

CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS DE Th NA QUITOSANA MAGNÉTICA

Hugo Takao Yamaura Oda, Andreia Sayuri Horita and Mitiko Yamaura

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN - CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP, Brasil
htyoda@hotmail.com
ash.horita@gmail.com
myamaura@ipen.br

ABSTRACT

Um biosorvente magnético chamado quitosana magnética foi preparado e verificou-se a potencialidade para remoção de íons de Th de meio nítrico. A quitosana é um derivado processado a partir de cascas de crustáceos, um resíduo da indústria pesqueira. Os estudos de adsorção foram realizados por ensaios em batelada. O tempo de equilíbrio foi determinado para concentração de Th 101,4 mg L⁻¹ e analisou-se a cinética de equilíbrio segundo os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Uma remoção de 35% de Th por adsorção foi observada comprovando que a quitosana magnética possui um considerável potencial como adsorvente de Th. O seu uso pode contribuir significativamente no aspecto econômico e ambiental, tendo em vista o baixo custo da quitosana e aplicação de estratégias de controle de resíduos de atividade pesqueira e de radionuclídeos com desenvolvimento de uma tecnologia sustentável.

1. INTRODUÇÃO

O rejeito radioativo líquido constitui-se em um problema ambiental de difícil resolução dada as toxicidades química e radiológica dos radionuclídeos presentes. Normalmente, o rejeito radioativo é estocado aguardando um tratamento químico eficaz a fim de ser descartado ao meio ambiente sem provocar danos biológicos.

Os adsorventes magnéticos tem sido propostos como uma alternativa para o tratamento de rejeito radioativo [1]. São materiais que combinam duas técnicas de separação, por adsorção e a magnética, em um único processo, simples e compacto. Removem os radionuclídeos por adsorção e por intermédio de um campo magnético externo possibilita a separação sólido-líquido de adsorventes magnéticos do meio líquido, dispensando o uso de filtração ou centrifugação.

Os adsorventes magnéticos são preparados a partir da combinação de um material adsorvente com partículas magnéticas [2]. A biomassa, um resíduo de atividade agrícola ou pesqueira [3,4], tem sido investigada como o material adsorvente.

Neste trabalho preparou-se um biosorvente magnético a partir de quitosana e nanopartículas de magnetita. A quitosana é um derivado processado a partir de cascas de crustáceos, um resíduo da indústria pesqueira. Estudou-se a cinética de adsorção de íons Th⁴⁺ na quitosana

magnética segundo os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens e difusão intrapartícula.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Solução estoque de nitrato de tório foi preparada por dissolução de $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ nuclearmente puro obtido do Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico (sais de Fe, ácido acético, NaOH, HNO_3 , quitosana, arsenazo III), Merck.

2.2. Preparação de Nanopartículas Magnéticas de Magnetita

As partículas da magnetita foram obtidas a partir de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} , da dissolução de sais de cloreto, por precipitação simultânea [5]. Uma solução de NaOH foi adicionada lentamente à solução de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na relação molar de 1:2, sob agitação com um dispersor, da Quimis Q252-K28, até atingir o pH11. A magnetita, o precipitado preto, foi lavada com água destilada até apresentar a água de lavagem com pH7-8. Foi resuspensa em água destilada e utilizada na preparação da quitosana magnética.

2.3. Preparação do Biossorbente de Quitosana Magnética

A suspensão de partículas de magnetita foi adicionada lentamente à uma solução de acetato de quitosana 10 g L^{-1} em ácido acético 2%, sob agitação com um dispersor da Quimis Q252-K28. Após 4 h de agitação, uma solução de NaOH foi adicionada até tornar-se básica. O produto, o biossorbente de quitosana magnética, foi lavado várias vezes com água destilada. A quitosana magnética foi resuspensa em água destilada e foi submetida em um sistema spray-dryer ($210^\circ\text{C} - 214^\circ\text{C}$) a fim de obter o pó de biossorbente de quitosana magnética.

2.4. Caracterização

As partículas de quitosana magnética foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 (MEV) para verificar a morfologia. As curvas de magnetização dos pós de magnetita e quitosana magnética foram obtidas em magnetômetro de amostra vibrante GLOBALMAG e campo magnético até 20 kOe, a uma temperatura de 300 K.

2.5. Ensaios em Batelada para os Estudos de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos por ensaios em batelada com dose de biossorbente 10 g L^{-1} . Dez miligramas de quitosana magnética foram colocadas em contato

com 1 mL de uma solução nítrica de Th $101,4 \text{ mg L}^{-1}$, pH 3,5, 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 2 min, sobre um imã, para a separação de fases sólido e líquido. A concentração de Th no sobrenadante antes e após o contato foi determinada por espectrofotometria utilizando o espectrofotômetro de UV-Vis, B582, Micronal e o cromóforo Arsenazo III [6]. Utilizou-se o comprimento de onda igual a 662 nm.

