



QUITOSANA MAGNÉTICA PARA REMOÇÃO DE URÂNIO (VI)

Luiz Cláudio Stopa* (IPEN, PG)

Mitiko Yamaura (IPEN, PD)

*stopas@ig.com.br

RESUMO

A quitosana, um aminopolissacarídeo formado por unidades repetidas de D-glucosamina, é derivada da quitina pela retirada do grupo acetila. Das fontes de biopolímeros renováveis, a quitina destaca-se pela facilidade de obtenção, é encontrada nas paredes celulares dos fungos, leveduras, insetos e principalmente nas carapaças dos crustáceos, notadamente camarão, lagosta e caranguejo, constituindo cerca de 30% do exoesqueleto destes últimos. O presente trabalho consistiu em preparar partículas magnéticas de magnetita revestidas com quitosana, caracterizar e avaliar seu desempenho de adsorção de urânio (VI), na forma de íon uranilo UO_2^{2+} . As nanopartículas de magnetita foram obtidas por precipitação simultânea dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} pela adição de NaOH. As partículas magnéticas de quitosana foram caracterizadas por espectrometria de infravermelho e medidas de magnetização. Os estudos de adsorção consistiram em verificar a influência da dose de partículas magnéticas de quitosana, velocidade de agitação, a influência do pH, o tempo de equilíbrio, as isotermas de adsorção.

ABSTRACT

The chitosan, an aminopolysaccharide formed for repeated units of D-glucosamine, is chitin deacetylation product. Chitin has been found in a wide range of natural sources polymers. It is found in fungi, yeast and insect's cellular walls and mainly in shells of crustaceans as shrimp, lobster and crab, constituting about 30% of exoskeleton of ones. The present work consisted in coated magnetic particles with chitosan to evaluate its performance of adsorption of U(VI), as UO_2^{2+} ion. Magnetite was prepared by simultaneous precipitation of ions Fe^{2+} and Fe^{3+} by addition of NaOH. The magnetic particles of chitosan had been characterized by infrared spectrometry and magnetization measurements. The adsorption studies had consisted of verifying the influence of the dose of magnetic particles of chitosan, the influence of pH, the contact time and the isotherms of adsorption.

INTRODUÇÃO

Quitosana é um produto de origem natural obtido a partir da quitina, encontrado principalmente, em carapaças de crustáceos. É um biopolímero do tipo polissacarídeo, possuindo estrutura molecular semelhante à fibra vegetal celulose, sendo que se diferencia em seus grupos funcionais. São os grupos funcionais amino que lhe conferem propriedades especiais, como a ampla capacidade adsorvente, contemplando várias áreas, como a medicina, biotecnologia, odontologia, indústria alimentícia e farmacêutica. Na área ambiental, é conhecida como um bioadsorvente, indicada para remoção de íons metálicos tóxicos [7], corantes, compostos orgânicos, age como floculante e coagulante nos tratamentos de efluentes industriais e remove petróleo em derramamentos marinhos. A quitosana interage por complexação, combinando-se por adsorção ou ligação covalente por meio de seus grupos ativos com substâncias puras ou extratos formando microesferas, pode ainda revestir substâncias orgânicas ou



inorgânicas como as nanopartículas superparamagnéticas [1], materiais susceptíveis ao campo magnético, assim estas partículas podem ser atraídas e agrupadas por aplicação de um campo magnético e como não retêm a magnetização, podem ser desagrupadas e reutilizadas em processos para remoção de contaminantes de rejeitos aquosos, bem como nos ensaios biomédicos de separação de enzimas, hormônios e proteínas [3]. Diante das técnicas tradicionais que envolvem processos físico-químicos de separação (precipitação, troca iônica, filtração e sedimentação), as nanopartículas magnéticas revestidas apresentam vantagens, visto que após a adsorção dos contaminantes podem ser removidas do meio aquoso por aplicação de um campo magnético sem gerar efluentes secundários [2,4,5,9].

OBJETIVOS

O presente trabalho consistiu em preparar partículas de magnetita revestidas com quitosana, caracterizar e avaliar seu desempenho de adsorção dos íons urânio. As partículas foram caracterizadas por espectrometria de infravermelho e medidas de magnetização. Os estudos de adsorção consistiram em verificar a influência do pH, da dose do adsorvente, o tempo de equilíbrio e as isotermas de adsorção.

