



ESTUDO COMPARATIVO DE ADSORÇÃO DO Cr(VI) PELAS FIBRAS DE QUITOSANA E QUITOSANA MAGNÉTICA

Mitiko Yamaura* (IPEN, PD)
Gláucia Mayumi Shima (IPEN, IC)
*myamaura@ipen.br

RESUMO

Neste trabalho apresenta-se um estudo comparativo de propriedades de adsorção entre a quitosana e a quitosana magnética para o Cr(VI) na forma de íons dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. A quitosana magnética, um composto de partículas magnéticas funcionalizadas, possui os grupos funcionais da quitosana e um núcleo de nanopartículas de magnetita magnéticas. Dos espectros de infravermelho verificou-se a incorporação de magnetita na quitosana, a qual apresentou um comportamento superparamagnético. Os estudos de adsorção foram realizados em batelada e o controle analítico de Cr por espectrofotometria. Da relação entre adsorção e tempo de equilíbrio verificou-se uma remoção de Cr maior do que 80% com 10 min e a condição de equilíbrio foi atingido em 20 min com remoção maior do que 90%. Com relação ao pH, verificou-se que a porcentagem de remoção de Cr diminuiu com o aumento de pH. Determinaram-se as capacidades de adsorção de equilíbrio em diferentes pH. As duas quitosanas apresentaram as mesmas propriedades de adsorção para o Cr, o que indicou que a magnetita foi totalmente recoberta pelo biopolímero de quitosana.

ABSTRACT

In this work a comparative study of adsorption properties between two adsorbents chitosan and magnetic chitosan for Cr (VI) as dichromate ions, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, is presented. The magnetic chitosan, known as functionalized magnetic particles, has functional groups of chitosan and a magnetic nucleus of magnetite nanoparticles. Magnetite incorporation in the chitosan was verified by infrared spectroscopy. This adsorbent has presented a superparamagnetic behavior. The adsorption studies had been carried through in batch and analytical control of Cr by spectrophotometry. Removal of Cr higher than 80% was verified at 10 min of contact, and the equilibrium condition was verified at 20 min with > 90% removal. With regard to pH, it was verified that the percentage of removal of Cr decreased with the increase of pH. Also, adsorption capacities of equilibrium for various pH were determined. The two adsorbents had presented the same properties of adsorption for Cr(VI), what it indicated that the magnetite nucleus was covered totally by biopolymer of chitosan.

INTRODUÇÃO

Com o aumento da poluição ambiental e a crescente preocupação e cobrança da sociedade com respeito à questão, tecnologias para o tratamento de efluentes contaminados estão sendo desenvolvidas em várias partes do mundo. Dentro desse contexto, processos de tratamento de efluentes líquidos usando materiais de baixo custo e/ou renovável e sustentável, tais como a magnetita [4], biomassa residual - como a quitosana [5], o bagaço de cana-de-açúcar [6], a casca de banana [1] - e partículas magnéticas funcionalizadas [2, 7] são estudadas no Centro de Química e Meio Ambiente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CQMA/IPEN) para desenvolver adsorventes eficientes de metais pesados/radioativos e compostos orgânicos. Quitosana [3], um biopolímero de carboidrato derivado do processo de

desacetilação da quitina por tratamento alcalino (FIG.1), possui várias aplicações tecnológicas devido às suas excelentes propriedades, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, propriedades de adsorção e de floculação. Quitina, a matéria-prima da quitosana, é o segundo biopolímero de maior ocorrência na natureza - só perdendo para a fibra vegetal chamada celulose - encontrada especialmente nos exoesqueletos dos invertebrados marinhos, os camarões, as lagostas e carangueijos. Entretanto, suas aplicações são limitadas em comparação à quitosana por causa da sua estrutura molecular similar à celulose.

