

ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE Cr(VI) EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA PELO MÉTODO RADIOQUÍMICO

Levi S. Rodrigues¹, Mitiko Yamaura¹, Ruth L. Camilo¹ e Fernando J. G. Landgraf²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
lsrodri@ipen.br

² Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)
Av. Prof. Almeida Prado 532
05508-901 São Paulo, SP
landgraf@ipt.br

RESUMO

O tratamento de rejeitos aquosos industriais contendo metais tóxicos pode ser realizado por diversos processos tradicionais. No entanto, tais processos, em sua maioria, geram grandes quantidades de rejeito ou são dispendiosos e não atendem aos regulamentos atuais de controle ambiental. Processos alternativos e mais eficientes que os convencionais estão sendo investigados intensamente, entre eles a adsorção. A biossorção de metais já é bastante conhecida e seus mecanismos têm sido intensamente estudados. A quitosana é um adsorvente eficiente. Por isso, estudou-se a eficiência e o mecanismo de retenção de íons Cr(VI) em partículas magnéticas obtidas pela técnica de reticulação em suspensão. Essas partículas apresentaram forma arredondada, um elevado grau de porosidade, baixa magnetização de saturação e baixa porcentagem de absorção de umidade. O processo de retenção de Cr(VI) nas partículas magnéticas de quitosana segue um mecanismo de segunda ordem, sugerindo adsorção química.

1. INTRODUÇÃO

Os processos convencionais, em sua grande maioria, são dispendiosos, pouco seletivos e não atendem aos atuais padrões de qualidade ambiental [1, 2]. Tais inconvenientes propiciaram a busca de novos processos mais eficientes e econômicos, como a biossorção [3]. A biossorção de metais depende fortemente do biossorvente, sendo necessária a identificação dos grupos funcionais envolvidos no processo [4]. A capacidade de retenção de íons metálicos nas formas aniônica e catiônica apresentada pela quitosana [poli(1,4-β-D-glucosamina)] faz desse material biológico um candidato em potencial para uso em colunas de troca iônica ou em outros métodos de adsorção. A quitosana é derivada da desacetilação da quitina, presente no exoesqueleto de crustáceos marinhos, algas e fungos, é um subproduto da indústria pesqueira, sendo um material barato e reciclável. Com base nas inúmeras aplicações deste biopolímero, foram realizados alguns estudos sobre a cinética de adsorção de Cr(VI) em partículas magnéticas de quitosana (QM), usando o ⁵¹Cr como traçador. A cinética de adsorção fornece uma profunda compreensão do mecanismo das reações de adsorção, sendo um fator importante para o desenvolvimento de um projeto adequado para o tratamento de rejeitos aquosos oriundos das indústrias químicas e nucleares [5].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção do Adsorvente

As partículas magnéticas de quitosana (QM) foram obtidas a partir do gotejamento de 100 mL de uma suspensão aquosa, contendo 4 g de quitosana comercial de massa molar média (Aldrich), 0,1g de Tween-80 (Merck) e 1 g de Fe_3O_4 dissolvidos em ácido acético (Merck) a 5%, em uma mistura de isoparafina e éter de petróleo (Carlo Erba) (35/25%, v/v) mantida sob agitação mecânica a 2500 rpm [6]. Após 10 minutos de agitação, foi adicionado 1mL de glutaraldeído (Aldrich) a 25%, mantendo-se a emulsão agitada por um período adicional de 2 horas. As partículas magnéticas foram separadas por filtração em funil de vidro sinterizado, lavadas com etanol, secadas em estufa a 60°C por 12 horas, pulverizadas em almofariz de ágata e passadas em peneira de 125 μm .

2.2. Caracterização do Adsorvente

O grau médio de desacetilação (GD) da quitosana empregada na síntese das partículas magnéticas foi determinado por titulação condutimétrica em um condutivímetro Quimis [7]. A caracterização dessas partículas foi efetuada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Phillips, em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) IPT-USP e em um espectrofotômetro FT-IR Nicolet Protege 460. A porcentagem de absorção de água foi determinada a partir da observação da altura das partículas magnéticas (30 mg) em um tubo de vidro de 3 mm de diâmetro por 50 mm de altura, antes e após a adição de água destilada [6].

$$\% \text{ absorção} = 100 [(h_t - h_0)/h_0] \quad (1)$$

onde h_0 e h_t (mm) são as alturas das partículas magnéticas contidas no tubo antes da adição de água e após um tempo t .