METODOLOGIA

Preparação de Partículas Magnéticas de Quitosana - PMQ

As PMQ foram obtidas em quatro etapas. Inicialmente, obtiveram-se as partículas de magnetita pelo processo de precipitação simultânea dos íons férrico e ferroso em meio alcalino (pH 11); na segunda etapa, obteve-se a solução acética de quitosana (2%), na terceira obteve-se o revestimento das partículas de magnetita pela quitosana, e na quarta etapa, a solidificação das PMQ.

1ª Etapa - Partículas de Magnetita

As nanopartículas de magnetita $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, foram obtidas a partir da precipitação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com solução de NaOH $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, até atingir o pH próximo a 11, segundo a reação (1). Em seguida separou-se o precipitado que foi lavado repetidamente com água destilada até a água de lavagem atingir pH 7. O processo de separação das fases líquido-sólido foi realizado usando um ímã. Em seguida

realizou-se uma filtração e o precipitado obtido foi pesado. Desse precipitado preparou-se uma suspensão de concentração igual 18g.L^{-1} .



2ª Etapa – Solução de Quitosana.

Quitosana em pó foi dissolvida em solução acética 2%, obtendo-se uma solução ácida de quitosana.

3ª e 4ª Etapas – Revestimento da Magnetita, decantação e solidificação das PMQ

A seqüência consistiu em revestimento das partículas de magnetita e solidificação das PMQ por adição de $\text{NaOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$. Sob intensa agitação de um homogeneizador, verteu-se lentamente a suspensão de magnetita 18g.L^{-1} sobre a solução de quitosana (3ª etapa). Após a obtenção da suspensão de PMQ, foi separada sob a ação do campo magnético. Em seguida, sob agitação adicionaram-se lentamente $\text{NaOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$, a fim de obter a quitosana solidificada (4ª etapa). As lavagens de PMQ foram realizadas com água destilada e acetona. Após a secagem, obteve-se um pó fino, cristalino e negro que foi separado por uma peneira granulométrica de 80 mesh e denominado PMQ. As FIG.1 e 2 mostram respectivamente o aspecto do pó e sua propriedade magnética.

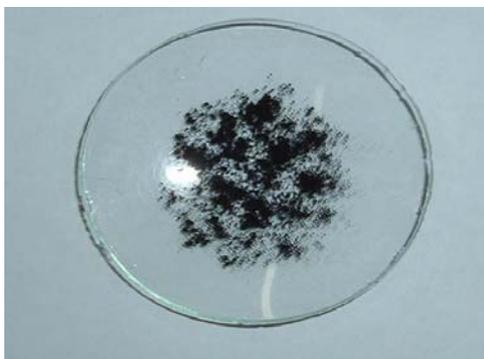


FIG.1 – PMQ em pó.



FIG.2 – PMQ sob um campo magnético .

Preparação de Soluções de Urânio em Diferentes pH . A partir de uma solução padrão de U de procedência do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, foram preparadas por diluição soluções com concentração de U $0,11 \text{ g.L}^{-1}$, para pH 2, 3, 4, 5 e 10.

Processo de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados utilizando-se o ensaio em batelada. Agitou-se mecanicamente um frasco contendo uma massa de adsorvente PMQ e 1 mL de solução



de urânio, durante um determinado tempo. Atingido o equilíbrio, a suspensão PMQ-U foi separada com auxílio de um ímã e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria para a determinação do U remanescente. Por diferença de concentrações de U entre a solução inicial C_0 e a fase sobrenadante, solução final C, determinou-se a quantidade de U adsorvida pelo PMQ.

Análise de UO_2^{2+} em Arsenazo III por Espectrofotometria

O controle analítico dos íons urânio foi realizado pelo método de Arsenazo III, utilizando-se um Espectrofotômetro de UV-visível, modelo B582-Micronal. Alíquotas entre 100 e 300 μ L de solução de íons urânio (sobrenadante), provenientes do estudo de adsorção foram analisadas pela leitura de absorbância em 650 nm. A concentração de urânio foi determinada utilizando-se a curva de calibração.

