



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

## ADSORÇÃO DE ÍONS $Cr^{6+}$ EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA

Levi Sávio Rodrigues  
Mitiko Yamaura

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável  
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



# ADSORÇÃO DE ÍONS $\text{Cr}^{6+}$ EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE QUITOSANA

Levi Sávio Rodrigues<sup>(2)</sup>, Mitiko Yamaura<sup>(3)</sup>

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a eficiência de adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  em partículas magnéticas de quitosana, usando o Cr-51, como traçador. As soluções usadas nos experimentos foram obtidas a partir da diluição de uma solução estoque de cromato de sódio 3g/L, ajustando-se o pH em 5 com HCl 0,1 mol/L durante a diluição. As partículas são constituídas de magnetita superparamagnética, de granulometria e morfologia praticamente uniforme, incorporadas na matriz polimérica de quitosana, um derivado da desacetilação alcalina da quitina, um biopolímero barato disponível como rejeito da indústria pesqueira. A quitosana é um mucopolissacarídeo catiônico não tóxico que contém grupos amino. Esses grupos formam quelatos com diversos cátions metálicos, podendo, desta forma, removê-los dos efluentes aquosos. O ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir sugeriu que o íon  $\text{CrO}_4^{2-}$  foi adsorvido quimicamente nas partículas de quitosana. A capacidade máxima de adsorção foi praticamente igual às encontradas na literatura.

Palavras-chave: partículas magnéticas de quitosana, adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$ , efluentes industriais.

---

<sup>(2)</sup> Engenheiro Químico, Mestre em Ciências – Doutorando. Caixa Postal 11049, tel: 3816-9329, São Paulo, Brasil. E-mail [lsrodri@ipen.br](mailto:lsrodri@ipen.br).

<sup>(3)</sup> Química, Doutora em Ciências - Pesquisadora do Centro de Química e Meio Ambiente e Orientadora de Pós Graduação no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. Caixa Postal 11049, tel: 3816-9329, São Paulo, Brasil. E-mail [myamura@ipen.br](mailto:myamura@ipen.br).

## INTRODUÇÃO

A poluição causada pela descarga de efluentes industriais aquosos contendo metais tóxicos e outros poluentes no meio ambiente afeta diretamente a sociedade e a economia, por isso, foram criadas leis que estão direcionando as indústrias a adotar políticas de gerenciamento voltadas para a resolução de problemas ambientais [1].

Um dos problemas mais sérios enfrentados pela indústria é a disposição final do rejeito gerado nos processos tradicionais de tratamento. Portanto, estão sendo estudados processos alternativos mais econômicos, como a adsorção em partículas superparamagnéticas. Essas partículas podem ser revestidas por material polimérico contendo sítios ativos ou associado a agentes extratores [2]. A separação magnética possui algumas vantagens em relação as técnicas convencionais, como maior eficiência e capacidade de adsorção por causa da grande área específica das partículas magnéticas, eliminação das etapas de filtração e centrifugação, possibilidade de regeneração e reutilização das partículas magnéticas, os equipamentos de operação são simples e baratos e baixa geração ou nenhuma de rejeito secundário.

A adsorção de metais por microrganismos ou substâncias químicas deles extraídas é chamada biossorção e segue mecanismos complexos por causa do gradiente de concentração e difusão através da parede celular. Entre os vários grupos químicos que podem reter metais na biomassa, destacam-se os grupos acetamido da quitina, um biopolímero encontrado em muitas fontes naturais, sendo obtido comercialmente a partir do exoesqueleto de crustáceos, um subproduto da indústria pesqueira, e os grupos amino da quitosana, um derivado da desacetilação alcalina da quitina, cuja estrutura química é mostrada na Figura 1 [3,4].