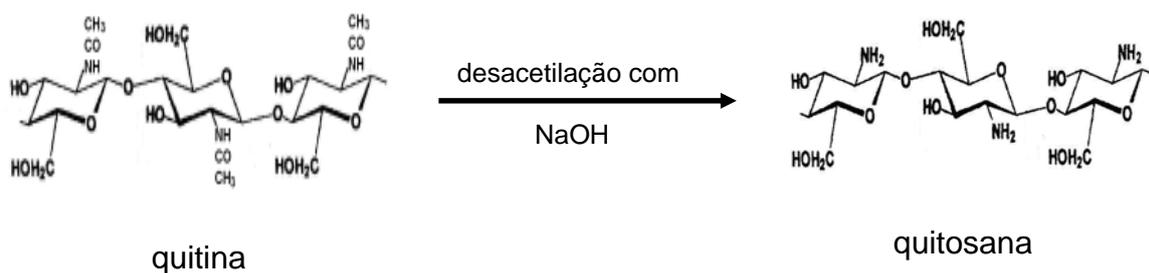


FIG.1. Esquema simplificado de obtenção de quitosana a partir de quitina.

Neste trabalho apresenta-se um estudo comparativo de propriedades de adsorção entre a quitosana e a quitosana magnética para o Cr(VI) na forma de íons dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$. A quitosana magnética, considerada um composto de partículas magnéticas funcionalizadas, possui os grupos funcionais da quitosana e um núcleo de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita. A grande vantagem dessa tecnologia é a combinação das técnicas de separação química e magnética resultando em um sistema altamente eficiente. As partículas são capazes de reter espécies químicas ou biológicas por fenômenos de adsorção devido aos grupos funcionais e podem ser facilmente retiradas do efluente por aplicação de um campo magnético devido às propriedades magnéticas.

METODOLOGIA

PREPARAÇÃO

Inicialmente, preparou-se uma solução de acetato de quitosana 10 g.L^{-1} a qual foi dividida em duas porções iguais, uma para a síntese da quitosana solificada por



adição de uma solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ e outra para a síntese da quitosana magnética por adição de uma solução contendo nanopartículas de magnetita, Fe₃O₄, e NaOH 1 mol.L⁻¹. Após a etapa de lavagem as quitosanas obtidas foram secas na estufa e moídas. Os adsorventes preparados nessas condições foram denominados de QS para quitosana solificada e QM para quitosana magnética.

CARACTERIZAÇÃO

Obtiveram-se os espectros de infravermelho da QS e QM utilizando o espectrômetro FTIR Nicolet, Nesus 670. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Todos os experimentos foram realizados por ensaios em batelada. Em um frasco de 10 mL contendo 50 mg de adsorvente foi colocado 1 mL de solução de dicromato de potássio (dose = 50 g.L⁻¹). O frasco foi agitado por um tempo determinado. Em seguida, as amostras que continham QS foram filtradas e o filtrado chamado de sobrenadante foi separado para posterior análise de Cr. Para as amostras que continham QM, a separação sólido-líquido foi realizada em 2 min com o uso de um ímã. As amostras de QM foram deixadas em repouso sobre um ímã por 2 min e em seguida a parte líquida, chamada de sobrenadante, foi retirada e guardada para análise de Cr. Todos os sobrenadantes foram analisados por espectrofotometria para determinação da concentração de Cr remanescente, utilizando o difenilcarbazida. A quantidade de Cr adsorvido, Cr_{ads}, foi determinada pela diferença entre as concentrações de Cr na solução inicial e no sobrenadante, de acordo com a equação (1) e a capacidade de adsorção de equilíbrio foi determinada segundo a equação (2).

$$Cr_{ads} \text{ (mg)} = (C_0 - C_f) \times V \quad (1)$$

sendo C₀ = concentração de Cr (mg.L⁻¹), na solução inicial antes do contato

C_f = concentração de Cr (mg.L⁻¹) no sobrenadante, em equilíbrio

V = volume (L) da solução de Cr colocada em contato com o adsorvente

$$\text{capacidade de adsorção de equilíbrio } q_{eq} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = Cr_{ads} / M \quad (2)$$

sendo M = massa de adsorvente (g)

ESTUDOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção foi avaliado segundo a cinética de equilíbrio e a influência do pH no processo de adsorção de Cr nos QS e QM foi calculada segundo a equação (3).

$$\% \text{ remoção} = (C_0 - C_f) / C_0 \times 100 \quad (3)$$

sendo C_0 = concentração de Cr (mg.L^{-1}) na solução inicial

C_f = concentração de Cr (mg.L^{-1}) no sobrenadante

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A FIG.2 ilustra os adsorventes QS e QM obtidos segundo o procedimento descrito no item de preparação. O QS apresentou um coloração areia com aspecto de fibras altamente resistentes ao processo de moagem, diferentemente dos flocos originais de quitosana. O QM também apresentou um aspecto de fibras rígidas porém de coloração negra e com comportamento superparamagnético, ou seja, apresentou uma forte atração por um imã sem contudo tornar-se magnetizável.



quitosana solidificada (QS)



quitosana magnética (QM)

FIG.2 . Fotos da quitosana solidificada e quitosana magnética.

A FIG. 3 mostra os espectros de absorção na região de infravermelho das moléculas poliméricas de QS e QM. Comparando os espectros, verificou-se o aumento da banda na região de 573 cm^{-1} para o QM. Esse aumento foi associado à contribuição das vibrações de estiramento de Fe-O e Fe-O-Fe da magnetita na quitosana. A banda larga na região de 3455 cm^{-1} está associada às ligações -OH e de -NH do polímero de quitosana. A banda observada na região de 2910 cm^{-1} é atribuída aos grupos funcionais -CH e da região de 1641 cm^{-1} é caracterizada pelas ligações -NH

dos grupos amino e C=O proveniente dos grupos amida residuais no polímero. As bandas em 3455 cm^{-1} e 1641 cm^{-1} podem, ainda, sofrer influência de uma possível presença de moléculas de água no QS e QM. A banda da região 1075 cm^{-1} correspondente aos éteres é característica da estrutura de quitosana.

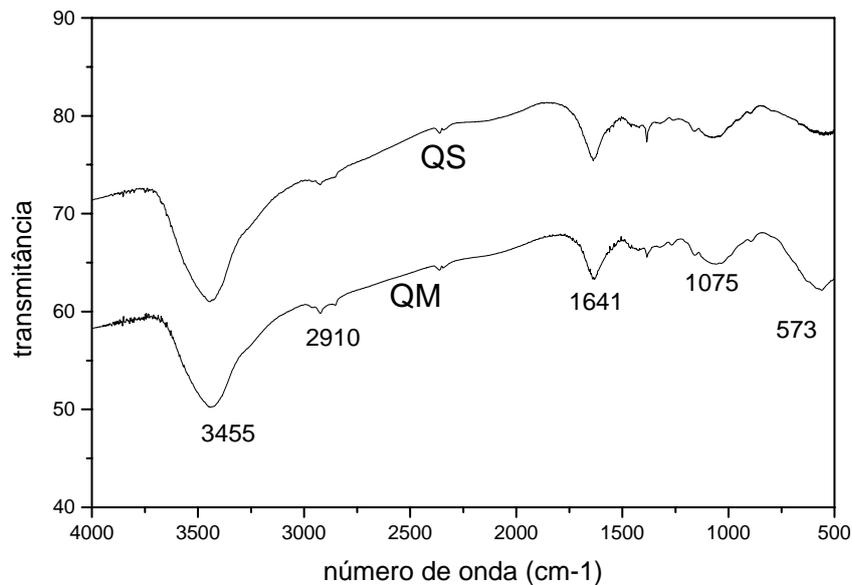


FIG.3. Espectros de absorção na região de infravermelho de QS e QM.