Porcentagem de Remoção

A quantidade de urânio adsorvido pelo PMQ foi avaliada pela porcentagem de remoção de íons de urânio, demonstrada na equação (2):

$$\% \text{ Remoção} = (C_0 - C) * 100/C_0 \quad (2)$$

Isotermas de Adsorção

As isotermas são curvas que indicam a relação entre as quantidades de adsorbato no adsorvente ($mg.g^{-1}$) e remanescente ($mg.L^{-1}$) na solução de contato com o adsorvente, assim que atingido o equilíbrio. Os dados de equilíbrio são obtidos através dos experimentos de contato do adsorbato, em concentrações variadas com o adsorvente, em quantidades fixas à temperatura constante, bem como o tempo estabelecido para atingir o equilíbrio. Esses resultados são aplicados a modelos matemáticos a fim de obter as variáveis que controlam os processos adsorptivos. Dentre os modelos mais utilizados estão as equações de Langmuir e Freundlich [6].

Langmuir

Este modelo pressupõe que o adsorvente possui um número limitado de posições disponíveis na superfície e portanto, as moléculas de soluto podem ser adsorvidas até que os sítios livres estejam todos ocupados.

$$q_{eq} = QK_L \cdot C_{eq} / (1 + K_L \cdot C_{eq}) \quad \text{ou} \quad (3)$$

$$C_{eq} / q_{eq} = 1 / QK_L + C_{eq} / Q \quad (\text{linear}) \quad (4)$$

Q é a capacidade máxima de adsorção e K_L é a constante de Langmuir relacionado com a energia de adsorção.

Freundlich

O modelo descreve que o número de sítios de adsorção é muito maior que o número de moléculas de soluto, portanto os íons são 'infinitamente' acumulados na superfície do adsorvente.

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad \text{ou} \quad (5)$$

$$\log q_{eq} = \log K_F + 1/n \log C_{eq} \quad (\text{Linear}) \quad (6)$$

Em que K_F e $1/n$ são as constantes de Freundlich e são indicadores da capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectro na região do infravermelho

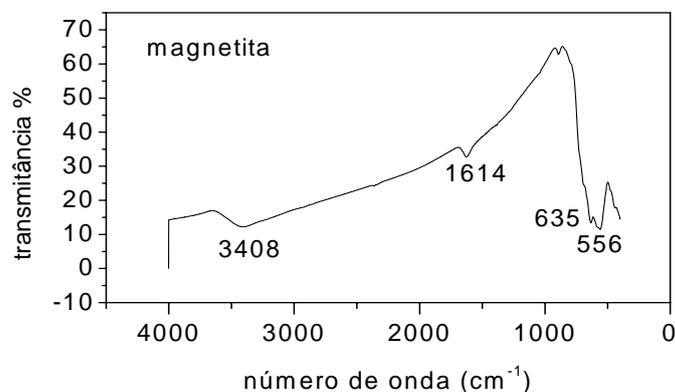


FIG. 3- Espectro de absorção na região do infravermelho das nanopartículas de magnetita.

Observando a FIG.3, a presença de nanopartículas de magnetita é caracterizada pelas duas bandas de absorção 556 cm^{-1} e 635 cm^{-1} , referentes à ligação Fe-O. As bandas 1614 cm^{-1} e 3424 cm^{-1} correspondem ao grupo O-H da água.

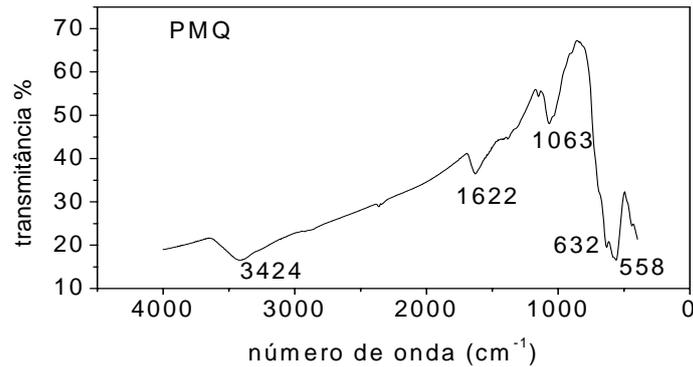


FIG.4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do adsorvente PMQ.

No espectro de absorção de infravermelho do PMQ, mostrado na FIG.4, verificaram-se as bandas em 632 cm^{-1} e 558 cm^{-1} que são características da magnetita. A banda observada em 1063 cm^{-1} está associada aos grupos éteres do polímero de quitosana. A presença de bandas na região de 3424 cm^{-1} e 1622 cm^{-1} correspondem aos grupos N-H e -OH. A banda de 1622 cm^{-1} está também associada às vibrações do grupo C=O proveniente dos grupos amida residuais do polímero. O espectro de infravermelho confirmou a incorporação da magnetita pela quitosana.