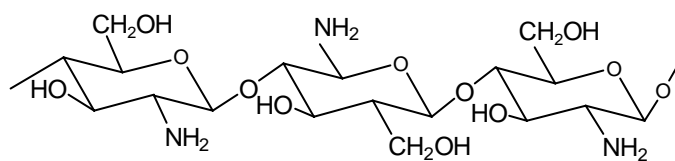


Figura 1. Estrutura química da quitosana

A quitosana pode ser usada como floculante, clarificador, espessor, fibra, filme, em coluna cromatográfica, em membrana seletiva a gás, como agente antimicrobiológico, em comida de animais, na preservação de frutas, vestimenta, cosméticos, órgãos artificiais, produtos farmacêuticos, imunização genética e terapia de doenças humanas [5,6]. Sua estrutura química permite complexação com diversos metais, principalmente, com os de transição. Embora haja consenso quanto a complexação de grupos amino com íons metálicos, o seu mecanismo ainda não foi totalmente esclarecido; supõe-se ocorrer complexação inter ou intramolecular [7]. A acessibilidade de íons à cadeia polimérica é maior em estruturas hidratadas, de baixa cristalinidade e com grande área específica. Já, a seletividade parece ser independente do tamanho e da dureza dos íons e não depende do estado físico da quitosana [3].

Os rejeitos das indústrias têxteis, de couro e de galvanoplastia são ricos em cromo. Embora a maioria dos metais se encontre dissolvidos no meio aquoso como cátions, o cromo pode ser encontrado dissolvido nas formas catiônica ou aniônica, dependendo do seu estado de oxidação ( $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{6+}$ ), sendo que o ânion  $\text{CrO}_4^{2-}$

(Cr<sup>6+</sup>) é altamente tóxico. O Cr<sup>3+</sup> também é considerado potencialmente tóxico, porque no interior das células se liga a proteínas e ácidos nucleicos [8].

Na literatura não foram encontrados trabalhos referentes à adsorção de Cr<sup>6+</sup> em partículas magnéticas de quitosana [1,3,7,8,9,10], por isso, realizou-se um estudo preliminar sobre a eficiência das partículas magnéticas de quitosana na remoção de Cr<sup>6+</sup>. Essas partículas são constituídas de magnetita superparamagnética, de granulometria e morfologia praticamente uniformes, incorporadas na matriz polimérica de quitosana.

## MATERIAL E MÉTODOS

**Preparação das partículas magnéticas de quitosana:** as partículas magnéticas de quitosana foram produzidas pela coprecipitação da magnetita in situ. Uma solução de NaOH (5 mol L<sup>-1</sup>) foi gotejada na solução aquosa contendo Fe<sup>2+</sup> (0,064 mol L<sup>-1</sup>), Fe<sup>3+</sup> (0,128 mol L<sup>-1</sup>) e quitosana (0,06% em massa) acidificada com HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) em pH 3, sob agitação vigorosa, até atingir pH 11. A mistura foi mantida em ebulição por duas horas. O precipitado magnético preto foi filtrado, lavado com água destilada e secado.

**Preparação das soluções de cromato de sódio:** uma solução estoque de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Merck) 3 g/L foi diluída nas concentrações 0,010, 0,100, 0,200, 0,500, 0,750, 1,000, 1,500 e 2,000 g/L com água destilada; ajustando-se o pH em 5 com HCl 0,1 mol/L.

**Estudo de adsorção:** os experimentos sobre adsorção de Cr<sup>6+</sup> em partículas magnéticas de quitosana (Figura 2) foram realizados utilizando-se o método em batelada (batch), à 25°C. Transferiu-se 1 mL de cada solução de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> para frascos de vidro de 50 mL previamente rotulados e adicionou-se 50 µL de Cr-51 (IPEN-CNEN/SP) com cerca de 50 mg de partículas magnéticas de quitosana. A mistura foi mantida em contato por uma hora, sob agitação mecânica. Separou-se as partículas magnéticas de quitosana com um ímã permanente e retiraram-se 500 µL do sobrenadante para a contagem das atividades das soluções de equilíbrio em um detector de NaI (TI) (Ortec, EUA), por um período de 10 minutos. Preparou-se também uma solução de referência, adicionando-se 50 µL de Cr-51 em 1 mL de água destilada.