No estudo da cinética determinou-se o tempo de equilíbrio do processo de adsorção de Cr pelos adsorventes. Variaram-se o tempo de contato de agitação entre o adsorvente e a solução de Cr de 10 min a 40 min, mantendo-se constante a concentração de Cr em $32,5\text{ mg.L}^{-1}$, pH 5,6. Da relação entre adsorção e tempo de contato verificou-se uma remoção de íons dicromato maior que 80% com 10 min e a condição de equilíbrio foi atingido em 20 min com remoção maior do que 90%. Os valores de porcentagem de remoção obtidos deste estudo foram ilustrados na FIG.4.

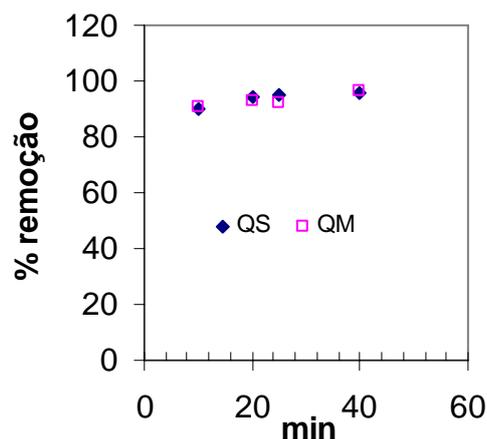


FIG.4. Efeito do tempo de contato na remoção de Cr pelos adsorventes QS e QM.

A influência de pH foi verificada variando-se o pH no intervalo de 2 a 9 e mantendo-se constantes a concentração de Cr em $45,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e o tempo de agitação em 20 min. O íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, da solução utilizada apresenta-se em equilíbrio com as outras espécies HCr_2O_7^- , HCrO_4^- e CrO_4^{2-} . A relativa abundância de cada espécie depende da concentração de Cr e do pH da solução. A FIG.5 mostra os valores de % remoção obtidos para os dois adsorventes.

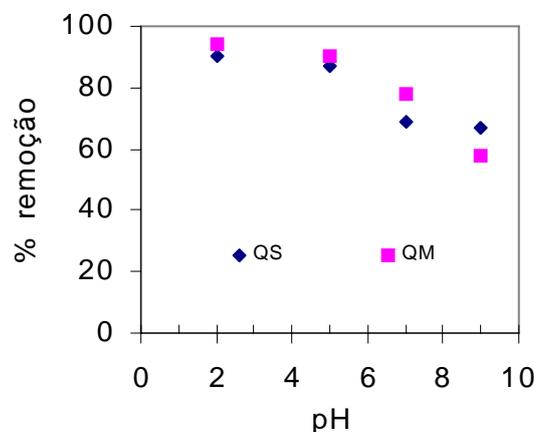


FIG. 5. Efeito de pH na remoção de Cr pelos QS e QM.

Pela FIG.5, verificou-se que a porcentagem de remoção de Cr diminuiu com o aumento de pH tanto para QS quanto para QM. Este comportamento sugere que a adsorção dos íons dicromato ocorreu pelos grupos amino, $-\text{NH}_2$. Em pH baixo, o adsorvente é positivamente carregado devido à protonação dos grupos amino, $-\text{NH}_3^+$, enquanto o adsorbato se encontra principalmente como um anion proporcionando uma atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato. Quando o pH da solução aumenta, o adsorvente sofre desprotonação e a capacidade de adsorção diminui. O pH 2 proporcionou melhor % remoção, porém, não se recomenda a utilização deste pH visto que foi observado uma pequena dissolução dos adsorventes pelo ácido.

Determinaram-se também as capacidades de adsorção de equilíbrio em diferentes pH e estão ilustrados na FIG.6. Os dois adsorventes não apresentaram diferenças significativas de adsorção, o que indicou que QM foi totalmente recoberto pelo

biopolímero de quitosana, de forma que não ocorreu a contribuição das partículas de magnetita como adsorvente.