Curva de Magnetização

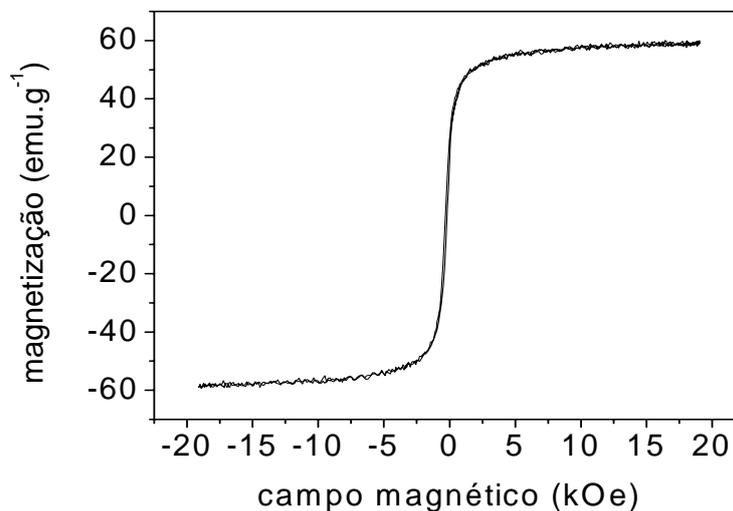


FIG. 5 – Curva de magnetização do PMQ.

Observando a FIG.5, nota-se que a curva não é uma histerese. O PMQ exibiu intensa reposta de atração por um imã, ou seja, uma magnetização de saturação da

ordem de 60 emu.g^{-1} e não apresentou retentividade nem coercividade, ou seja não reteve a magnetização. Este comportamento é conhecido como superparamagnetismo.

Estudos de Adsorção

Influência do pH na Adsorção de UO_2^{2+} . O procedimento utilizado foi agitar 30 mg de PMQ com 1 mL de solução de urânio- $0,11 \text{ g.L}^{-1}$. A faixa de pH investigada variou de 2 a 10, mantendo fixos o tempo de agitação de 40 minutos e a velocidade de agitação em 400 rpm. Os valores de % remoção por pH estão ilustrados na FIG.6. A melhor adsorção ocorreu no intervalo de pH 3 a 6, observou-se também uma diminuição na % de remoção de urânio em pH 2; nota-se aqui que apesar de ocorrer somente UO_2^{2+} , em meio ácido as formas H^+ competem pelos sítios ativos $-\text{NH}_2$ do PMQ; no intervalo de pH 3 a pH 5, a remoção é máxima, as formas catiônicas são abundantes, evidenciando a grande afinidade pelo PMQ. Nas soluções preparadas no intervalo de pH 6 a pH 9, observou-se precipitado de U, assim os estudos de adsorção não foram realizados neste intervalo. A diminuição da remoção em pH 10 se deve à formação de espécies de hidróxi-urânio, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, de baixa adsorvidade.

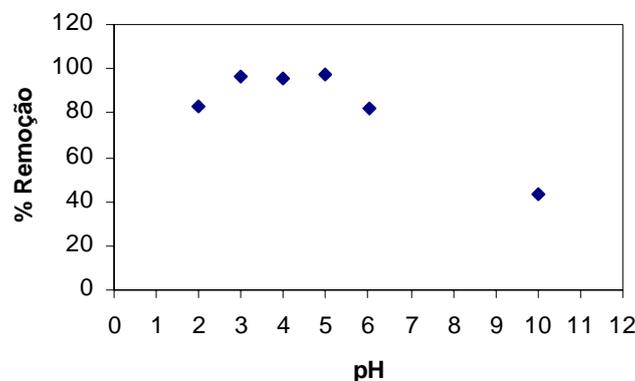


FIG. 6 – Variação da % de remoção de UO_2^{2+} pelo PMQ em função da variação do pH

Estudo de Dose de PMQ. O objetivo foi verificar o comportamento de adsorção em relação a quantidade de PMQ (mg) por volume de solução de contato (mL). Variou-se a massa do adsorvente entre 5 e 25mg para 1mL de solução de U ($0,11 \text{ g.L}^{-1}$), mantendo-se fixos o tempo de agitação 40 min e a velocidade 400 rpm. O estudo foi realizado em pH 4 e pH 5, separadamente. Os valores em % de remoção para cada dose estudada estão ilustrados na FIG.7. Nota-se pelas curvas obtidas que a adsorção aumenta com o aumento de dose e se torna constante a partir de 20 mg.L^{-1} .