## RESULTADOS

A Figura 2 mostra a fotomicrografia das partículas magnéticas de quitosana obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As concentrações de cromo nas soluções em equilíbrio e nas partículas magnéticas de quitosana foram obtidas a partir das equações 1 e 2.

$$[\text{Cr}^{6+}]_e = (c_e/c_{\text{ref}})[\text{Cr}^{6+}]_i \quad (1)$$

$$q_e = ([\text{Cr}^{6+}]_i - [\text{Cr}^{6+}]_e)V/m \quad (2)$$

onde  $[\text{Cr}^{6+}]_e$  é a concentração da solução de Cr<sup>6+</sup> em equilíbrio (mg/mL),  $c_e$  e  $c_{\text{ref}}$  são as contagens das atividades da solução em equilíbrio e da solução de referência,  $[\text{Cr}^{6+}]_i$  é a concentração inicial da solução de Cr<sup>6+</sup> (mg/mL),  $q_e$  é a concentração de

$\text{Cr}^{6+}$  adsorvido nas partículas magnéticas de quitosana (mg/g),  $V$  é o volume da solução contendo  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr-51}$  (mL) e  $m$  é a massa das partículas magnéticas (g).

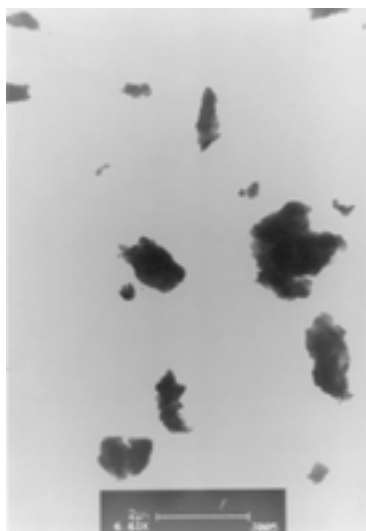


Figura 2. Fotomicrografia MET das partículas magnéticas de quitosana.

Na Figura 3 é mostrada a relação entre a quantidade de cromo adsorvido nas partículas magnéticas de quitosana e a concentração de equilíbrio à 25°C.

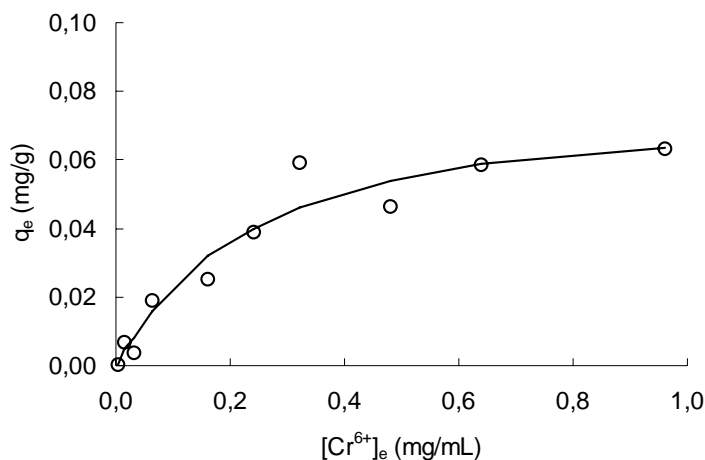


Figura 3. Adsorção do  $\text{Cr}^{6+}$  em partículas magnéticas de quitosana.

A isoterma de adsorção representa a relação entre a distribuição do adsorbato nas fases líquida e sólida e a concentração de equilíbrio. Por isso, a eficiência da adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  em partículas magnéticas de quitosana foi determinada pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich

$$q_e = \frac{bQ[\text{Cr}^{6+}]_e}{1 + b[\text{Cr}^{6+}]_e} \tag{3}$$

$$q_e = k[\text{Cr}^{6+}]_e^{1/n} \tag{4}$$

Esses modelos fornecem a expressão matemática de alguma propriedade do adsorvente e permitem conhecer melhor a natureza dos processos de adsorção.

Os gráficos do inverso de  $q_e$  em função do inverso  $[Cr^{6+}]_e$  e do  $\log q_e$  em função do  $\log [Cr^{6+}]_e$ , mostrados nas Figuras 4 e 5, representam a transformação linear das equações das isotermas de Langmuir e de Freundlich.