2.3. Estudos Cinéticos

Os experimentos foram realizados em frascos de vidro com 20 mL de capacidade, contendo 5 mL de uma solução aquosa de Cr(VI) (100 mg/L) obtida a partir da dissolução de 50 μL de ^{51}Cr radioativo (IPEN-CNEN/SP) e 56,6 mg de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (MERCK) em água destilada (pH 5) até o volume de 200 mL. As contagens das atividades das alíquotas (1 mL) dos sobrenadantes, após contato e separação magnética das partículas de quitosana, foram realizadas em um detector gama de NaI(Tl) Ortec.

2.3.1. Dose de adsorvente

Diferentes quantidades de adsorvente no intervalo de 5 a 50 mg foram mantidas por 30 minutos, sob agitação em um agitador mecânico DONNER AD8850, para a determinação da porcentagem de retenção e da capacidade de adsorção (mg/g), utilizando as seguintes equações:

$$\% \text{ de retenção} = 100 (\text{contagem inicial} - \text{contagem no equilíbrio}/\text{contagem inicial}) \quad (2)$$

$$q_t = C_0 (\text{contagem inicial} - \text{contagem em } t) / (\text{contagem inicial} \times m) \quad (3)$$

onde q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g), C_0 é a concentração inicial de Cr(VI) na solução inicial e m é a massa de adsorvente.

2.3.2. Tempo de contato

O efeito do tempo de contato foi estudado, à temperatura ambiente de 25°C, nos intervalos de 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960 e 1800 minutos, anotando-se o pH após o contato.

2.3.3. Modelos cinéticos aplicados a adsorção de Cr(VI) nas partículas magnéticas

Os modelos de primeira ordem de Lagergren (eq. (4)) e de segunda ordem (eq. (5)) foram usados nos estudos dos mecanismos de adsorção de Cr(VI) em QM [5].

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 / 2.303) t \quad (4)$$

$$t / q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (5)$$

onde q_e e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (mg/g), k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de primeira e de segunda ordem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Adsorvente

O grau de desacetilação da quitosana comercial usada na síntese das partículas magnéticas foi de 77%. Esse valor se encontra situado no intervalo fornecido pelo fabricante (75% < GD < 85%). A curva de titulação condutimétrica possui três ramos lineares: o primeiro representa a neutralização do ácido presente na solução, o segundo corresponde à neutralização dos grupos amino protonados da quitosana e o terceiro, ao excesso de base adicionado. Esses ramos determinam os dois pontos de inflexão correspondentes ao volume de base gasto na neutralização dos grupos amino. Então, o GD pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\%GD = 16,1 [\text{NaOH}](V_2 - V_1)/m \quad (6)$$

onde GD é o grau médio de desacetilação, V_1 é o volume de base gasto na neutralização de HCl em excesso (mL), e $(V_2 - V_1)$ é o volume de base usado na neutralização dos grupos amino protonados da quitosana (mL), $[\text{NaOH}]$ é a concentração da base (mol/L) e m é a massa da amostra de quitosana.

As QM possuem coloração avermelhada, apresentando forma granular arredondada e um elevado grau de porosidade (Fig. 1).

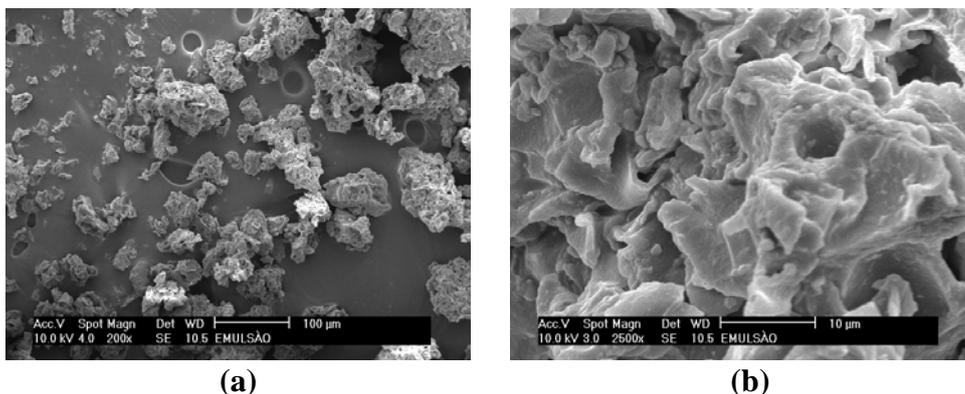


Figura 1. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das partículas magnéticas com (a) 200 x e (b) 500 x de aumento.