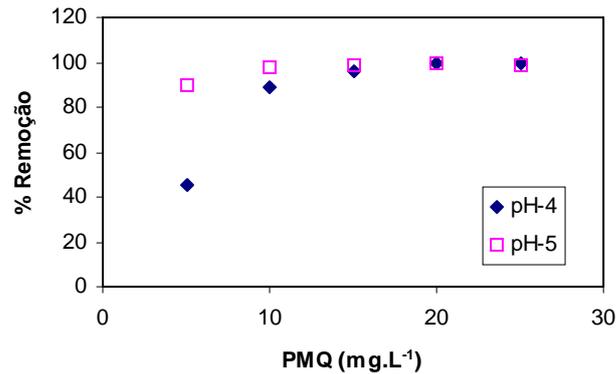


FIG. 7 – Variação da % remoção de UO_2^{2+} em função da dose de PMQ em solução nítrica.

Cinética de Adsorção

Estudo do Tempo de Equilíbrio. Neste estudo fixou-se a massa de PMQ em 10mg e variou-se o tempo, sendo que cada amostra foi colocada em contato com PMQ no intervalo de 10-50 min, sob uma agitação de 400 rpm. Considerou-se somente um valor de concentração inicial de urânio $0,11 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 5. Os valores de % de remoção foram colocados no gráfico em função do tempo, como mostra a FIG.8. A partir da curva verificou-se que o equilíbrio do processo de adsorção foi atingido em 20 min de contato com o PMQ.

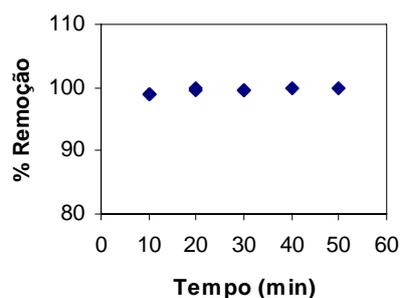


FIG.8- Variação da % de remoção de UO_2^{2+} em função do tempo em solução nítrica.

Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção de U no PMQ foi obtida no intervalo de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ a $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de U de solução nítrica em pH 5. Fixou-se a massa do adsorvente em 10 mg. O tempo de agitação foi de 40 minutos e a velocidade de agitação de 400 rpm a temperatura

ambiente. A FIG.9 mostra as isotermas linearizadas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, para o UO_2^{2+} de soluções nítricas, para o PMQ, baseadas nas equações (4) e (6).

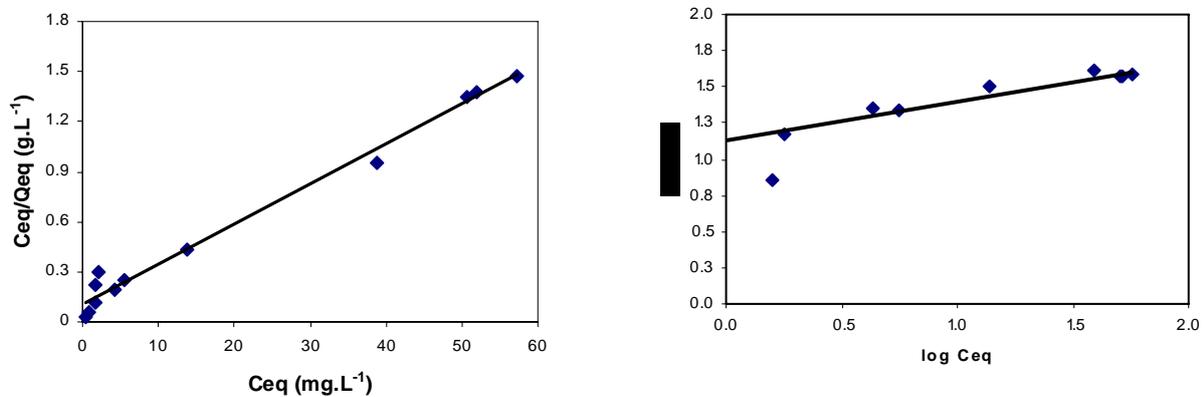


FIG. 9 – Isotermas linearizadas de Langmuir e de Freundlich para UO_2^{2+} de soluções nítricas em pH 5 pelo PMQ a 27°C.