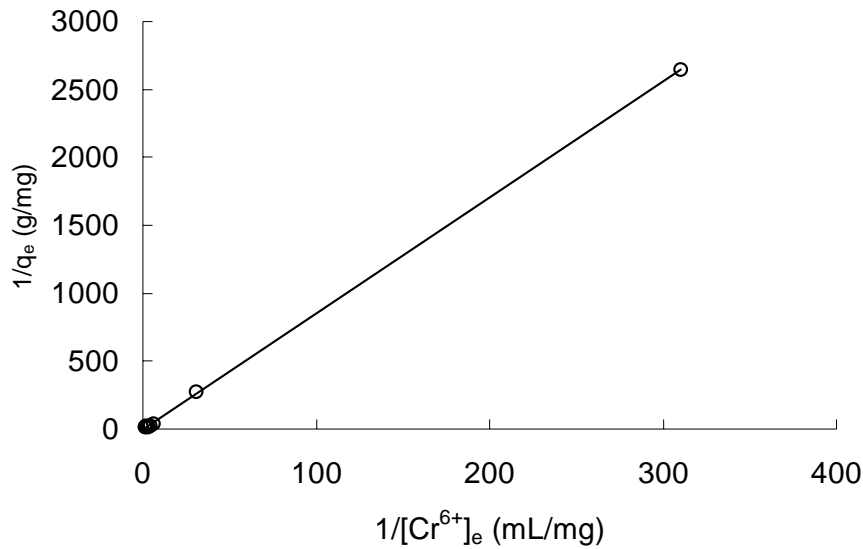


Figura 4. Isoterma de Langmuir para o  $Cr^{6+}$  em partículas magnéticas de quitosana.

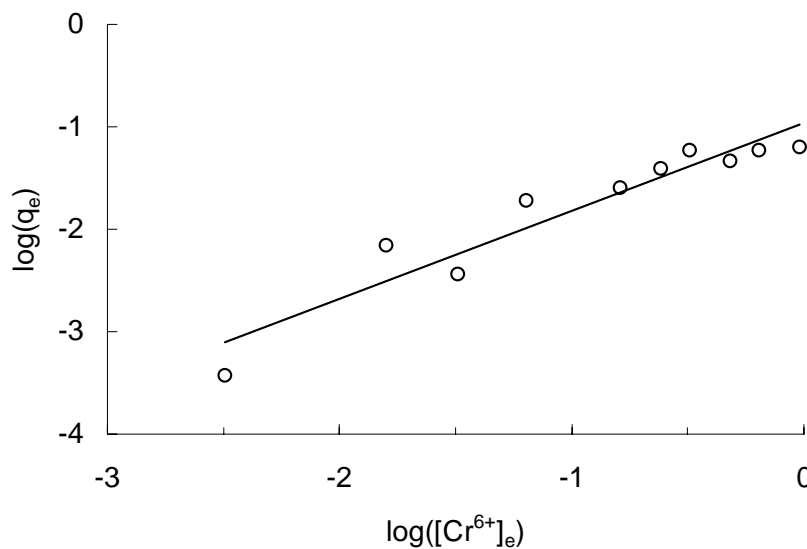


Figura 4. Isoterma de Freundlich para o  $Cr^{6+}$  em partículas magnéticas de quitosana.

Na Tabela 2 estão registrados os valores da capacidade máxima de adsorção do  $Cr^6$  (Q), das constantes b (relacionada à energia de ligação), k, n e dos coeficientes de determinação do ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich ( $R^2$ ).

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	b	Q	k	n	y = a <sub>0</sub> + a <sub>1</sub> x		R <sup>2</sup>
	(mL/mg)	(mg/g)			a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	
Langmuir	0,688	0,118	---	---	5,8555	8,507	0,999
Freundlich	---	---	0,108	1,165	- 0,9659	0,858	0,905

O modelo de Langmuir é baseado nas seguintes hipóteses: (1) o adsorbato (Cr<sup>6+</sup>) é adsorvido quimicamente em um número fixo de sítios bem definidos, (2) cada sítio pode conter apenas uma molécula do adsorbato, (3) todos os sítios são energeticamente equivalentes e (4) não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos [11].

## DISCUSSÃO

Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, sugerindo que o cromo é adsorvido quimicamente pelas partículas magnéticas de quitosana [8,11]. A complexação entre os íons Cr<sup>6+</sup> e a quitosana deve ocorrer pela coordenação do par de elétrons livres do grupo amino de cada unidade monomérica com os orbitais livres do íon metálico e das constantes de estabilidade e dissociação do complexo formado [3].