O valor encontrado para a magnetização de saturação das QM (1,5 emu/g) foi menor que o das partículas de ferrita de ferro (51 emu/g) usadas na síntese do material magnético (97%). A diminuição da magnetização de saturação se deve principalmente ao conteúdo de material magnético homogeneamente disperso na matriz polimérica (4 g de quitosana/1 g de ferrita). Os espectros no infravermelho da quitosana e das QM são apresentados na Fig. 2. Observa-se que as bandas de absorção da quitosana em 1590 cm^{-1} (NH_2) e em 3580 cm^{-1} (OH alcoólico) são menos intensas em QM, sugerindo interação entre esses grupos e a ferrita magnética. Em 570 cm^{-1} pode ser observada a banda característica da magnetita (Fe_3O_4).

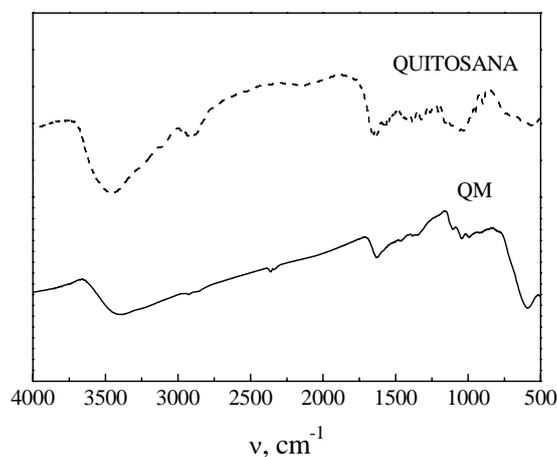


Figura 2. Espectros no infravermelho da quitosana e das partículas magnéticas de quitosana.

A área específica e a porosidade das partículas magnéticas de quitosana não puderam ser determinadas, porque essas partículas absorvem prontamente a umidade quando expostas ao ar. A porcentagem de absorção de umidade apresentada pelas partículas QM foi 30%.

3.2. Dose de Adsorvente

Os resultados experimentais do efeito da dose de quitosana na remoção de Cr(VI), a 25°C, em pH 5, são apresentados na Figura 3. A adsorção diminuiu com o aumento da dose de adsorvente, indicando que a dose de 3 g/L é suficiente para a remoção de Cr(VI) em pH 5. Embora as condições experimentais sejam diferentes, as partículas QM apresentaram uma porcentagem de remoção de íons cromo (49%) ligeiramente inferior aquela obtida por Yang e Zall [8] (53,4%), com quitosana não reticulada.

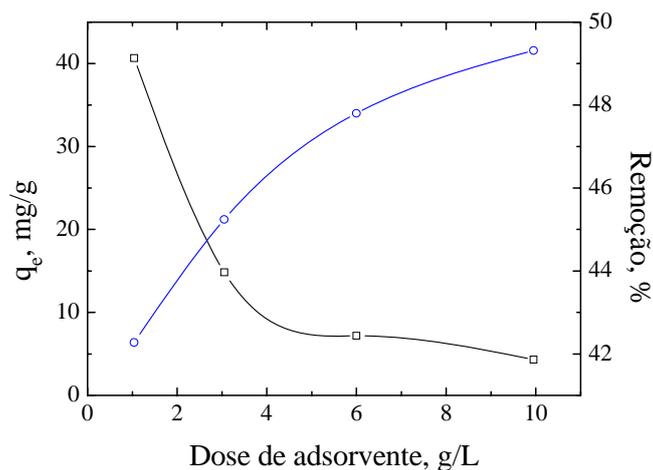


Figura 3. Efeito da dose de adsorvente na remoção de Cr(VI).

3.3. Tempo de Contato

Os resultados experimentais apresentados na Fig. 4 indicam que o equilíbrio para o Cr(VI) é atingido ao redor de 20 minutos. A adsorção aumenta rapidamente no início e se torna constante após os 20 minutos iniciais de contato entre íons Cr(VI) e as partículas QM.