Os valores da capacidade de adsorção, da constante de Langmuir (K_L), da intensidade de adsorção ($1/n$) e da constante de Freundlich (K_F) são mostrados na TAB. 1. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de $41,8 \text{ mg.g}^{-1}$. O valor de $1/n$ é menor do que uma unidade indicando que o processo de adsorção é favorável. O modelo teórico que melhor representou o processo de adsorção, segundo a isoterma linearizada, é o de Langmuir, pois apresentou melhor coeficiente de correlação linear com os dados experimentais.

TABELA 1 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para Adsorção de Íons de Urânio de Meio Nítrico, pH 5, dose 15 g.L^{-1} , a 27°C, pelo PMQ.

	r^2	$K_L (\text{L.mg}^{-1})$	$Q (\text{mg.g}^{-1})$	$K_F (\text{L.g}^{-1})$	$1/n$
Langmuir	0,9863	0,2254	41,8	-	-
Freundlich	0,7564	-	-	13,4865	0,2694

CONCLUSÕES

O adsorvente PMQ apresentou a propriedade superparamagnética e dos estudos de adsorção verificou-se que o processo é influenciado pelo pH da solução de contato. A melhor remoção obtida ocorreu em pH 5. Em pH 2 e pH 10 verificou-se um



decréscimo na % de remoção devido à competitividade do H^+ pelos sítios do PMQ e a formação de espécies de hidróxi-uranilo $UO_2(OH)_3^-$, respectivamente. Constatou-se que o aumento da dose aumenta a remoção, tornando-se constante acima de 20 g.L^{-1} . Na cinética de adsorção, o tempo para atingir o equilíbrio foi de 20 minutos. O modelo de isoterma que melhor se aplicou aos dados experimentais de adsorção de UO_2^{2+} foi de Langmuir, sendo a capacidade máxima de adsorção encontrada foi igual a $41,8 \text{ mg.g}^{-1}$ (miligrama de íons UO_2^{2+} por grama de PMQ). O uso do PMQ superparamagnético possibilita a aplicação da técnica de separação magnética, reduzindo os custos operacionais, visto que dispensa as etapas de centrifugação e ou filtração, utilizadas na separação líquido-sólido. Após a adsorção de U, o PMQ pode ser facilmente removido do meio líquido por aplicação de um campo magnético. O rejeito de U adsorvido no PMQ é um sólido, de armazenamento fácil e mais seguro do que na forma líquida.

REFERÊNCIAS

- 1 HU, Q.; CHEN, F.; LI, B.; SHEN, J. Preparation of three-dimensional nano-magnetite/chitosan rod. *Mat. Lett.*, v. 60, p. 368-370, 2006.
- 2 KAMINSKI, M.D.; NUÑEZ, L.; VISSER, A.E. Evaluation of extractant-coated ferromagnetic microparticles for the recovery of hazardous metals from waste solution. *Sep. Sei. Technol.*, v. 34, n. 6-7, p. 1103-1120, 1999.
- 3 LANDFESTER, K.; RAMÍREZ, L. P. Encapsulated magnetite particles for biomedical application *J. Physics: Condens. Matter*, v. 15, p. 1345-1361, 2003.
- 4 NUÑEZ, L.; BUCHHOLZ, B.A.; VANDERGRIFT, G.F. Waste remediation with in situ magnetically assisted chemical separation. *Sep. Sei. Technol.*, v. 30, n. 7-9, p. 1455-1471, 1995.
- 5 NUÑEZ, L.; BUCHHOLZ, B.A.; VANDERGRIFT, G.F. Waste remediation with in situ magnetically assisted chemical separation. *Sep. Sei. Technol.*, v. 30, n. 7-9, p. 1455-1471, 1995.
- 6 ORTIZ N., *Estudo de utilização da magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução*. 2000. Tese (doutorado) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPEN, São Paulo, p. 42-56 e p. 97-105
- 7.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.
- 8 YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. *J. Alloys Compd.* v. 344, p.152-156. 2002.
- 9 YAMAURA, M.; CAMILO, R.L.; MOURA, E. Preparação de nanopartículas magnéticas silanizadas para utilização em técnicas de separação magnética. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE (INAC) / VI NATIONAL MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS (ENAC), 11-16 ago., 2002, Rio de Janeiro, Brasil. *Anais...*, 2002. CD-ROM, 4 p.