2.6. Análise dos Ensaios em Batelada

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

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

Sendo C_i = concentração inicial de Th (mg L^{-1}) na fase aquosa antes do contato e C_f = concentração final de Th (mg L^{-1}) na fase aquosa após o contato

A quantidade de Th adsorvido pela quitosana magnética foi determinada pela equação (2).

$$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = (C_i - C_f) \times V/M \quad (2)$$

Sendo q = quantidade (mg g^{-1}) de Th adsorvido, V = volume (L) da solução de Th em contato com a quitosana magnética, M = massa (g) de quitosana magnética em contato com a solução de Th.

2.7. Cinética de Adsorção

Para cada ensaio em batelada com solução de Th $101,4 \text{ mg L}^{-1}$, pH 3,5, variaram-se o tempo de contato de agitação no intervalo de 15 min a 360 min.

Três modelos de cinética foram avaliados para interpretar a variação da quantidade adsorvida com o tempo de contato, a equação de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e a difusão intrapartícula.

O modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem [7,8] é expresso pela equação 3 e a sua integrada pela equação 4.

$$dq/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (4)$$

Sendo q_e (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio extrapolada para o tempo t infinito, q_t a quantidade adsorvida no tempo t e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. A curva $\log(q_e - q_t)$ em função do tempo t fornece a constante de velocidade (k_1) deste modelo por meio do coeficiente angular da reta.

A equação de pseudo-segunda ordem é expressa pela equação 5 e a sua integrada pela equação 6.

$$dq_t / dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + t/q_e \quad (6)$$

Sendo k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e determinada pelo coeficiente linear da equação 6.

O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris [9] é representado pela equação 7.

$$q_t = f t^{0.5} \quad (7)$$

Sendo f a constante de velocidade de difusão intra-partícula.

3. RESULTADOS AND DISCUSSÃO

3.1. Morfologia e Curva de Magnetização

O pó castanho escuro de quitosana magnética exibiu uma forte atração magnética pelo imã. As partículas de quitosana magnética suspensas em meio líquido quando colocadas em contato com um imã, foram rapidamente atraídas, separando-se rapidamente do líquido, como mostra a Fig.1. Na ausência do campo magnético, resuspenderam-se rapidamente pelo líquido.

As partículas apresentaram-se como aglomerados de minúsculos particulados de tamanhos variados como mostra a Fig. 2 obtida por MEV com um aumento de 5000 vezes.

Os pós de magnetita e a quitosana magnética exibiram altos valores de magnetização de saturação e as curvas sem histerese foram observadas como mostra a Fig.3. As curvas não apresentaram retentividade nem coercitividade em concordância com a ausência de magnetização residual nos materiais após a retirada do campo magnético. Este comportamento é conhecido como superparamagnetismo, peculiar em nanopartículas magnéticas [10].

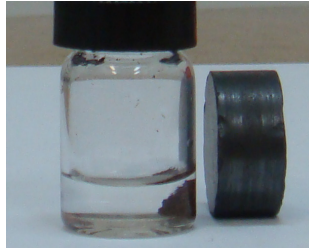


Figura 1. Quitosana magnética separada do líquido por aplicação de um campo magnético (ímã).

Comparando as curvas de magnetização verificou-se um pequeno decréscimo no valor de magnetização de saturação para a quitosana magnética em relação ao da magnetita. O decréscimo pode ser atribuído aos efeitos da camada não magnética de quitosana presente. Uma caracterização detalhada do material quitosana magnética foi apresentada por Yamaura [11].

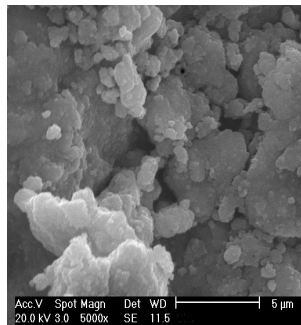


Figura 2. Foto de MEV do pó de quitosana magnética com aumento de 5000 vezes.

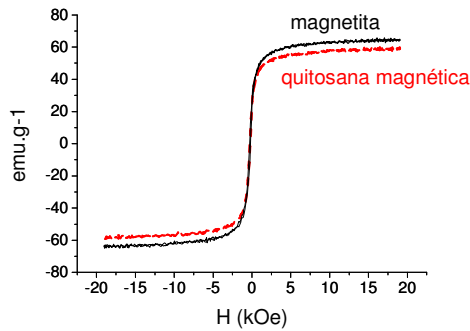


Figura 3. Curva de magnetização dos pós de magnetita e quitosana magnética.