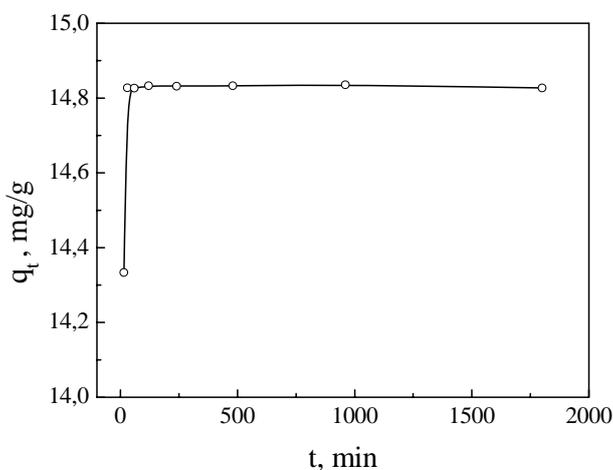


Figura 4. Efeito do tempo de contato sobre a quantidade de Cr(VI) adsorvida.

3.4. Modelos Cinéticos Aplicados a Adsorção de Cr(VI) nas Partículas Magnéticas

Os resultados experimentais ajustados ao modelo cinético de segunda ordem são apresentados na Fig. 5. Os dados cinéticos estão em acordo com o modelo cinético de segunda ordem ($R^2 = 1$), sugerindo que a etapa limitante do processo pode ser adsorção química.

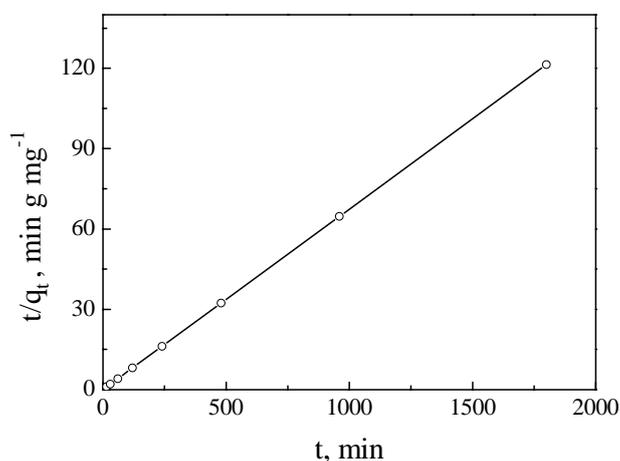


Figura 5. Teste da equação de segunda ordem para a adsorção de Cr(VI) em QM.

3. CONCLUSÃO

As partículas magnéticas de quitosana obtidas pela técnica de reticulação em suspensão apresentaram um elevado grau de porosidade, forma arredondada, baixa magnetização de saturação e baixa porcentagem de absorção de umidade. Os dados cinéticos sugerem que a retenção de Cr(VI) nas partículas QM segue um mecanismo de adsorção química.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e a RENAMI/MCT/CNPq.

REFERÊNCIAS

1. N. V. Deorkar, L. L. Tavlarides, "An adsorption process for metal recovery from acid mine waste: the Berkeley pit problem," *Environmental Progress*, **17**, pp.120-125 (1998).
2. E. Guibal, C. Milot, J. M. Tobin, "Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, pp.1454-1463 (1998).
3. E. Guibal, "Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review," *Separation and Purification Technology*, **38**, pp.43-74 (2000).
4. Y. Sag, Y. Aktay, "Mass Transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin," *Process Biochemistry*, **36**, pp.157-173 (2000).
5. Y. Sag, Y. Aktay, "Kinetics studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin and *Rhisopus arhizus*," *Biochemical Engineering Journal*, **12**, pp.143-153 (2002).

6. E. B. Denkbaz, M. Odabasi. "Chitosan microspheres and sponges: preparation and characterization," *Jornal of Applied Polymer Science*, **76**, pp.1637-1643 (1999).
7. J. E. Santos, J. P. Soares, E. R. Dockal, S. P. C. Filho, E. T. G. Cavalheiro, "Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13**, pp.242-249 (2003).
8. T. C. Yang, R. R. Zall, "Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes," *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, **23**, pp.168-172 (1984).