Aparentemente, a capacidade máxima de adsorção dos íons Cr<sup>6+</sup> nas partículas magnéticas de quitosana foi menor que a encontrada em outros artigos [3,8,10,11]. Mas, considerando-se apenas a massa de quitosana usada na síntese das partículas magnéticas (aproximadamente 5000 vezes menor que a massa de ferro) no cálculo da quantidade de Cr<sup>6+</sup> adsorvido por unidade de massa de adsorvente, obtém-se um valor similar aos da literatura .

## CONCLUSÕES

Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, sugerindo que o cromo é adsorvido quimicamente pelas partículas magnéticas de quitosana.

As partículas magnéticas de quitosana apresentaram boa eficiência na adsorção de Cr<sup>6+</sup> em pH 5 e uma capacidade máxima de adsorção próxima das obtidas na literatura.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAG, Y., AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and Rhizopus arrhizus. Biochemical Engineering Journal, v. 12, p. 143-153, 2002.
- [2] YAMAURA, M., CAMILO, R.L. Resinas magnéticas contendo nanopartículas superparamagnéticas para tratamento de efluentes líquidos. In: 1º FÓRUM DAS UNIVERSIDADES PÚBLICAS PAULISTAS, 18 a 20 de maio de 2003, São Pedro. Anais de Trabalhos Completos, São Paulo: ICTR, 2003. 1CD.



- [3] RHAZI, M., DESBRIÈRES, J., TOLAIMATE, A., RINAUDO, M., VOTTERO, P., ALAGUI, A., EL MERAY, M. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal*, v. 38, p. 1523-1530, 2002.
- [4] SHEPHERD, R., READER, S., FALSHAW, A. Chitosan functional properties. *Glycoconjugate Journal*, v. 14, p. 535-542, 1997.
- [5] CUI, Z., MUMPER, J. Chitosan-based nanoparticles for topical genetic immunization. *Journal of Controlled Release*, v. 75, p. 409-419, 2001.
- [6] XIONG, W. L., LEE, D.K.L., CHAN, A.S.C., ALPAR, H.O. Sustained expression in mammalian cells with DNA complexed with chitosan nanoparticles. *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1630, p. 7-18, 2003.
- [7] PIRON, E., DOMARD, A. Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 22, p. 33-40, 1998.
- [8] CASTRO DANTAS, T.N., DANTAS NETO, A.A., MOURA, M.C.P. de A., BARROS NETO, E.L., PAIVA TELEMACO, E. Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion. *Langmuir*, v. 17, p. 4256-4260, 2001.
- [9] VINCENT, T., GUIBAL, E. Cr(VI) extraction using Aliquat 336 in a hollow fiber module made of chitosan. *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 40, p. 1406-1411, 2001.
- [10] BODDU, V.M., SMITH, E.D. A composite chitosan biosorbent for adsorption of heavy metals from wastewaters. *Environmental Science & Technology*, v. 27, n. 19, p. 4449-4456, 2003.
- [11] SAFARIK, I. Removal of organic polycyclic compounds from water solutions with a magnetic chitosan based sorbent bearing copper phthalocyanine dye. *Water Research*, v. 29, n. 1, p. 101-105, 1995.

## ABSTRACT

In this work the efficiency of the Cr<sup>6+</sup> adsorption on magnetic chitosan particles was studied using Cr-51 as target. The particles are constituted of superparamagnetic magnetite of uniform morphology and granulometry incorporated within a chitosan polymeric matrix. Chitosan is a non-toxic cationic polysaccharide with amino groups derived from chitin, a byproduct of the sea fish industry. These amino groups may form complexes with several metallic cations. Then, cations may be removed from aqueous effluents. The experimental data were adjusted to the Langmuir adsorption model, indicating that Cr<sup>6+</sup> is chemically adsorbed on chitosan particles. The maximum adsorption capacity of the magnetic chitosan particles was similar to the maximum adsorption capacities obtained in literature.

**Keywords:** magnetic chitosan particles, adsorption of Cr<sup>6+</sup>, industrial effluent.