3.2. Influência do Tempo de Contato

A variação de adsorção de Th em função do tempo de contato com agitação, no intervalo de 15 a 360 min, está apresentada na Fig. 4.

A cinética de adsorção é rápida, com 22 min de contato foi observado uma remoção de 35%. Após esse tempo, a adsorção atinge o estado de equilíbrio químico mantendo-se até 300 min para concentração de Th $101,4 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 3,5) a $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Para um tempo maior, igual a 360 min, observou-se o início de um decréscimo na adsorção, provavelmente, devido ao processo de dissolução das partículas de quitosana magnética em meio relativamente ácido de pH 3,5.

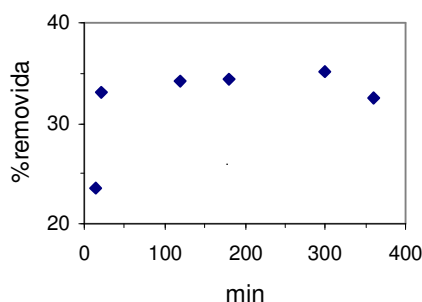


Figura 4. Influência do tempo de contato na remoção de Th ($101,4 \text{ mg L}^{-1}$) em pH 3,5, por adsorção na quitosana magnética. Dose de quitosana magnética = 10 g L^{-1} , $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.3. Cinética de Adsorção

Do estudo de variação de tempo de contato, a quantidade de U adsorvida (q_t) foi determinada e apresentada em função do tempo na Fig. 5. Da Figura estimou-se o valor de q_e igual a $3,56 \text{ mg g}^{-1}$ quando atinge-se o equilíbrio e por aplicação da equação 4 obteve-se a reta da Fig. 6 a qual representa o modelo de pseudo-primeira ordem. O tempo de 360 min não foi considerado no estudo de cinética por apresentar um provável processo de instabilidade das partículas de quitosana magnética.

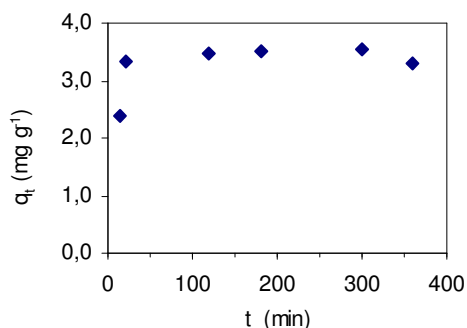


Figura 5. Cinética de adsorção de Th 101,4 mg L⁻¹ em pH 3,5 pelo biossorvente quitosana magnética. Dose de quitosana magnética = 10 g L⁻¹, 20±2°C.

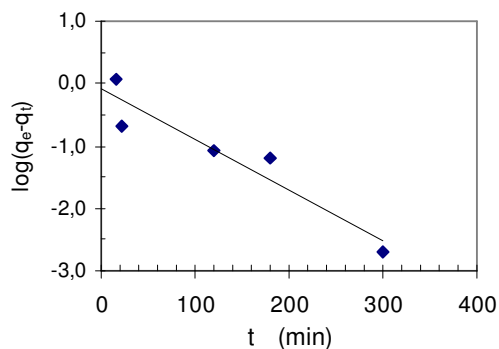


Figura 6. Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem linear para adsorção de Th 101,4 mg L⁻¹ em pH 3,5 pelo biossorvente de quitosana magnética. Dose de quitosana magnética = 10 g L⁻¹, 20±2°C.

As Fig.7 e 8 mostram as curvas de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula do processo de adsorção obtidas pelas equações 6 e 7 aplicadas aos dados da Fig. 4.

As curvas dos três modelos foram empregados para determinar os parâmetros de cinética e estão listados na Tabela 1. Comparando-se os valores de coeficiente de correlação linear (r^2) dos três modelos, o maior valor observado para o modelo de pseudo-segunda ordem indica que é o modelo que melhor descreve a cinética do processo de adsorção de Th corroborando com o valor de q_e encontrado muito próximo ao valor estimado. A cinética de pseudo-segunda ordem presume adsorção química entre as valências livres de adsorvato e do adsorvente [12]. O valor de q_e encontrado por meio do modelo de pseudo-primeira ordem muito distante do valor extrapolado encontrado pela Fig. 4 significa que este modelo não está adequado para o sistema estudado. A difusão intrapartícula não foi observada para a cinética que rapidamente atinge o equilíbrio constatado pelo baixo valor de r^2 encontrado.