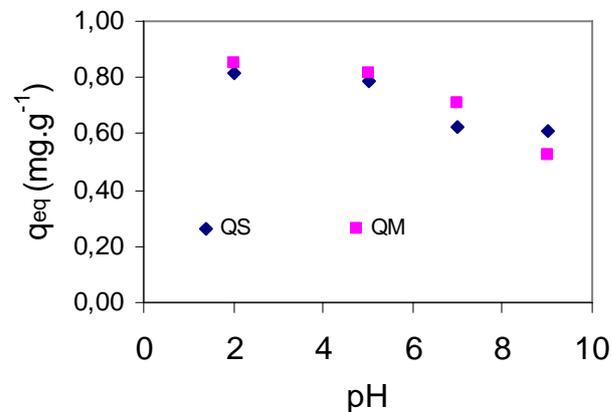


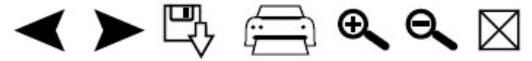
FIG. 6. Capacidades de adsorção de equilíbrio dos QS e QM em diferentes pH para $[Cr(VI)] = 45,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e quantidade de adsorvente = 50 g.L^{-1} .

CONCLUSÕES

O adsorvente magnético de quitosana QM apresentou uma cinética de adsorção boa com um tempo de equilíbrio de 20 min. Verificou-se que a adsorção de íons dicromato pelo QS como pelo QM é favorecida com a diminuição de pH. Entretanto, recomenda-se, um pH maior do que 2 a fim de evitar uma possível dissolução da quitosana. A capacidade de adsorção de equilíbrio pelos íons de Cr(VI) em pH5,6 à temperatura ambiente foi maior do que $0,8 \text{ mg.g}^{-1}$ para uma solução de concentração igual a $45,4 \text{ mg.L}^{-1}$ e dose de 50 g.L^{-1} , para os dois adsorventes. O adsorvente QM apresentou boas perspectivas como adsorvente de Cr(VI) visto que manteve as propriedades dos grupos funcionais da quitosana representada pelo adsorvente QS, somadas as propriedades magnéticas do núcleo de magnetita. O comportamento superparamagnético do adsorvente QM facilita a separação do sistema sólido-líquido sem geração de rejeito secundário eliminando os custos operacionais de filtração ou centrifugação necessárias em processos de separação sólido-líquido.

AGRADECIMENTOS

Apoio financeiro e bolsa de IC: RENAMI/CNPq/MCT



REFERÊNCIAS

1. BONIOLO, M.R.; YAMAURA, M. . Viabilidade do uso da casca de banana como adsorvente de íons de urânio. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005, 2005, Santos. Proceedings of the INAC2005, 2005. CDROM.
2. CAMILO, R.L.; YAMAURA, M. ; FELINTO, M.C.F.C.; RODRIGUES, L.S.; SAMPAIO, L.C. Síntese do núcleo magnético de nanocompósitos funcionalizados para uso no tratamento de rejeitos radiotivos e tóxicos. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005, 2005, Santos. Proceedings of the INAC2005, 2005. CDROM.
3. FERREDOON, S., JANAK, K.V.A., YOU-JIN, J. Food applications of chitin and chitosans, Trends in Science & Technology 10 (1999), p. 37-51.
4. LEAL, R. Estudos de adsorção da magnetita sintética para os íons urânio. Dissertação de mestrado, IPEN, São Paulo, 2006.
5. RODRIGUES, L.S.; YAMAURA, M. ; CAMILO, R.L.; LANDGRAF, J G . Estudo da cinética de adsorção de Cr(VI) em partículas magnéticas de quitosana pelo método radioquímico. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005, 2005, Santos. Proceedings of the INAC2005, 2005. CDROM.
6. YAMAMURA, A.P.G.; YAMAURA, M. . Estudo da cinética e das isothermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005, 2005, Santos. Proceedings of the INAC2005, 2005. CDROM.
7. YAMAURA, M. ; CAMILO, R.L.; SAMPAIO, L.C.; MACÊDO, M. A. ; NAKAMURA, M. ; TOMA, H. E. . Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 279, n. 2-3, p. 210-217, 2004.