 2023 - *Campus Ponta Grossa, PR*



**SEI-SICITE**  
2023



mercado-global-do-algodao---efeitos-da-pandemia-decorrente-do-novo-coronavirus. Acesso em:  
17 set. 2023.

[6] SCREMIN, Lucas B.; **Adsorção de corantes têxteis aniônicos e catiônicos em resíduos do processamento de fios de algodão modificados quimicamente.** 107f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.