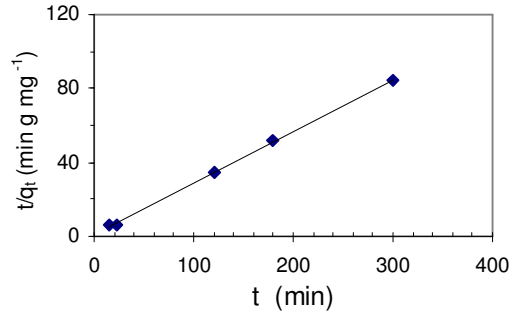


Figura 7. Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem linear para adsorção de Th 101,4 mg L⁻¹ em pH 3,5 pelo biossorbente de quitosana magnética. Dose de quitosana magnética = 10 g L⁻¹, 20±2°C.

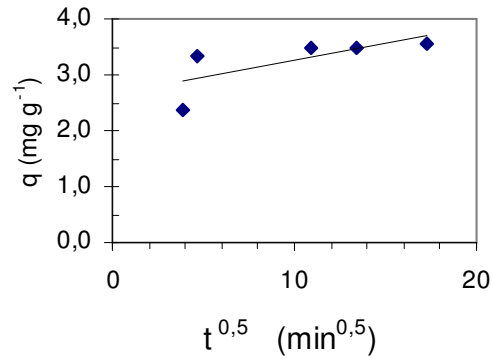


Figura 8. Modelo de cinética de difusão intrapartícula para adsorção de Th 101,4 mg L⁻¹, pH 3,5 pelo biossorbente de quitosana magnética. Dose de quitosana magnética = 10 g L⁻¹, 20±2°C.

Tabela 1 – Comparação entre as constantes de velocidade, q_e calculado e coeficiente de correlação linear associados aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordens e difusão de intrapartícula.

pseudo-primeira ordem			pseudo-segunda ordem			difusão intrapartícula	
r ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	r ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	r ²	f
0,9012	0,84	0,01889	0,9997	0,05615	3,61	0,5142	0,0615

4. CONCLUSÕES

Os resultados preliminares apresentados mostraram que a quitosana magnética possui um considerável potencial como biossorvente magnético de íons Th^{4+} . A cinética do processo de adsorção é rápida atingindo o equilíbrio em 22 min para solução de concentração $101,4 \text{ mg L}^{-1}$, proporcionando uma remoção de 35% em um único ensaio em batelada. É uma tecnologia com grandes perspectivas de aplicação em processos de tratamento de rejeitos radioativos contendo Th.

O seu uso pode contribuir significativamente no aspecto econômico e ambiental, tendo em vista o baixo custo da quitosana e aplicação de estratégias de controle de resíduos de atividade pesqueira e de radionuclídeos com desenvolvimento de uma tecnologia sustentável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. M. Yamaura¹, L.P. da Silva, L.Z. de Souza, R. A. Monteiro, “Carregador magnético de CMPO para adsorcao de U e Th”, *Proceeding of 2005 International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, Aug 28–Sep 2 (2005).
2. R.R. Sheha, E. Metwally, “Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption ont magnetic materials”, *Journal of Hazardous Materials*, **vol. 143**, pp. 354-361 (2007).
3. A.P. G. Yamamura, M. Yamaura, “Preparation and evaluation of adsorption properties of the magnetic bagasse”, *Proceeding of 2007 International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, Sep30–Oct5 (2007).
4. M. Yamaura, C.H. Costa, A.P.G. Yamamura, “Adsorption studies for Cr(VI) onto magnetic particles covered with chitosan”, *Proceeding of 2007 International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, Sep30–Oct5, (2007).
5. M. Yamaura, R.L. Camilo, L.C.Sampaio, M.A. Macedo, M. Nakamura, H.E. Toma, “Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles”, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **vol. 279**, pp. 210-217 (2004).
6. M. Yamaura, L. Y. Wada, F. C. Ribeiro, “Determinação espectrofotométrica de urânio(VI) com Arsenazo III em meio nítrico,” *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*, **vol. 4**, pp.1024-1028 (2002).
7. Y.S. Ho, G. Mckay, “Kinect models for the sorption of dye from aqueous solution by wood”, *Process Safety and Environmental Protection*, **vol.76**, pp. 183-191 (1998).
8. Y. Ho, G. Mckay, “Sorption of dye from aqueous solution by peat”, *Journal of Chemistry Engineering*, **vol. 70**, pp. 115-124 (1998).
9. C.F. Wu, L.R. Tseng, S.R. Juang, “Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan”, *Water Research*, **vol.35**, pp.613 (2001).
10. B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley Publishing Company, New York & USA (1972).

11. M. Yamaura, A.S. Horita, H.T.Y. Oda, L.C.B. Stopa, “Caracterização das partículas magnéticas de quitosana”, *Anais do 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, Brasil (2008).
12. Y.S. Ho, G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, **vol. 34**, pp. 451-465 (1999).